



Núria Ferré Huguet

ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

## 4- RESULTATS I DISCUSSIÓ

## 4- RESULTATS i DISCUSSIÓ



## 4.1- PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES

Per tal d'avaluar els possibles impactes de certs contaminants sobre el medi, és necessari estudiar les propietats físico-químiques de l'aigua fluvial i de consum. Poden afectar a la distribució dels contaminants a través dels diferents compartiments ambientals i permeten establir la presència de fonts de contaminació puntuals o difoses del sistema fluvial i la zona de ribera.

### 4.1.1- AIGUA FLUVIAL

A l'**Annex 1**, es presenten els resultats de totes les anàlisis físico-químiques realitzades durant les diferents campanyes de monitorització, a la conca catalana del riu Ebre (2005-2007). Al tram fluvial del riu Ebre es van realitzar dues campanyes de monitorització durant els mesos de març del 2005 i 2006 (segons les especificacions dels projectes "*Premis Estudis 2005*" de la Fundació Caixa Sabadell durant el 2005 i de la Fundación Mapfre al 2006). El total de mostres analitzades en cada període (n) va ser de 20. Al Priorat, l'estudi es va efectuar durant l'any 2006 al mes de gener, abril i octubre, mentre que al 2007, es va dur a terme al gener i l'abril, per tal de donar compliment als requisits del projecte amb el Consell Comarcal del Priorat i l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR). El total de mostres analitzades va ser de 45.

A la **Taula 17** s'exposen els valors mitjans de les propietats físico-químiques de l'aigua fluvial i la seva desviació estàndard (DE) de tots els trams del riu Ebre (1-4 i el 6), així com l'evolució temporal entre ambdues campanyes de monitorització. La temperatura en les aigües superficials fluvials va presentar un valor mitjà de  $13.13 \pm 3.28$  °C l'any 2005, mentre que va disminuir durant el 2006 significativament fins a 10.47°C (P<0.05), prop d'un 20% degut a la reducció de la temperatura ambient. Els valors de la temperatura de les aigües superficials van ser en tots els casos inferiors al màxim establert per assegurar la vida aquàtica i que és de 25 °C (CHE, 1998; Chandra Sekhar i col·ls., 2005).

La temperatura de l'aigua depèn de molts factors, entre ells l'època de la determinació, el cabal, l'hora del dia i la seva qualitat. Les dades de cabals extrems del Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca Hidrográfica del Ebro (SAIH Ebro), i que es mostren a la **Taula 18**, van denotar un augment del cabal del riu Ebre en les estacions de Flix i Tortosa entre el març del 2005 i 2006 (CHE, 2002). Es va observar també una disminució significativa del 6.7 % en els valors de pH de l'aigua fluvial superficial així



com també una disminució significativa en la concentració de nitrats, la duresa i els clorurs de l'aigua fluvial ( $P < 0.01$ , **Taula 17**). En general, per totes les propietats físico-químiques, es va notar una disminució dels seus valors, a excepció de les partícules en suspensió totals (PTS) i de la conductivitat, que van presentar un lleuger augment no significatiu

**Taula 17- Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre durant les campanyes del 2005 i 2006. Mitjana  $\pm$  DE. Evolució temporal entre el 2005 i el 2006 (%).**

		2005 (n=20)	2006 (n=20)	% 06-05	P
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	°C	17.18 $\pm$ 2.89	14.66 $\pm$ 2.17	-14.6	< 0.01
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	°C	13.13 $\pm$ 3.28	10.47 $\pm$ 1.45	-20.3	< 0.05
<b>pH</b>		8.52 $\pm$ 0.27	7.95 $\pm$ 0.21	-6.7	< 0.01
<b>Conductivitat</b>	$\mu$ S/cm	2240.2 $\pm$ 2415.3	2246.1 $\pm$ 1825.9	0.3	
<b>PTS</b>	mg/L	177.7 $\pm$ 785.5	184.5 $\pm$ 530.7	3.8	
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	mg O <sub>2</sub> /L	8.4 $\pm$ 1.2	7.7 $\pm$ 0.6	-8.4	
<b>Nitrats</b>	mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	16 $\pm$ 14	6 $\pm$ 11	-65.3	< 0.01
<b>Nitrits</b>	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	-33.3	
<b>Ortofosfats</b>	mg PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L	0.20 $\pm$ 0.11	0.17 $\pm$ 0.05	-12.2	
<b>P total</b>	mg P/L	0.08 $\pm$ 0.04	0.07 $\pm$ 0.03	-18.7	
<b>Amoni</b>	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	0.6 $\pm$ 0.2	0.6 $\pm$ 0.1	-4.9	
<b>Duresa</b>	mmol/L	254.5 $\pm$ 338.7	38.5 $\pm$ 2.8	-84.9	< 0.01
<b>Clorurs</b>	mg Cl <sup>-</sup> /L	86.08 $\pm$ 98.40	17.80 $\pm$ 2.07	-79.3	< 0.01
<b>TOC</b>	%	0.13 $\pm$ 0.04	0.12 $\pm$ 0.03	-11.1	

**Taula 18- Cabals obtinguts del SAIH Ebro, expressats en m<sup>3</sup>/s (CHE, 2002). Els dos primers corresponen als períodes de mostreig del present estudi, mentre que els altres són la mitjana mensual.**

	Flix	Tortosa
<b>Març 2005</b>	221.1	204.5
<b>Març 2006</b>	323.3	184.7
<b>Mitjana Març 2005</b>	319.8	301.3
<b>Mitjana Marc 2006</b>	366.4	156.3

Per trams de mostreig, el **Tram 1 (Taula 19)**, corresponent a la zona de l'embassament de Riba-Roja d'Ebre. Tal i com es pot observar en l'**Annex 1**, el pH de les aigües es va detectar proper a 8.0 per tots els punts de mostreig, amb una mitjana de 8.64



durant l'any el mes de març del 2005 (2005 a partir d'ara), i significativament inferior durant en les mostres recollides al març del 2006 ( $P < 0.05$ ). Es va produir un augment significatiu en la quantitat de partícules en suspensió de l'aigua fluvial superficial (PTS), passant de  $0.21 \pm 0.16$  a  $0.70 \pm 0.21$  mg/L durant el mes de març de l'any 2006 (2006 a partir d'ara).

L'evolució temporal en el **Tram 2** es presenta en la **Taula 20**. Comprèn els punts de la Presa de Flix i aigües avall, Ascó i Garcia, una zona amb una gran quantitat de meandres. Tots els punts presentaven valors de conductivitat superiors als  $700 \mu\text{S}/\text{cm}$ , que es poden relacionar amb les característiques hidrogeològiques de la zona (Clemente i col·ls., 2003; CHE, 2007). La Temperatura de l'aigua va ser significativament inferior durant l'any 2006, i només es va denotar un augment significatiu en les PTS durant l'any 2006 ( $P < 0.05$ ), probablement degut a un augment del cabal del riu durant l'any 2006.

**Taula 19- Tram 1. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre (mitjana  $\pm$  DE). Evolució temporal entre els mesos de març dels anys 2005 i 2006.**

<b>Tram 1</b>	<b>n=3</b>	<b>Març 2005</b>	<b>Març 2006</b>	<b>P</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	18.20 $\pm$ 0.96	13.21 $\pm$ 0.82	< 0.05
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	8.90 $\pm$ 0.87	8.34 $\pm$ 0.47	
<b>pH</b>		8.64 $\pm$ 0.05	8.05 $\pm$ 0.05	< 0.05
<b>Conductivitat</b>	<b><math>\mu\text{S}/\text{cm}</math></b>	807.3 $\pm$ 58.7	839.6 $\pm$ 12.5	
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	0.21 $\pm$ 0.16	0.70 $\pm$ 0.21	< 0.05
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	9.8 $\pm$ 1.9	8.2 $\pm$ 0.7	
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	25 $\pm$ 25	8 $\pm$ 14	
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.0 $\pm$ 0.1	0.0 $\pm$ 0.1	
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.16 $\pm$ 0.10	0.19 $\pm$ 0.06	
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.11 $\pm$ 0.06	0.06 $\pm$ 0.02	
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.5 $\pm$ 0.2	0.6 $\pm$ 0.1	
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	39.6 $\pm$ 5.4	36.5 $\pm$ 0.3	
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	18.27 $\pm$ 3.63	16.60 $\pm$ 0.99	
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.16 $\pm$ 0.06	0.12 $\pm$ 0.02	

*T<sup>a</sup>: temperatura; PTS: partícules totals en suspensió; O<sub>2</sub> dissolt: oxigen dissolt; P total: fósfor total; TOC: contingut de matèria orgànica total.*

En el **Tram 3 (Taula 21)**, en una zona eminentment agrícola i ramadera (**Figures 4 i 10** de la Introducció), la conductivitat va ser lleugerament superior a la detectada en els **Trams 2 i 3**, possiblement deguda a l'activitat antropogènica de la zona. Altres estudis realitzats en rius mediterranis per Rosas (2001), van correlacionar la presència de camps de conreu amb l'augment de la conductivitat, el pH, i la càrrega fertilitzant (nitrats, nitrits,



ortofosfats i TOC) (Rosas, 2001). Altres estudis similars realitzats en rius Europeus i Americans presentaven conclusions semblants (Shiller, 1997; Boluda i col·ls., 2002). Entre el 2005 i el 2006, es va observar una disminució significativa en el pH de les mostres, així com en la conductivitat i l'oxigen dissolt de l'aigua ( $P < 0.05$ ).

**Taula 20- Tram 2. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre (mitjana  $\pm$  DE). Evolució temporal entre els mesos de març dels anys 2005 i 2006.**

<b>Tram 2</b>	<b>n=3</b>	<b>Març 2005</b>	<b>Març 2006</b>	<b>P</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	15.87 $\pm$ 3.48	12.04 $\pm$ 0.63	< 0.05
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	10.48 $\pm$ 0.89	9.18 $\pm$ 0.36	< 0.05
<b>pH</b>		8.56 $\pm$ 0.17	8.08 $\pm$ 0.19	< 0.05
<b>Conductivitat</b>	<b><math>\mu</math>S/cm</b>	921.0 $\pm$ 57.4	895.5 $\pm$ 51.9	
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	1.08 $\pm$ 0.33	2.23 $\pm$ 0.46	< 0.05
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	7.6 $\pm$ 1.4	7.6 $\pm$ 0.4	
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	25 $\pm$ 0	8 $\pm$ 14	
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.1 $\pm$ 0.1	0.0 $\pm$ 0.1	
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.15 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.06	
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.05 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.07	
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.6 $\pm$ 0.2	0.4 $\pm$ 0.2	
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	39.9 $\pm$ 2.8	42.9 $\pm$ 2.5	
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	18.20 $\pm$ 1.12	19.87 $\pm$ 2.33	
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.10 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.07	

*T<sup>a</sup>: temperatura; PTS: partícules totals en suspensió; O<sub>2</sub> dissolt: oxigen dissolt; P total: fòsfor total; TOC: contingut de matèria orgànica total.*

En el **Tram 4**, que comprèn els nuclis de població més grans de la conca (Tortosa, Amposta i Deltebre) així com els principals camps de conreude cítrics, es va detectar un augment significatiu en la conductivitat de l'aigua, degut principalment a l'efecte de la falca salina a la població de Deltebre. Quan el cabal del riu no és suficientment alt, el mar és capaç de penetrar aigües endins pel riu (CHE, 1998). El cabal del riu durant el mes de març del 2005 a l'estació d'aforament de Tortosa va ser de 204.5 m<sup>3</sup>/s, mentre que un any després, es va reduir fins a 156.3 m<sup>3</sup>/s (**Taula 18**). La mitjana de la conductivitat durant el 2005, va ser de 931.00  $\mu$ S/cm, augmentant significativament fins a 2361.92  $\mu$ S/cm durant l'any 2006 ( $P < 0.05$ ). El pH i la concentració de nitrats en aigua van disminuir significativament durant l'any 2006 ( $P < 0.05$ ). L'evolució temporal en el **Tram 4** es presenta en la **Taula 22**.



**Taula 21- Tram 3. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre (mitjana ± DE). Evolució temporal entre els mesos de març dels anys 2005 i 2006**

<b>Tram 3</b>	<b>n=3</b>	<b>Març 2005</b>	<b>Març 2006</b>	<b>P</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	14.77 ± 1.35	13.49 ± 1.81	
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	11.83 ± 0.58	10.25 ± 0.65	
<b>pH</b>		8.69 ± 0.87	8.20 ± 0.12	< 0.05
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	972.3 ± 1.9	871.6 ± 16.5	< 0.05
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	3.09 ± 0.15	2.73 ± 0.06	
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	9.0 ± 0.39	8.1 ± 0.4	< 0.05
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	15 ± 0.02	8 ± 14	
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.0 ± 0.05	0.0 ± 0.0	
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.06	
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.02	
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.6 ± 34.33	0.6 ± 0.1	
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	37.0 ± 1.58	36.5 ± 0.3	
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	19.16 ± 0.8	16.60 ± 0.99	
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.11 ± 0.08	0.12 ± 0.02	

*T<sup>a</sup>*: temperatura; *PTS*: partícules totals en suspensió; *O<sub>2</sub> dissolt*: oxigen dissolt; *P total*: fósfor total; *TOC*: contingut de matèria orgànica total.

Pel **Tram 5**, corresponent als afluents de l'Ebre, el Siurana, el Montsant i el Cortiella, en general, les propietats físico-químiques van ser similars a les detectades en el **Tram 2**, a excepció de la conductivitat, que va presentar valors per sota dels 550 µS/cm. Es va notar una clara disminució en el pH de l'aigua, dels valors mitjans durant el gener del 2006 de 8.18, fins a 6.36 durant el mes d'abril del 2007 (**Taula 23**). A la comarca del Priorat es va produir durant l'any 2006 i el primer trimestre del 2007, una llarga sequera, i una disminució dràstica dels cabals dels rius. El riu Montsant i el Cortiella van presentar un cabal inexistent durant l'agost del 2006, i posteriorment durant l'abril el 2007. Aquest fet no va permetre prendre mostres en 5 dels punts de mostreig durant la campanya del 2007. L'oxigen dissolt va presentar un comportament similar al pH. En conques fluvials, la disminució del valor del pH i de l'oxigen dissolt s'ha relacionat amb zones amb alts nivells de contaminació, ja sigui natural o antropogènica (Audry i col·ls., 2004; Atauri Mezquida i col·ls., 2005). Els valors de la legislació estableixen per aigües destinades al consum humà valors guia de clorurs en aigua de 25 mg/L i valors màxims de 250 mg/L (BOE, 2003). La concentració de clorurs per a totes les campanyes de monitorització, presentava valors molt inferiors als establerts per la legislació, tot i que una disminució en l'oxigen dissolt de l'aigua, i la presència de clorurs, solen relacionar-se també amb una contaminació d'aigües residuals urbanes (Rosas, 2001).



**Taula 22- Tram 4. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre (mitjana ± DE). Evolució temporal entre els mesos de març dels anys 2005 i 2006.**

<b>Tram 4</b>	<b>n=4</b>	<b>Març 2005</b>	<b>Març 2006</b>	<b>P</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	20.80 ± 3.54	17.09 ± 1.58	
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	14.65 ± 0.64	11.18 ± 0.30	
<b>pH</b>		8.88 ± 0.11	8.00 ± 0.01	< 0.05
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	931.0 ± 9.9	2361.9 ± 22.8	< 0.05
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	2.45 ± 0.05	3.59 ± 0.34	
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	8.7 ± 0.2	7.8 ± 0.4	
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	25 ± 0	0 ± 0	< 0.05
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.22 ± 0.05	0.16 ± 0.03	
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01	
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.6 ± 0.0	0.5 ± 0.1	
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	36.2 ± 1.9	38.7 ± 3.5	
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	16.41 ± 0.80	16.63 ± 1.62	
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.01	

*T<sup>a</sup>*: temperatura; *PTS*: partícules totals en suspensió; *O<sub>2</sub> dissolt*: oxigen dissolt; *P total*: fósfor total; *TOC*: contingut de matèria orgànica total.

A la **Taula 24** es presenta l'evolució temporal dels paràmetres físico-químics en l'aigua fluvial dels rius prioratins, entre les campanyes successives, així com entre els diferents anys estudiats. S'observa que el 21.0% de disminució del pH detectada és significativa quan es comparen els seus valors des de l'abril del 2006 fins al 2007 ( $P < 0.05$ ). La concentració de clorurs en l'aigua fluvial, va disminuir en un 65.4% des de l'octubre al gener del 2007, degut a un augment del cabal dels rius.

El **Tram 6** del Delta de l'Ebre (**Taula 25**), inclou les dues principals badies, així com els canals i els camps de conreu d'arròs del Delta. Degut a la presència de l'aigua marina, i del clar efecte de la falca salina en les zones fluvials (punts 26, 28, 29 i 30 de l'**Annex 1**), la conductivitat dels punts fluvials augmenta fins a valors considerats com aigua marina, amb més de 1500 µS/cm, i una concentració de clorurs en aigua superior a 1000 mg/L. Altres estudis realitzats en deltes de la zona mediterrània, com és el cas de l'Albufera valenciana, han mostrat comportaments de salinització de les aigües fluvials similars (Boluda i col·ls., 2002). De nou, el pH i la duresa de l'aigua, van disminuir significativament durant l'any 2006 ( $P < 0.05$ ).

**Taula 23- Tram 5. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial als rius Siurana, Montsant i Cortiella (mitjana ± DE).**

		<b>Gener 2006 (n=10)</b>	<b>Abril 2006 (n=10)</b>	<b>Octubre 2006 (n=10)</b>	<b>Gener 2007 (n=10)</b>	<b>Abril 2007 (n=5)</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	16.81 ± 5.63	14.28 ± 8.91	20.35 ± 3.70	13.36 ± 2.22	17.33 ± 3.11
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	15.96 ± 6.00	14.43 ± 4.47	13.72 ± 2.05	8.25 ± 0.82	14.07 ± 2.74
<b>pH</b>		8.18 ± 0.15	8.05 ± 0.20	7.31 ± 0.14	6.92 ± 0.14	6.36 ± 0.15
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	520.2 ± 86.1	455.6 ± 120.7	439.6 ± 93.7	424.8 ± 92.3	380.4 ± 116.4
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	2.54 ± 1.52	2.28 ± 1.18	2.17 ± 0.59	1.63 ± 0.30	1.64 ± 0.31
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	9.4 ± 0.4	9.4 ± 0.3	8.5 ± 0.3	8.0 ± 0.3	7.3 ± 0.2
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	8 ± 4	10 ± 0	9 ± 3	9 ± 3	8 ± 4
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.25 ± 0.10	0.23 ± 0.05	0.21 ± 0.05	0.27 ± 0.09	0.21 ± 0.05
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.08 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.09 ± 0.03	0.07 ± 0.02
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.1
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	249.0 ± 81.7	220.0 ± 63.2	244.0 ± 90.3	250.0 ± 0.0	244.0 ± 95.8
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	137.2 ± 280.6	94.5 ± 154.9	136.3 ± 68.5	46.7 ± 51.9	155.2 ± 76.5
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.02

*T<sup>a</sup>: temperatura; PTS: partícules totals en suspensió; O<sub>2</sub> dissolt: oxigen dissolt; P total: fósfor total; TOC: contingut de matèria orgànica total.*



Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 24- Tram 5. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial als rius Siurana, Montsant i cortiella. Evolució temporal**

	<b>Gener 06- Abril 06</b>	<b>Abril 06- Octubre 06</b>	<b>Octubre 06- Gener 07</b>	<b>Gener 07- Abril 07</b>	<b>Gener 06- Gener 07</b>	<b>Abril 06 –Abril 07</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	-15.1	42.5	-34.3 **	29.7	-20.5	21.4
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	-9.6	-4.9	-39.9 **	70.6 *	-48.3 *	-2.5
<b>pH</b>	-1.6	-9.2 **	-5.3**	-8.2 *	-15.3 *	-21.0 *
<b>Conductivitat</b>	-12.4	-3.5	-3.4	-10.5	-18.3	-16.5
<b>PTS</b>	-10.2	-4.8	-25.1	0.5	-36.0	-28.3
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	0.7	-10.2	-4.9	-9.4 *	-14.0 *	-22.7 *
<b>Nitrats</b>	25.0	-10.0	0.0	-11.1	12.5	-20.0
<b>Nitrits</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Ortofosfats</b>	-18.8	3.4	27.6	-20.1	7.2	5.4
<b>P total</b>	-19.1	3.1	28.1	-20.2	6.8	5.3
<b>Amoni</b>	-20.3	10.9	9.8	-6.0	-2.9	14.5
<b>Duresa</b>	-11.6	10.9	2.5	-2.4	0.4	10.9
<b>Clorurs</b>	-31.1	44.2	-65.7 *	231.9	-65.9	64.2
<b>TOC</b>	-11.4	1.7	15.5	-12.4	4.1	2.9

\*  $P < 0.05$ ; \*\*  $P < 0.01$ ; T<sup>a</sup>: temperatura; PTS: partícules totals en suspensió; O<sub>2</sub> dissolt: oxigen dissolt; P total: fósfor total; TOC: contingut de matèria orgànica total.



**Taula 25- Tram 6. Propietats físico-químiques de l'aigua fluvial al riu Ebre (mitjana ± DE). Evolució temporal entre els mesos de març dels anys 2005 i 2006.**

<b>Tram 6</b>	<b>(n=6)</b>	<b>Març 2005</b>	<b>Març 2006</b>	<b>P</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	<b>°C</b>	17.52 ± 2.46	16.38 ± 1.26	
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	15.92 ± 1.82	11.70 ± 0.48	< 0.01
<b>pH</b>		8.28 ± 0.32	7.73 ± 0.05	< 0.01
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	4421.3 ± 2695.5	3697.85 ± 1732.0	
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	3.11 ± 1.87	1.76 ± 1.49	
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	7.6 ± 0.5	7.2 ± 0.5	
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	8 ± 13	0 ± 0	
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.23 ± 0.14	0.19 ± 0.04	
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.08 ± 0.04	0.06 ± 0.01	
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.1	
<b>Duresa</b>	<b>mmol/L</b>	517.3 ± 362.2	38.6 ± 2.3	< 0.01
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	139.6 ± 95.8	188.4 ± 12.4	
<b>TOC</b>	<b>%</b>	0.14 ± 0.04	0.12 ± 0.01	

*T<sup>a</sup>*: temperatura; *PTS*: partícules totals en suspensió; *O<sub>2</sub> dissolt*: oxigen dissolt; *P total*: fósfor total; *TOC*: contingut de matèria orgànica total.

En general doncs, per tots els trams de mostreig de la conca catalana del riu Ebre, el pH de l'aigua fluvial es va trobar en la zona bàsica, amb un valor proper al 8. Una aigua amb un pH menor que 6 és fortament corrosiva pels metalls, i pot provocar reaccions de dissolució de les sals presents en les roques. El valor del pH de les aigües superficials es troba influenciat per causes naturals com poden ser l'àcid carbònic dissolt, el substrat litogènic o la geomorfologia de la conca. Es pot utilitzar la mesura del pH com a índex de pol·lució antropogènica de l'aigua. L'abocament de determinades indústries o d'explotacions ramaderes el pot fer disminuir. En conques fluvials, però la disminució del valor del pH s'ha relacionat també amb zones on el nivell de contaminació és alt. Els límits permissibles establerts es situen en un rang de 5.5 fins a 9 a una temperatura de l'aigua de 20 °C (CHE, 2005). Tal i com es pot observar en l'Annex 1, el pH de les aigües es troba dins del rang establert per la CHE. Els pH inferiors a 8 corresponen al **Tram 2**, amb una mitjana de 7.47 durant l'any 2005, i de 7.57 durant l'any 2006. Cal destacar que valors àcids de pH inferiors a 7, podrien indicar la presència de productes oxidants de compostos metàl·lics, cosa que podria provocar l'alliberament dels metalls retinguts en els sediments i la matèria en suspensió. Degut a que els valors del pH són alcalins, cal suposar que aquest intercanvi de metalls entre els diferents compartiments estudiats es produirà en menor mesura. A la **Taula**



**28**, es mostren els estudis de correlació entre les propietats físico-químiques. Entre el pH i el cabal en sòls superficials, es manifesta una correlació experimental positiva. Per tant, l'augment del cabal del riu, així com l'oxigen dissolt, i la disminució de la conductivitat serien factors important per tal de determinar el pH de les mostres d'aigua superficial fluvial.

Si s'avaluen els dominis hidrogeològics de la conca del riu Ebre, es pot veure que existeixen àrees geològicament homogènies i amb un comportament hidrogeològic que és independent de les zones properes (**Figures 7 i 8** de la Introducció). A la conca es poden apreciar diferents orígens litogènics, que podrien explicar les discrepàncies que existeixen entre els valors de la conductivitat de l'aigua. Litològicament, la zona d'estudi es dominada pels sediments terciaris: conglomerats oligocens i miocens (composats per grans de grava de més de 2 mil·límetres). Els extrems de la conca, hi ha materials progressivament més fins, com arenisques, margues (roques sedimentàries composades per una barreja de carbonats i sediment fins llims i argiles). El centre de la conca el componen les roques evaporítiques: guixos, sals i roques calcàries calisses, composts principalment per sulfat càlcic hidratat i carbonats. Tant la duresa de l'aigua, com la seva conductivitat són factors relacionats amb les característiques hidrogeològiques descrites de la conca. L'aigua de la conca, en tots els seus trams fluvials, va classificar-se com a aigua dura o molt dura segons la Directiva 2000/60/CE (DOCE, 2000).

Des de l'embassament de Riba-Roja, fins a la zona de Tortosa, els valors de la conductivitat van presentar durant el 2005, una mitjana de 905  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en un rang de 744 a 1018  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Durant el 2006, els valors van disminuir fins a 868  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (885-927  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Es pot veure clarament que el valor de la conductivitat és major a la zona de Mora d'Ebre (**A7, Annex 1**), on la concentració de sals és superior que a la resta del punts de mostreig. Cal considerar en aquest punt la possible influència de l'abocament de les aigües residuals de la depuradora del municipi. Tots els valors a excepció de l'embassament de Riba-Roja, presentaven conductivitats superiors als 850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que es poden relacionar amb les característiques hidrogeològiques de la zona. La conductivitat dels punts de mostreig a la zona del Delta de l'Ebre van presentar una mitja de 5837,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en un rang de 2520 a 8775  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Aquests són els valors normals en les zones marines i de badies. Accentuar els **punts 29 i 30**, que corresponen a la desembocadura del riu Ebre, en els quals els valors de conductivitat van ser molt superiors per efecte de la falca salina. La quantitat de guixos i de sals marines sedimentades que provenen de penetracions al Delta de les aigües marines,



poden augmentar també els nivells de conductivitat en les zones del Delta (**Tram 6**) (CHE, 1998; Torrecilla i col·ls., 2005).

Les partícules en suspensió totals (PTS) per cap dels trams de mostreig van superar els 25 mg/L. L'augment del cabal del riu suposava un augment significatiu de les PTS en aigua fluvial, degut a la correlació detectada ( $P < 0.01$ ; **Taula 26**). L'oxigen dissolt ( $O_2$  dissolt) va superar el valor de 8 mg  $O_2$ /L, que indicava una sobresaturació d'oxigen a les aigües fluvials. Les aigües superficials no contaminades solen estar ben oxigenades, i fins hi tot sobresaturades d'oxigen dissolt amb valors superiors a 8 mg d' $O_2$ /L. Aquest paràmetre depèn de la temperatura de l'aigua segons Rosas (2001), tot i que no s'ha detectat una correlació positiva entre ells. 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 (Chapman i col·ls., 1998; US EPA, 1998).

Les concentracions de nitrats en les aigües superficials no van superar els valors màxims admissibles establerts segons la legislació per l'aigua destinada a consum humà (BOE, 2003). L'agricultura intensiva de la zona i la ramaderia no són doncs una font important de nitrats al riu Ebre, tot i el seu baix cabal. Remarcant que durant el 2005, a la zona de la presa de Riba-Roja, els valors de nitrats es van detectar a la concentració líndar de 50 mg/L, però sense supera-la. Per tant, tots els punts complirien els criteris de qualitat establerts per les aigües superficials destinades al consum humà. Les concentracions de nitrits per tots els punts de mostreig van ser pràcticament zero. En general, la seva concentració en les aigües superficials és molt baixa, però es poden donar contaminacions puntuals degudes principalment a abocaments de les indústries, o bé a l'agricultura i ramaderia (Shiller, 1997; Torrecilla i col·ls., 2005). Les concentracions d'**amoni**, van superar la mitjana dels 0.5 mg/L, i per tant, l'aigua de l'Ebre en el **Tram 1**, i molt especialment al Pantà de Flix (Club Nàutic, punt 3 de l'Annex 1). Segons el RD 140/2003, no podria ser destinada l'aigua del Pantà de Flix per al consum humà sense pretractaments previs (BOE, 2003). En el cas de que es produís un augment del cabal del riu, s'esperaria una reducció de les concentracions d'amoni, ja que s'ha detectat una correlació experimental positiva entre ambdós paràmetres (**Taula 26**).

Els valors guia de fòsfats en aigua, en  $\mu\text{g/L}$ , segons la legislació (DOCE, 1980) estableixen que els nivells de fòsfats no han de ser superiors als 400  $\mu\text{g/L}$ , i que les concentracions no poden superar el valor líndar de 5000  $\mu\text{g/L}$ . Els resultats de l'**Annex 1**,



van reflectir que totes les concentracions de fosfats en aigua fluvial es trobaven per sota de la concentració guia amb nivell mitjà de les mostres de  $227 \pm 54 \mu\text{g/L}$ , i que en cap cas van superar els valors llindar. A la **Taula 26** es representa una correlació experimental negativa entre el cabal del riu i els fosfats. S'esperaria una reducció de les concentracions de fosfats en augmentar el cabal del riu. Els estudis publicats per la CHE de la Conca catalana del riu Ebre, i que s'han resumit en les **Taules 27** (Flix), **28** (Xerta) i **18** (Cabals a Flix i Tortosa) evidencien també que en augmentar el cabal del riu, es produeix una disminució, per dilució de la concentració de fosfats (CHE, 2002; 2005b; 2007).

**Taula 26- Matriu de correlació de Pearson entre les propietats físico-químiques de l'aigua fluvial.**

	Ta	Tag	pH	EC	PTS	O2	NO3	NO2	PO4	P	NH4	Ca	Cl	TOC	Q
<b>Ta</b>															
<b>Tag</b>	0.48														
<b>pH</b>	0.38	0.14													
<b>EC</b>	0.31	0.59	-0.36												
<b>PTS</b>	-0.02	0.53	-0.07	0.27											
<b>O2</b>	0.02	-0.28	0.48	-0.40	-0.22										
<b>NO3</b>	0.12	-0.20	0.51	-0.41	-0.23	0.18									
<b>NO2</b>	0.10	-0.16	0.31	-0.29	-0.08	0.16	0.18								
<b>PO4</b>	0.07	0.43	0.06	0.42	0.36	-0.04	-0.15	-0.07							
<b>P</b>	-0.05	0.15	0.19	0.10	0.02	0.15	0.03	0.05	0.19						
<b>NH4</b>	0.21	0.12	0.01	0.08	-0.18	0.00	0.06	-0.27	-0.13	-0.42					
<b>Ca</b>	0.23	0.75	0.00	0.65	0.29	-0.16	-0.36	-0.22	0.52	0.26	0.05				
<b>Cl</b>	0.08	0.51	0.05	0.38	-0.05	0.01	-0.05	-0.24	0.04	0.30	0.23	0.60			
<b>TOC</b>	-0.06	0.15	0.19	0.09	0.02	0.14	0.04	0.05	0.15	1.00	-0.41	0.25	0.33		
<b>Q</b>	0.11	0.59	0.53	0.23	0.36	0.12	-0.02	-0.27	-0.08	-0.42	-0.37	-0.07	-0.33	0.16	

Ta: T<sup>a</sup> ambient; Tag: T<sup>a</sup> aigua, pH; EC: Conductivitat; PTS: partícules en suspensió, O2: oxigen dissolt; NO3: Nitrats; NO2: Nitrits; PO4: Ortofosfats; P: fósfor total ; NH4: Amoni; Ca: Duresa; Cl: Clorurs; TOC: contingut de matèria orgànica; Q: cabal de l'aigua. Verd: correlació positiva, vermell: correlació negativa, Fons groc nivell de significància inferior a 0.01, color carbassa, nivell de significació inferior a 0.05

Actualment, no existeix un valor legislat pel contingut de compostos orgànics totals en aigua fluvial (TOC). En general per tots els punts de mostreig, la mitjana de les concentracions va ser de  $0.12 \pm 0.03 \text{ mg/L}$ , presentant un valor màxim de  $0.23 \text{ mg/L}$ , a l'Embassament de Siurana durant el mes de gener del 2006 i un valor mínim de  $0.08 \text{ mg/L}$  al Port del Fangar al Delta de l'Ebre durant el 2005. A les **Taules 27** i **28** es pot observar com els valors obtinguts per la CHE, al segment central del riu, van ser clarament més alts als



obtinguts en el present estudi pel **Tram 2 i 3 (Taules 20 i 21, respectivament)** per la duresa de l'aigua, els clorurs i la TOC.

**Taula 27- Propietats físico-químiques mitjanes a l'estació d'aforament de Flix pel període febrer - abril del 2005 i 2006 (CHE, 2005b; 2007).**

		<b>Flix 2005</b>	<b>Flix 2006</b>
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	16.18 ± 4.97	16.43 ± 4.62
<b>pH</b>		7.47 ± 0.51	7.57 ± 1.17
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	1096.89 ± 218.23	1138.46 ± 239.69
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	7.08 ± 0.29	11.37 ± 2.09
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	9.47 ± 2.39	8.22 ± 2.14
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	16.1 ± 0.02	2.15 ± 1.9
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.14 ± 0.01	0.12 ± 0.02
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.22 ± 0.05	0.10 ± 0.05
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.16 ± 0.01	0.15 ± 0.04
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01
<b>Duresa °F</b>	<b>mmol/L</b>	43.73 ± 5.13	43.58 ± 4.48
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	121.5 ± 1.26	134.01 ± 1.20
<b>TOC</b>	<b>%</b>	2.5 ± 0.3	2.7 ± 0.8

*T<sup>a</sup>*: temperatura; *PTS*: partícules totals en suspensió; *O<sub>2</sub> dissolt*: oxigen dissolt; *P total*: fósfor total; *TOC*: contingut de matèria orgànica total.

**Taula 28- Propietats físico-químiques mitjanes a l'estació d'aforament de Xerta pel període febrer - abril del 2005 i 2006 (CHE, 2005b; 2007).**

		<b>Xerta 2005</b>	<b>Xerta 2006</b>
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	<b>°C</b>	16.74 ± 5.58	17.29 ± 5.58
<b>pH</b>		8.03 ± 5.58	8.43 ± 1.78
<b>Conductivitat</b>	<b>µS/cm</b>	1156.07 ± 211.87	1741.47 ± 278.96
<b>PTS</b>	<b>mg/L</b>	7.7 ± 1.92	15.37 ± 2.89
<b>Nitrats</b>	<b>mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L</b>	17.1 ± 7.15	18.57 ± 1.85
<b>O<sub>2</sub> dissolt</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>	9.47 ± 2.39	8.22 ± 2.14
<b>Nitrits</b>	<b>mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L</b>	0.14 ± 0.02	0.12 ± 0.02
<b>Ortofosfats</b>	<b>mg PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	0.22 ± 0.05	0.10 ± 0.05
<b>P total</b>	<b>mg P/L</b>	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.02
<b>Amoni</b>	<b>mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01
<b>Duresa °F</b>	<b>mmol/L</b>	32.64 ± 3.433	38.88 ± 5.58
<b>Clorurs</b>	<b>mg Cl<sup>-</sup>/L</b>	121.54 ± 1.58	122.71 ± 1.44
<b>TOC</b>	<b>%</b>	3.00 ± 0.8	2.85 ± 0.99

*T<sup>a</sup>*: temperatura; *PTS*: partícules totals en suspensió; *O<sub>2</sub> dissolt*: oxigen dissolt; *P total*: fósfor total; *TOC*: contingut de matèria orgànica total.



#### 4.1.2- AIGUA DE CONSUM

A l'Annex 1, Taula A1.5 es mostren els resultats dels paràmetres estudiats per l'aigua de consum durant el mes de març i agost del 2006, segons els requisits de l'estudi finançat per la Fundación Mapfre. Es van prendre un total de 10 mostres en les poblacions de ribera del riu Ebre en ambdós períodes de mostreig. Els valors obtinguts es van comparar amb el RD 140/2003 per aigües destinades a consum humà. La mesura del pH es va detectar dins del rang establert per la legislació d'entre 6.5 a 9.5 unitats de pH (**Taula 29**). L'aigua de Riba-Roja d'Ebre, durant el mes de març del 2006, va ser la que va presentar un valor més baix, amb 6.88 unitats de pH, mentre que a Tortosa i Deltebre, durant l'agost del 2006, els resultats de la mesura de pH van ser de 7.60.

La conductivitat de l'aigua només va superar els valors establerts per la legislació a Flix durant el mes de març del 2006, amb un valor de 2596.67  $\mu\text{S/cm}$ . Caldria utilitzar tècniques d'osmosi inversa per eliminar l'excés de sals de l'aigua, per tal de destinar-la al consum humà (APHA-AWWA-WPCF, 1989; BOE, 2003). En canvi, a Garcia, durant el mateix període de mostreig, la conductivitat va ser gairebé 5 vegades inferior a la de Flix, amb un valor de 467.50  $\mu\text{S/cm}$ . La resta dels punts de mostreig van presentar valors inferiors al líndar establert en el RD 140/2003 (BOE, 2003). La concentració permesa de clorurs en aigua va ser duplicada en moltes poblacions de la conca. Caldria haver determinat també el clor combinat residual i el clor lliure residual de les mostres d'aigua de consum, ja que de vegades, i en funció de la temperatura de l'aigua, les formes químiques del clor poden intercanviar-se (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Segons el RD 140/2003, les mostres no serien aptes per al consum humà, i caldria utilitzar tècniques d'osmosi inversa per eliminar els clorurs de l'aigua, tot i que a concentracions de 500 mg/L no es consideren com a agressives per la població (BOE, 2003).

**Taula 29- Propietats físico-químiques de l'aigua de consum (mitjana  $\pm$  DE), i valors legistats establerts en el RD 140/2003 (BOE, 2003).**

	Març 2006 (n=10)	Agost 2006 (n=10)	RD 140/2003
<b>pH</b>	7.21 $\pm$ 0.17	7.45 $\pm$ 0.19	(6.5 – 9.5)
<b>Conductivitat <math>\mu\text{S/cm}</math></b>	1144.1 $\pm$ 592.3	1129.4 $\pm$ 332.3	2500
<b>Duresa <math>\text{mmol/L}</math></b>	310.0 $\pm$ 250.0	310.0 $\pm$ 63.2	-
<b>Clorurs <math>\text{mg Cl/L}</math></b>	250.0 $\pm$ 204.1	250.0 $\pm$ 204.1	250



## 4.2 – METALLS I METAL·LOIDES

### 4.2.1- AIGUA FLUVIAL

Els metalls, metalls pesants i metal·loides, metalls a partir d'ara, en general es detecten a concentracions baixes de forma natural en els rius i de forma variable durant el seu curs (Chandra Sekhar i col·ls., 2005; Holemann i col·ls., 2005). La naturalesa de les concentracions de metalls acostuma a venir donada pels seus afluents, i per les diferents fonts naturals i antropogèniques que poden contaminar les aigües del riu (Gallo i col·ls., 2006). Les concentracions de metalls en aigua fluvial es presenten en l'**Annex 2**, i els períodes i les mostres coincideixen amb les descrites en les propietats físico-químiques. A les **Taules A2.1 i A2.2** es mostren les concentracions en el Tram fluvial del riu Ebre durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006 respectivament. Pel **Tram 5**, a la Comarca del Priorat, i pels rius Siurana, Montsant i Cortiella, els resultats dels metalls en aigua fluvial s'exposen a les **Taules A2.3 i la A2.4**. Els períodes de mostreig van ser gener i abril del 2006 per la primera taula, i octubre del 2006 i gener i abril del 2007 per la **Taula A2.4**. Tots els metalls per sota del límit de detecció es mostren com a No Detectats (ND), en totes les taules i per totes les matrius.

Amb la finalitat de correlacionar els nivells dels diferents metalls en mostres d'aigua fluvial superficial amb potencials fonts emissores d'aquests compostos, s'ha realitzat una Anàlisi de Components Principals (ACP). L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria el 83.93% de la variança total. El primer component principal (1), que explica el 46.65% de la variança, està forta i positivament correlacionat amb el Co, Cu, Sb, Se, Sn i V (**Taula 30**). Per altra banda, el segon component principal, que explica un 38.24 % de la variança, es troba altament correlacionat amb el Be i el Tl. Finalment, el tercer component (explica el 5.13% de la variança restant) està fortament correlacionat amb el Fe i el Mn.

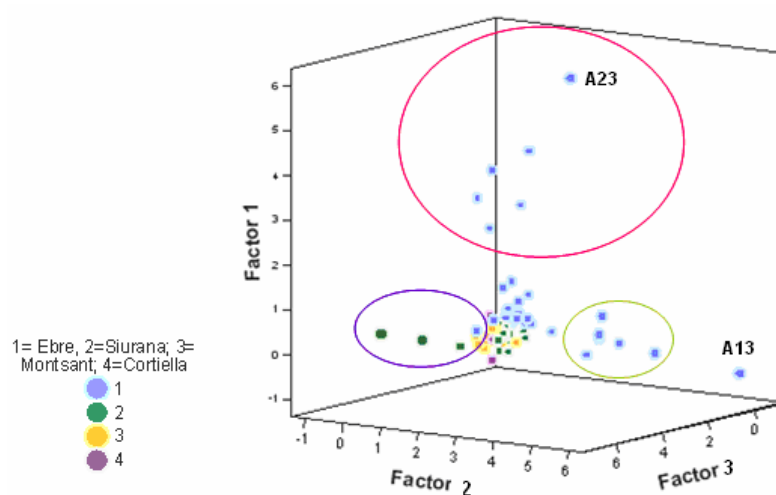
La **Figura 28** representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant que es du a terme amb totes les mostres recollides. La majoria presenten un comportament similar, formant una mateixa agrupació. En el centre de la figura, però es poden observar clarament tres grups que es diferencien del clúster inicial. En color rosa, s'han encerclat les mostres corresponents al tram fluvial del Delta de l'Ebre. Les mostres d'aigua fluvial dels **Trams 1 i 2**, tant per les campanyes 2005 com 2006 s'han encerclat en verd, degut a que la seva



composició metàl·lica és similar, mentre que en color violaci, s'han destacat les mostres de l'Embassament de Siurana durant l'octubre de 2006, i el gener i l'abril del 2007.

**Taula 30- Matriu de components correlacionats amb els metalls per totes les mostres d'aigua fluvial de la conca catalana del riu Ebre.**

	1	2	3
Al	0.519	0.154	0.452
As	-0.066	.405	0.500
Ba	-0.329	-.264	0.642
Be	-0.024	0.977	0.009
Cd	-0.134	0.484	-0.101
Co	0.859	-0.244	0.161
Cr	0.265	.0116	-0.037
Cu	0.917	-0.077	-0.071
Fe	-0.103	-0.205	0.887
Hg	0.686	0.133	-0.059
Mn	0.095	0.179	0.890
Mo	0.441	0.552	-0.089
Ni	0.082	-0.148	-0.109
Pb	0.368	0.055	0.119
Sb	0.849	-0.026	-0.038
Se	0.860	0.185	-0.077
Sn	0.699	0.621	-0.082
Tl	-0.019	0.967	-0.001
V	0.942	-.073	-0.091
Zn	0.572	0.164	-0.036

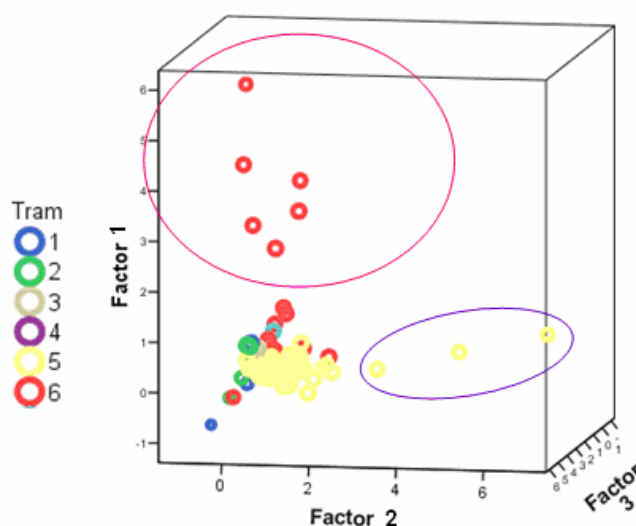


**Figura 28- APC on els punts de mostreig es diferencien segons els rius estudiats.**



Les mostres A23, tant per la campanya del 2005 com 2006, van presentar diferències amb la resta, degudes principalment a que es va prendre la mostra en els canals de regadiu de camps d'arròs, prop de la zona de la Tancada. Diferències similars van ser detectades per altres investigadors en comparar camps regats per inundació amb altres tipus de camps de cultiu (Gimeno-García i col·ls., 1999; Boluda i col·ls., 2002; Al Rmalli i col·ls., 2005). La mostra A13, situada a Torroja del Priorat, per totes les campanyes de monitorització es va allunyar dels altres grups. En conseqüència, aquest punt podria presentar algun tipus de contaminació diferent a la resta, deguda probablement a les característiques edàfiques del sòl de la conca, ric en pissarres (esquist) i granit (**Taula 2**). Per la situació dels punts A13 dins de l'espai tridimensional del APC (**Figura 28**), caldria esperar concentracions de metalls correlacionats i amb valors propers a 1 pel factor 3, com són el Fe, el Mn i el Ba.

Si es vol representar el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant per trams de mostreig, els resultats obtinguts són similars als de la **Figura 28**. La **Figura 29** ha variat el seu angle de rotació respecte a la figura anterior, per tal d'observar millor les agrupacions existents. Segons els trams de mostreig, el comportament metàl·lic de les aigües fluvials és similar, tant per les diferents campanyes de monitorització, com per els trams analitzats. De nou en color rosa, s'han encerclat les mostres corresponents al tram fluvial del Delta de l'Ebre, mentre que en color violaci, s'han destacat les mostres de l'embassament de Siurana durant l'octubre 2006, i el gener del 2007.



**Figura 29-** APC on els punts de mostreig es diferencien segons els trams.



Les diferències entre els trams a la **Figura 29** podrien ser degudes a la mobilització dels metalls des dels sediments de l'embassament sota certes condicions, com són les variacions del pH o el contingut de matèria orgànica de les aigües fluvials, comentats anteriorment (Samecka-Cymerman i col·ls., 2005; Rodriguez Martin i col·ls., 2006). L'origen hidrogeològic de la conca influeix també en la presència dels metalls, ja que les aigües tenen la capacitat de dissoldre part de les roques en les que es troben en contacte i variar la composició química de les aigües dels rius (Miller i col·ls., 2004; Gallo i col·ls., 2006).

La **Taula 31** recull la mitjana de les concentracions de metalls, la desviació estàndard (DE) i l'evolució temporal de les concentracions en el tram fluvial del riu Ebre durant els anys 2005 i 2006. En general, es va observar una disminució en les concentracions de gairebé tots els metalls, que va ser significativa per l'As, el Fe i el Mo ( $P < 0.001$ ); pel Cr ( $P < 0.01$ ) i finalment pel Cd i Tl ( $P < 0.05$ ). Només es va observar lleuger augment en les concentracions de Cu, Hg, Pb, Sb que va ser significatiu pel V ( $P < 0.01$ ).

**Taula 31- Mitjana  $\pm$  Desviació estàndard de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressats en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal al riu Ebre.**

	Març 2005	Març 2006	P
Al	46.39 $\pm$ 26.61	45.18 $\pm$ 54.11	
As	2.49 $\pm$ 0.52	0.74 $\pm$ 0.88	<0.001
Ba	29.44 $\pm$ 15.02	20.95 $\pm$ 12.49	
Be	1.78 $\pm$ 2.72	0.14 $\pm$ 0.39	
Cd	0.10 $\pm$ 0.08	0.04 $\pm$ 0.06	<0.05
Co	0.22 $\pm$ 0.16	0.26 $\pm$ 0.30	
Cr	6.02 $\pm$ 5.19	3.55 $\pm$ 5.40	<0.01
Cu	3.62 $\pm$ 1.37	11.08 $\pm$ 20.47	
Fe	19.86 $\pm$ 17.54	5.68 $\pm$ 5.91	<0.001
Hg	0.09 $\pm$ 0.12	0.24 $\pm$ 0.51	
Mn	31.12 $\pm$ 61.91	16.24 $\pm$ 23.77	
Mo	7.39 $\pm$ 6.04	3.69 $\pm$ 6.07	<0.001
Ni	15.21 $\pm$ 18.55	7.53 $\pm$ 16.56	
Pb	0.75 $\pm$ 0.45	0.99 $\pm$ 1.91	
Sb	0.18 $\pm$ 0.14	0.77 $\pm$ 2.01	
Se	1.51 $\pm$ 1.37	1.79 $\pm$ 2.44	
Sn	0.95 $\pm$ 0.62	0.54 $\pm$ 0.76	
Tl	0.58 $\pm$ 0.47	0.06 $\pm$ 0.13	<0.05
V	2.56 $\pm$ 1.19	25.70 $\pm$ 64.44	<0.01
Zn	16.55 $\pm$ 16.72	13.44 $\pm$ 20.39	



Les concentracions es van comparar amb els valors establerts per la legislació espanyola i la comunitat europea per aigües destinades a ser utilitzades com a prepotables, segons els objectius de qualitat fixats per a determinades substàncies contaminants (DOCE, 1976; BOE, 1988; 2000), i que es presenten en la **Taula 32**.

Totes les concentracions de metalls en aigua fluvial de la conca catalana del riu Ebre van donar compliment, durant els diferents períodes de monitorització, als objectius de qualitat de certes substàncies contaminants del Reglament de Domini Públic Hidràulic del RD 995/2000 (BOE, 2000). Pel Ba i el Fe, totes les concentracions detectades es van trobar molt per sota dels valors establerts en el RD 927/1988 del Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica (RAPAPH) (BOE, 1988). Finalment, pel Cd, i el Hg, les concentracions trobades al llarg del riu Ebre i dels seus afluents es van detectar molt per sota del valor màxim permès per la Directiva 76/464/CEE i les posteriors modificacions fetes de la mateixa, que no afecten als valors establerts l'any 1976 (DOCE, 1976).

**Taula 32- Concentracions màximes de metalls en aigua fluvial, expressades en  $\mu\text{g/L}$ , segons la legislació espanyola i europea.**

	Concentració màxima	Referència legal
<b>Al</b>		
<b>As</b>	50.00	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Ba</b>	1000.0	RAPAPH (BOE, 1988)
<b>Cd</b>	5.00	76/464/CEE (DOCE, 1976)
<b>Co</b>		
<b>Cr</b>	50.00	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Cu</b>	120.0	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Fe</b>	2000.0	RAPAPH (BOE, 1988)
<b>Hg</b>	1.00	76/464/CEE (DOCE, 1976)
<b>Mn</b>		
<b>Mo</b>		
<b>Ni</b>	200.0	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Pb</b>	50.00	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Sb</b>		
<b>Se</b>	1.00	R.D 995/2000 (BOE, 2000)
<b>Zn</b>	500.0	R.D 995/2000 (BOE, 2000)

Per trams de mostreig, el **Tram 1 (Taula 33)**, corresponent a la zona de l'embassament de Riba-Roja d'Ebre, es va indicar una disminució en la concentració dels



metalls durant l'any 2006, que va ser significativa només en el cas de l'Al, el Fe, el Mo i el V ( $P < 0.001$ ). Es va produir només un augment significatiu en la concentració de Zn de  $17.35 \pm 4.51$  a  $21.70 \pm 22.78 \mu\text{g/L}$ .

**Taula 33- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 1. Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressats en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal entre els mesos de març del 2005 i 2006.**

Tram 1	Març 2005 (n=3)	Març 2006 (n=3)	P
Al	48.94 $\pm$ 19.96	30.23 $\pm$ 20.67	<0.01
As	3.25 $\pm$ 0.45	2.00 $\pm$ 1.11	
Ba	29.85 $\pm$ 0.35	23.41 $\pm$ 11.80	
Be	ND	0.04 $\pm$ 0.02	
Cd	0.17 $\pm$ 0.08	0.09 $\pm$ 0.08	
Co	0.37 $\pm$ 0.06	0.24 $\pm$ 0.12	
Cr	13.02 $\pm$ 7.30	8.55 $\pm$ 5.75	
Cu	5.12 $\pm$ 0.88	3.34 $\pm$ 1.96	
Fe	18.21 $\pm$ 7.44	13.72 $\pm$ 6.99	<0.01
Hg	ND	0.03 $\pm$ 0.03	
Mn	2.97 $\pm$ 0.89	3.66 $\pm$ 2.77	
Mo	11.47 $\pm$ 6.65	6.07 $\pm$ 5.93	<0.05
Ni	44.04 $\pm$ 24.72	23.60 $\pm$ 22.22	
Pb	0.48 $\pm$ 0.00	0.54 $\pm$ 0.33	
Sb	0.11 $\pm$ 0.06	0.10 $\pm$ 0.06	
Se	0.32 $\pm$ 0.23	0.49 $\pm$ 0.24	
Sn	0.34 $\pm$ 0.10	0.40 $\pm$ 0.20	
Tl	ND	0.18 $\pm$ 0.09	
V	4.21 $\pm$ 0.75	2.56 $\pm$ 1.49	<0.05
Zn	17.35 $\pm$ 4.51	21.70 $\pm$ 22.78	<0.05

A la **Taula 34** es recullen les concentracions de metalls en aigua fluvial del **Tram 2**, corresponents als punts aigües avall de la presa de Flix, i en el punt de desembocadura del riu Siurana a l'Ebre a l'alçada de Garcia. Pel **Tram 2**, les concentracions de Hg i Sb es van trobar per sota del límit de detecció (ND) durant les dues campanyes de monitorització. En general, es va notar una disminució dels nivells de metalls, que va ser significativa per l'Al, el Cr, el Fe o el Zn, i que va disminuir les concentracions de Be i Cd fins a situar-les per sota del límit de detecció.



**Taula 34- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 2. Mitjana  $\pm$  DE expressades en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal entre els mesos de març del 2005 i 2006.**

Tram 2	Març 2005 (n=3)			Març 2006 (n=3)			P
Al	41.14	$\pm$	9.40	15.82	$\pm$	4.77	<0.01
As	2.38	$\pm$	0.22	0.37	$\pm$	0.46	
Ba	29.79	$\pm$	0.51	27.75	$\pm$	0.57	
Be	0.05	$\pm$	0.02			ND	
Cd	0.13	$\pm$	0.05			ND	
Co	0.30	$\pm$	0.04	0.17	$\pm$	0.00	
Cr	9.57	$\pm$	3.57	0.53	$\pm$	0.02	<0.01
Cu	4.76	$\pm$	0.74	3.47	$\pm$	1.16	
Fe	17.36	$\pm$	3.10	5.00	$\pm$	0.00	<0.01
Hg			ND			ND	
Mn	3.11	$\pm$	0.28	4.67	$\pm$	0.53	
Mo	8.44	$\pm$	3.42	0.60	$\pm$	0.04	
Ni	33.23	$\pm$	11.93	7.25	$\pm$	1.30	<0.05
Pb	0.76	$\pm$	0.49	0.07	$\pm$	0.04	
Sb			ND			ND	
Se	0.57	$\pm$	0.17	1.29	$\pm$	0.72	
Sn	0.50	$\pm$	0.25	0.22	$\pm$	0.08	
Tl	0.22	$\pm$	0.06			ND	
V	2.11	$\pm$	2.09	6.71	$\pm$	0.58	<0.05
Zn	32.90	$\pm$	38.19	4.64	$\pm$	3.98	<0.05

En comparar les concentracions obtingudes durant les campanyes del 2005 i 2006, amb els estudis de la CHE per l'estació d'aforament de Flix (**Taula 35**), es va observar que en general les concentracions obtingudes van ser similars, tot i que inferiors, entre els períodes de monitorització existia una diferència aproximada de 15 dies i un canvi en els cabals i punts de mostreig.

Les concentracions de Be, Cd, Fe, Hg, i Sb, que durant el 2005, ja es trobaven molt properes al seu límit de detecció, van disminuir fins a situar-se per sota del seu LOD (**Taula 34**). El Ni i el Zn, oligoelements àmpliament utilitzats com a fertilitzants, van disminuir significativament les seves concentracions durant l'any 2006 ( $P < 0.05$ ). Durant el mes de març del 2006 es va produir, una setmana abans del mostreig una nevada important en les comarques centrals de la conca, amb gruixos de fins a 15 cm de neu, que van retardar la fertilització dels camps de conreu de préssec i de vinya de la zona. Miller i col·laboradors (2004) van descriure augments en les concentracions d'Al, Ni, Fe, Cu i Zn en els rius durant períodes de fertilització dels camps a Bolívia, mentre que Zhao i col·laboradors (2006) van



descriure comportament similars en sòls. Cal considerar que els camps de conreu dels **Trams 2 i 3**, es troben en la zona de ribera, i que per efecte de l'erosió o de la pluja, podrien transportar molts dels metalls cap al riu (Ramos i col·ls., 1999b; Miller i col·ls., 2004). Altres investigadors han demostrat al riu Garona (França) que variacions en el període de mostreig, suposen diferències importants entre les concentracions de certs metalls, degut principalment a canvis de cabals o de propietats físico-químiques de l'aigua fluvial (Audry i col·ls., 2004). El punt de mostreig de la CHE a Flix és proper a la presa de Flix, mentre que en el present estudi, s'han presentat resultats de tot el pantà, des de la presa de Riba-Roja fins a la presa de Flix, de manera que són mostres més representatives d'un tram. Investigadors xinesos van proposar metodologies de mostreig similar, degut a la variabilitat existent entre els punts de mostreig i les fonts de contaminació (Ouyang i col·ls., 2006).

**Taula 35- Mitjana de les concentracions de metalls en aigua fluvial segons la CHE pel període febrer - abril de cada any estudiat (CHE, 2005b; 2007).**

	<i>Flix</i>		<i>Xerta</i>		<i>Tortosa</i>	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
<b>Al</b>	61.25	63.25	60.78	70.09	50.00	62.14
<b>As</b>	4.00	4.98	4.00	5.19	3.79	3.43
<b>Ba</b>	80.50	80.76	79.20	90.74	74.76	86.89
<b>Cd</b>	0.50	0.76	0.50	0.85	0.45	0.45
<b>Co</b>	1.00	1.26	1.00	1.41	0.98	0.91
<b>Cr</b>	4.00	4.26	4.87	4.78	3.61	3.50
<b>Cu</b>	4.00	4.26	3.00	4.78	5.48	4.79
<b>Fe</b>	20.00	20.26	21.11	22.76	21.07	18.93
<b>Hg</b>	0.50	0.76	1.88	0.85	0.60	0.45
<b>Mn</b>	15.00	15.26	10.00	17.14	5.96	5.96
<b>Mo</b>	4.00	4.26	21.16	4.78	3.50	3.75
<b>Ni</b>	5.00	5.26	2.38	5.91	4.50	4.61
<b>Pb</b>	10.00	10.26	11.47	11.53	9.00	9.00
<b>Sb</b>	4.00	4.26	4.08	4.78	3.43	3.00
<b>Se</b>	10.00	10.26	4.02	11.53	6.04	4.71
<b>Zn</b>	23.00	23.26	19.58	26.13	23.07	18.29

El **Tram 3**, que inclou les poblacions riberenques de Móra la Nova, Móra d'Ebre, Miravet, Benifallet i Xerta, és una zona eminentment agrícola i ramader. A la **Figura 4** es pot observar com és una àrea es conreen fruiters de secà i de regadiu, i conreus de tipus herbaci de regadiu o d'horta. Pel que fa a la ramaderia, a la **Figura 10** es representa, la gran



quantitat de granges que apareixen prop de la zona de ribera, principalment de tipus oví, porcí i boví, i en menor mesura avians. La **Taula 36** recull les concentracions mitjanes de metalls en el **Tram 3** durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006. De manera similar al **Tram 2**, les concentracions de Be, Cd, Fe, Hg, i Sb i Tl, que durant el 2005, ja es trobaven molt properes al seu límit de detecció, van disminuir fins a situar-se per sota d'aquest LOD (**Taula 36**).

**Taula 36- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 3. Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressades en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal entre els mesos de març del 2005 i 2006.**

Tram 3	Març 2005 (n=3)	Març 2006 (n=3)	P
Al	18.08 $\pm$ 10.96	32.11 $\pm$ 11.53	
As	2.05 $\pm$ 0.05	0.48 $\pm$ 0.03	
Ba	27.68 $\pm$ 1.81	28.00 $\pm$ 0.76	
Be	0.05 $\pm$ 0.02	ND	
Cd	0.03 $\pm$ 0.01	ND	
Co	0.24 $\pm$ 0.05	0.19 $\pm$ 0.01	
Cr	4.85 $\pm$ 5.30	1.05 $\pm$ 0.80	
Cu	2.31 $\pm$ 0.93	3.68 $\pm$ 1.33	
Fe	13.26 $\pm$ 7.09	ND	
Hg	0.04 $\pm$ 0.06	ND	
Mn	6.10 $\pm$ 4.91	11.17 $\pm$ 2.73	
Mo	1.61 $\pm$ 0.13	0.59 $\pm$ 0.04	
Ni	7.00 $\pm$ 2.35	0.60 $\pm$ 0.06	<0.05
Pb	0.48 $\pm$ 0.00	0.48 $\pm$ 0.43	
Sb	0.12 $\pm$ 0.07	ND	
Se	0.61 $\pm$ 0.29	0.84 $\pm$ 0.58	
Sn	0.56 $\pm$ 0.09	0.36 $\pm$ 0.22	
Tl	0.25 $\pm$ 0.00	ND	<0.05
V	2.38 $\pm$ 0.30	3.80 $\pm$ 3.22	
Zn	6.62 $\pm$ 5.15	2.60 $\pm$ 0.66	<0.05

El Ni i el Zn, van disminuir significativament les seves concentracions durant l'any 2006, tot i ser elements àmpliament utilitzats com a fertilitzants. La contaminació generada pel sector agrari o ramader de l'àrea estudiada és molt complexa i difícil de caracteritzar pels **Trams 3, 4 i 5** (Mañosa i col·ls., 2001). Els residus i subproductes procedents de les explotacions agràries, junt amb les pràctiques de ramaderia extensiva de la zona, es converteixen també en fonts difuses de diversos grups de contaminants metàl·lics (Mañosa i col·ls., 2001; CHE, 2005; Causape i col·ls., 2006). La contaminació de sòls amb dejeccions





ramaderes per aplicació directa com a fertilitzants, suposa una potencial transferència d'aquests contaminants cap a les aigües fluvials, subterrànies o 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 i suposa un augment considerable en la concentració de certs contaminants en els camps de conreu (Franco i col·ls., 2006; Margui i col·ls., 2007), en els sòls de ribera i en els rius (Ramos i col·ls., 1999b; Martínez i col·ls., 2006). Així doncs, en aquest tram, no es va notar l'efecte de la contaminació puntual o difosa de l'agricultura en l'aigua fluvial.

A la **Taula 37** es recullen les concentracions de metalls en aigua fluvial del **Tram 4**, corresponents als punts aigües avall de Xerta i fins a Deltebre, la zona amb un índex de població major de tota la conca. A la taula es mostren les mitjanes i les desviacions estàndard de les concentracions de metalls en aigua fluvial superficial.

**Taula 37- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 4. Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressades en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal entre els mesos de març del 2005 i del 2006.**

Tram 4	Març 2005 (n=4)			Març 2006 (n=4)		
Al	21.38	$\pm$	3.96	38.07	$\pm$	8.49
As	1.82	$\pm$	0.03	0.61	$\pm$	0.08
Ba	27.70	$\pm$	0.15	28.87	$\pm$	0.69
Be	0.05	$\pm$	0.01			ND
Cd	0.04	$\pm$	0.02			ND
Co	0.24	$\pm$	0.00	0.21	$\pm$	0.00
Cr	1.50	$\pm$	0.07	1.72	$\pm$	1.42
Cu	1.27	$\pm$	0.00	3.89	$\pm$	0.82
Fe	10.32	$\pm$	5.82			ND
Hg			ND			ND
Mn	6.09	$\pm$	0.16	15.11	$\pm$	6.67
Mo	1.28	$\pm$	0.11	0.62	$\pm$	0.01
Ni	8.65	$\pm$	0.83	0.69	$\pm$	0.14
Pb	0.48	$\pm$	0.00	0.26	$\pm$	0.07
Sb			ND			ND
Se			ND	1.38	$\pm$	0.01
Sn			ND	0.20	$\pm$	0.13
Tl			ND			ND
V	3.07	$\pm$	0.24			ND
Zn	7.16	$\pm$	3.10	4.21	$\pm$	0.61

*No es van detectar diferències estadísticament significatives al comparar concentracions del 2005 amb les del 2006*



Els resultats es van comparar amb les dades subministrades per les estacions d'aforament de la CHE a Xerta i Tortosa els anys 2005 i 2006 (**Taula 35**). Les concentracions de metalls obtingudes van ser clarament inferiors a les de la CHE. Aquest fet podria ser degut, no només a les diferències en el període de mostreig, d'uns 15 dies, i per tant a canvis en el cabal de l'aigua (**Taula 18**), sinó també a la fracció del riu en el qual es prenen les mostres. En el present estudi són mostres d'aigua superficial a un 3 metres de la ribera, mentre que el mostreig de la CHE es realitza al segment central del riu Ebre (CHE, 2005b; 2007). És conegut que les diferències en el segment del riu, així com en la profunditat poden suposar diferències en les concentracions de metalls (Fernández-Turiel i col·ls., 2003; Martínez i col·ls., 2006).

Cal considerar en aquest tram, la presència de 5 estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) (**Figura 12**). El tractament terciari de les aigües residuals, suposa processos de decantació terciària i tractaments específics depenent dels productes químics existents a l'aigua residual, que no eliminen eficientment els metalls (Vidal i col·ls., 2000). Per tant l'aigua que es retorna al riu ho fa amb una gran càrrega metàl·lica (Atauri Mezquida i col·ls., 2005). 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·loides, i ràpidament, es converteixen en partícules sòlides a causa dels processos de floculació que ocorren en els rius, deguts a canvis bruscos entre la química de les seves aigües i la font de metalls (Vidal i col·ls., 2000).

En el **Tram 5**, corresponent a la comarca del Priorat, a la **Taula 38** es recullen les mitjanes i les desviacions estàndards de les concentracions de metalls en aigua fluvial superficial, mentre que a la **Taula 39** apareixen les variacions temporals entre les diferents campanyes de mostreig. No existeixen controls previs realitzats per la CHE de les concentracions de metalls en els rius Siurana, Montsant ni Cortiella, ni tampoc estudis del cabal dels rius de la comarca. El Be, el Cd, el Se o el Tl es van trobar per sota del seu límit de detecció (**Taula 38**). L'absència d'aquests metalls, a excepció del Se, àmpliament distribuït en el medi, es podria relacionar amb la poca industrialització de la comarca (Mañosa i col·ls., 2001; IDESCAT, 2006). La **Taula 39** indica que es van produir augments en la majoria dels metalls des de l'abril a l'octubre del 2006, que van ser significatiu per l'Al, el Fe, el Mn, i el Zn ( $P < 0.01$  i  $P < 0.05$ ), possiblement deguts a l'erosió i arrossegament dels sòls de ribera cap al riu. El Mo i el Ni van disminuir prop d'un 30% les seves concentracions, però només el V la va reduir estadísticament des de 4.24 µg/L fins a 3.76 µg/L.

**Taula 38- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 5. Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressades en  $\mu\text{g/L}$  dels rius Siurana, Montsant i Cortiella.**

	<b>Gener 2006 (n=10)</b>	<b>Abril 2006 (n=10)</b>	<b>Octubre 2006 (n=10)</b>	<b>Gener 2007 (n=10)</b>	<b>Abril 2007 (n=5)</b>
<b>Al</b>	18.83 $\pm$ 16.38	13.59 $\pm$ 13.05	63.65 $\pm$ 42.28	51.22 $\pm$ 33.23	74.92 $\pm$ 21.92
<b>As</b>	0.83 $\pm$ 0.32	0.50 $\pm$ 0.27	1.36 $\pm$ 1.05	0.81 $\pm$ 0.22	1.13 $\pm$ 0.69
<b>Ba</b>	56.47 $\pm$ 27.98	61.41 $\pm$ 24.44	75.66 $\pm$ 22.54	56.12 $\pm$ 11.85	64.66 $\pm$ 29.78
<b>Be</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Cd</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Co</b>	0.12 $\pm$ 0.05	ND	0.20 $\pm$ 0.12	0.12 $\pm$ 0.06	0.15 $\pm$ 0.08
<b>Cr</b>	1.95 $\pm$ 0.59	ND	2.06 $\pm$ 0.26	1.83 $\pm$ 0.63	2.13 $\pm$ 0.35
<b>Cu</b>	4.45 $\pm$ 3.09	3.42 $\pm$ 1.84	4.00 $\pm$ 1.94	2.01 $\pm$ 0.99	0.96 $\pm$ 0.89
<b>Fe</b>	22.84 $\pm$ 20.93	18.35 $\pm$ 21.47	56.58 $\pm$ 56.08	27.03 $\pm$ 15.10	38.53 $\pm$ 41.99
<b>Hg</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Mn</b>	9.44 $\pm$ 19.25	9.97 $\pm$ 17.54	79.08 $\pm$ 191.55	11.05 $\pm$ 13.98	23.98 $\pm$ 45.64
<b>Mo</b>	0.05 $\pm$ 0.05	0.80 $\pm$ 0.26	0.58 $\pm$ 0.24	0.49 $\pm$ 0.25	0.73 $\pm$ 0.26
<b>Ni</b>	5.18 $\pm$ 4.45	2.48 $\pm$ 1.27	1.60 $\pm$ 0.34	1.27 $\pm$ 0.65	1.42 $\pm$ 0.51
<b>Pb</b>	0.40 $\pm$ 0.24	0.39 $\pm$ 0.54	1.07 $\pm$ 1.26	1.11 $\pm$ 1.60	2.22 $\pm$ 4.01
<b>Sb</b>	ND	0.30 $\pm$ 0.07	0.44 $\pm$ 0.49	0.30 $\pm$ 0.29	0.20 $\pm$ 0.09
<b>Se</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Sn</b>	0.11 $\pm$ 0.12	0.11 $\pm$ 0.06	0.14 $\pm$ 0.10	0.10 $\pm$ 0.05	0.06 $\pm$ 0.03
<b>Tl</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>V</b>	4.27 $\pm$ 2.46	3.76 $\pm$ 1.20	0.79 $\pm$ 0.25	0.71 $\pm$ 0.22	0.92 $\pm$ 0.19
<b>Zn</b>	2.28 $\pm$ 1.31	2.28 $\pm$ 2.27	4.37 $\pm$ 2.21	2.10 $\pm$ 1.22	1.35 $\pm$ 1.57

Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 39- Evolució temporal de les concentracions de metalls en aigua fluvial en els rius Siurana Montsant i Cortiella. Percentatge de variació entre les mitjanes de les concentracions.**

	<b>%Gener 06- Abril 06</b>	<b>%Abril 06- Octubre 06</b>	<b>%Octubre 06- Gener 07</b>	<b>%Gener 07- Abril 07</b>	<b>%Gener 06- Gener 07</b>	<b>%Abril 06 –Abril 07</b>
<b>Al</b>	-27.9 **	368.5 **	-19.5	46.3	172.0 **	46.3 **
<b>As</b>	-38.9	170.7	-40.8	39.3	-2.1	39.3
<b>Ba</b>	8.7	23.2	-25.8	15.2	-0.6	15.2
<b>Be</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Cd</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Co</b>	-	-	-39.6	24.6	3.0	24.6
<b>Cr</b>	-100.0	-	-11.5	16.7	-6.4	16.7
<b>Cu</b>	-23.1	16.9	-49.8	-52.4	-54.9	-52.4
<b>Fe</b>	-19.7	208.4 *	-52.2	42.5	18.3 **	42.5 *
<b>Hg</b>	-	-	-	-	-	-100.0
<b>Mn</b>	5.6	693.2 *	-86.0	117.1	17.0 *	117.1
<b>Mo</b>	1440.4 **	-27.1	-16.9	49.6	833.5	49.6
<b>Ni</b>	-52.1	-35.5	-20.6	11.7	-75.5 **	11.7
<b>Pb</b>	-1.9	175.1	3.0	101.0	178.0	101.0
<b>Sb</b>	-	45.7	-31.7	-33.3	-	-33.3
<b>Se</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Sn</b>	-3.0	25.7	-29.7	-37.6	-14.3	-37.6
<b>Tl</b>	-	-	-	-	-	-
<b>V</b>	-12.0	-78.8 **	-11.0	30.5	-83.4 **	30.5 **
<b>Zn</b>	-0.3	91.8 *	-51.9 *	-35.9	-8.1	-35.9 *

\*  $P < 0.05$  i \*\*  $P < 0.01$



Després d'una llarga sequera de gairebé 6 mesos, amb precipitacions inferiors a 15 L/m<sup>2</sup> al mes (Viñas, 2006; Catalunya, 2007; Meteocat, 2007; XEMA, 2007), durant el setembre del 2006, van ploure prop de 170 L/m<sup>2</sup>. Durant la campanya del 2007, es va produir una reducció de la concentració de metalls que només va ser significativa en el cas del Zn (P<0.05). Resultats similars van ser trobats en rius propers a zones agrícoles (Miller i col·ls., 2004).

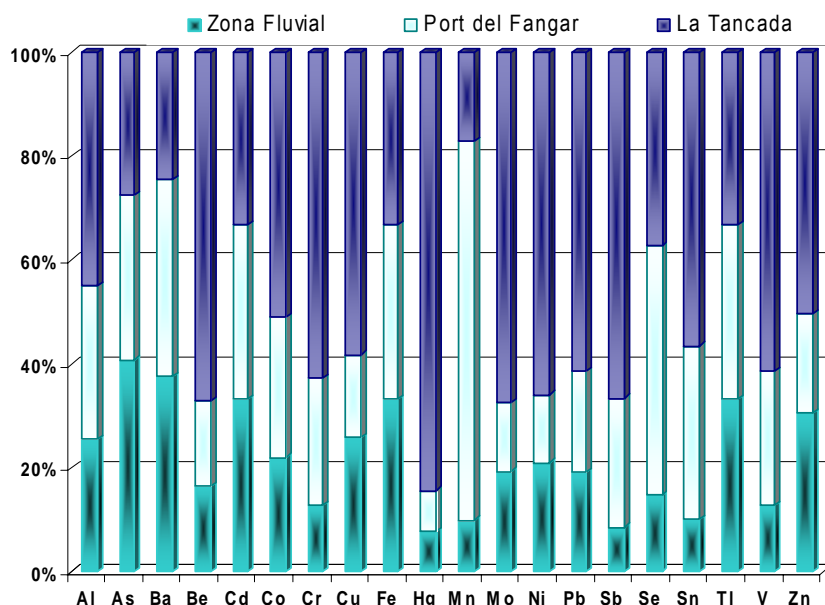
A la **Taula 40** es mostren els resultats de la comparació de les concentracions de metalls en el **Tram 2** del riu Ebre, en el qual hi deseboquen els rius del Priorat (**Tram 5**). Pel riu Ebre s'han utilitzat les dades del mes de març del 2006 i pel Priorat les del mes d'abril del 2006. A la **Taula 40**, es pot observar que el **Tram 5** presentava concentracions significativament inferiors d'Al, Cu i V (P<0.05); Co, Cr i Se (P< 0.01) i Mn, Sn i Zn (P<0.001) respecte al **Tram 2** del riu Ebre, i que els rius de la comarca del Priorat, només presentaven nivells superiors de Ba i Fe, deguts principalment a les característiques dels sòls de la comarca del Priorat.

**Taula 40- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 2 (Ebre) i del Tram 5 (Priorat). Mitjana ± DE, expressades en µg/L. Comparació del març del 2006 i l'abril del 2006.**

	Març 2006 Tram 2 (n=3)	Abril 2006 Tram 5 (n=10)	P
<b>Al</b>	15.82 ± 4.77	13.59 ± 13.05	<0.05
<b>As</b>	0.37 ± 0.46	0.50 ± 0.27	
<b>Ba</b>	27.75 ± 0.57	61.41 ± 24.44	<0.001
<b>Be</b>	ND	ND	
<b>Cd</b>	ND	ND	
<b>Co</b>	0.17 ± 0.01	ND	<0.01
<b>Cr</b>	0.53 ± 0.02	ND	<0.01
<b>Cu</b>	3.47 ± 1.16	3.42 ± 1.84	<0.05
<b>Fe</b>	ND	18.35 ± 21.47	
<b>Hg</b>	ND	ND	
<b>Mn</b>	4.67 ± 0.53	9.97 ± 17.54	<0.001
<b>Mo</b>	0.60 ± 0.04	0.80 ± 0.26	
<b>Ni</b>	7.25 ± 1.30	2.48 ± 1.27	
<b>Pb</b>	0.07 ± 0.04	0.39 ± 0.54	
<b>Sb</b>	ND	0.30 ± 0.07	
<b>Se</b>	1.29 ± 0.72	ND	<0.01
<b>Sn</b>	0.22 ± 0.08	0.11 ± 0.06	<0.001
<b>Tl</b>	ND	ND	
<b>V</b>	6.71 ± 0.58	3.76 ± 1.20	<0.05
<b>Zn</b>	4.64 ± 3.98	2.28 ± 2.27	<0.001



A la **Taula 41** es recullen les concentracions de metalls en aigua fluvial del **Tram 6**, corresponents a la zona del Delta de l'Ebre. L'evolució temporal entre el 2005 i el 2006 va indicar una disminució significativa en les concentracions d'As i Sn ( $P < 0.001$  i  $P < 0.01$  respectivament). Les de Cu van augmentar significativament, de  $3.58 \mu\text{g/L}$  de mitjana fins a  $45.12 \mu\text{g/L}$  durant el 2006, possiblement degudes a la fertilització dels camps de conreu. Altres estudis realitzats en parcs naturals amb característiques similars al Delta de l'Ebre, com són els de l'Albufera Valenciana (Boluda i col·ls., 2002) o les Rieres de Huelva (Luque i col·ls., 2003), van evidenciar augments en les concentracions d'oligoelements deguts a la fertilització dels camps de cultiu la inundació dels camps d'arròs (Gimeno-García i col·ls., 1999). A la **Figura 30** es pot apreciar que la zona de La Tancada, presentava concentracions de metalls superiors al Fangar o al Tram Fluvial de Desembocadura del riu Ebre, expressades en %, degudes principalment a la major superfície de camps de conreu d'arròs i a la presència de les Salines de la Trinitat, properes al punt 22 de mostreig (Schuhmacher i col·ls., 1995; Mañosa i col·ls., 2001). En el punt 2A23 (**Annex 2**), en els canals dels camps de cultiu del Trabucador, les concentracions de Hg van augmentar fins a  $2.27 \mu\text{g/L}$ , possiblement degudes a l'efecte dels fungicides mercurials utilitzats en els tractaments dels camps de cultiu (DARP, 2004).



**Figura 30- Percentatge de concentració de metalls en el Tram 4 i el Tram 6 al Delta de l'Ebre.**

En el cas de que es produís un augment de la temperatura o del cabal de l'aigua del riu Ebre, s'esperaria un increment en les concentracions d'As, Pb, Tl en l'aigua fluvial, ja que s'ha detectat una correlació experimental positiva entre ambdós paràmetres. Per altra



banda, s'esperaria una reducció en les concentracions de Cr, Fe, Hg, Mn i Ni (**Taula 42**). En els rius Siurana Montsant i Cortiella, una pujada de la temperatura de l'aigua hauria de produir una disminució en les concentracions de Pb en el tram fluvial del Priorat. De manera similar al riu Ebre, un augment en l'Al, Cu i Ni en dissolució es podria donar per un increment de la temperatura. Pel Priorat, una variació en el pH de l'aigua suposaria un canvi important en les concentracions de la majoria dels metalls, degut a que es tracta d'un paràmetre físico-químic correlacionat positivament amb molts dels elements (As, Ba, Cu, Fe, Ni, Sb i Se) i negativament amb els elements traça (Be, Cd, Co, Cr, Hg). Rosas (2001), al riu Llobregat i els seus afluents, va detectar també correlacions positives entre el pH i l'As, el Be, el Cu i el Fe.

**Taula 41- Concentracions de metalls en aigua fluvial del Tram 6. Mitjana  $\pm$  DE, expressades en  $\mu\text{g/L}$ . Evolució temporal entre els mesos de març del 2005 i del 2006.**

Tram 6	Març 2005 (n=6)	Març 2006 (n=6)	P
Al	65.76 $\pm$ 27.58	108.38 $\pm$ 68.02	
As	2.55 $\pm$ 0.43	0.64 $\pm$ 0.24	<0.001
Ba	30.24 $\pm$ 24.66	29.14 $\pm$ 9.21	
Be	4.38 $\pm$ 2.69	0.11 $\pm$ 0.09	
Cd	0.11 $\pm$ 0.10	ND	
Co	0.11 $\pm$ 0.19	0.62 $\pm$ 0.36	<0.01
Cr	4.17 $\pm$ 2.65	4.49 $\pm$ 4.52	
Cu	3.85 $\pm$ 0.58	45.12 $\pm$ 26.64	<0.01
Fe	24.78 $\pm$ 26.46	ND	
Hg	0.20 $\pm$ 0.13	0.47 $\pm$ 0.75	<0.01
Mn	70.72 $\pm$ 86.06	30.26 $\pm$ 34.80	
Mo	9.92 $\pm$ 6.13	7.24 $\pm$ 6.68	
Ni	3.19 $\pm$ 3.10	6.90 $\pm$ 5.88	
Pb	1.06 $\pm$ 0.54	2.33 $\pm$ 2.52	<0.01
Sb	0.29 $\pm$ 0.15	2.47 ND 2.74	
Se	2.62 $\pm$ 1.30	6.48 $\pm$ 3.82	
Sn	1.64 $\pm$ 0.23	1.34 $\pm$ 1.08	<0.01
Tl	1.09 $\pm$ 0.29	ND	
V	2.12 $\pm$ 0.91	112.75 $\pm$ 90.44	
Zn	17.03 $\pm$ 11.77	24.30 $\pm$ 15.96	

A la **Taula 43** es recull la matriu de correlació de Pearson entre els metalls de l'aigua fluvial. En general, es va observar una correlació positiva i significativa entre els elements Ba, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn ( $P < 0.01$  i  $P < 0.05$ ). Al Perú, al riu Ramis, es van detectar correlacions positives entre el Fe i Mn, i entre el Ni i el Zn (Gammons i col·ls., 2006).

**Taula 42- Matriu de correlació de Pearson entre les propietats físico-químiques de l'aigua fluvial i els metalls.**

<b>Ebre Fluvial</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sn</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	0.37	0.56	0.31	-0.14	0.32	0.54	0.32	-0.14	-0.56	-0.57	0.04	0.31	0.36	0.48	-0.09	-0.41	-0.05	0.44	-0.40	0.40
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	-0.11	0.14	-0.09	0.33	-0.23	0.01	-0.10	-0.72	-0.43	-0.29	0.21	-0.24	-0.17	0.26	0.06	-0.13	0.19	0.60	-0.61	-0.07
<b>pH</b>	0.22	0.78	0.24	-0.19	0.39	0.62	0.52	-0.39	-0.90	-0.76	-0.35	0.44	0.50	0.59	0.06	-0.64	0.33	0.86	-0.35	0.33
<b>EC</b>	0.18	-0.26	0.13	0.09	-0.10	-0.14	-0.15	-0.09	0.27	0.26	0.64	-0.20	-0.22	-0.10	-0.03	0.34	-0.24	-0.23	-0.48	-0.12
<b>PTS</b>	-0.23	-0.45	-0.21	0.43	-0.56	-0.48	-0.45	-0.64	0.22	0.32	0.62	-0.57	-0.56	-0.12	0.03	0.31	0.00	0.01	-0.48	-0.39
<b>O<sub>2</sub>dissolt</b>	0.32	0.42	0.18	-0.09	0.42	0.55	0.49	0.03	-0.39	-0.34	-0.14	0.47	0.48	0.31	0.02	-0.22	-0.11	0.21	0.15	0.25
<b>Q</b>	0.14	0.55	-0.34	-0.07	0.11	0.73	-0.19	0.05	-0.65	-0.41	0.07	-0.27	-0.31	0.44	-0.04	-0.29	0.13	0.67	0.12	0.05

<b>Priorat</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sn</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>T<sup>a</sup> ambient</b>	-0.19	-0.20	0.14	0.50	0.09	-0.21	-0.04	0.11	-0.13	0.50	-0.17	-0.21	0.35	-0.04	-0.07		-0.13	0.20	0.41	-0.20
<b>T<sup>a</sup> aigua</b>	-0.44	-0.13	0.04	-0.08	-0.12	-0.12	-0.19	0.39	-0.13	0.04	-0.07	-0.17	0.38	-0.35	-0.17	0.11	-0.11	-0.12	0.72	0.05
<b>pH</b>	-0.01	-0.41	-0.60	0.46	0.44	0.49	0.56	-0.46	-0.29	0.46	-0.08	-0.07	-0.29	-0.18	-0.31	-0.76	0.43	0.57	0.24	0.03
<b>EC</b>	-0.19	0.02	-0.27	0.34	-0.10	-0.04	-0.10	0.21	-0.05	0.34	-0.01	-0.12	0.11	-0.27	-0.22		0.53	0.49	0.26	0.18
<b>PTS</b>	-0.63	-0.45	-0.21	0.71	0.01	-0.48	-0.46	0.37	-0.37	0.71	-0.29	-0.32	0.41	-0.32	-0.10		0.26	0.79	0.71	-0.10
<b>O<sub>2</sub>dissolt</b>	-0.27	-0.74	-0.41	-0.04	0.05	-0.64	-0.14	-0.02	-0.57	-0.04	-0.66	-0.15	0.11	-0.01	0.11		0.26	-0.04	0.13	-0.26

*T<sup>a</sup>: temperatura; EC: conductivitat elèctrica; PTS: partícules totals en suspensió; O<sub>2</sub> dissolt: oxigen dissolt; Q: cabal. Verd: correlació positiva, vermell: correlació negativa, Fons groc nivell de significació inferior a 0.01, color carbassa, nivell de significació inferior a 0.05. Al Priorat, en no disposar de dades de cabal, no s'ha fet l'estudi de correlació.*



Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 43- Matriu de correlació de Pearson entre els metalls de l'aigua fluvial.**

	Al	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn	
<b>Al</b>																					
<b>As</b>	0.26																				
<b>Ba</b>	-0.02	0.70																			
<b>Be</b>	-0.04	-0.59	-0.86																		
<b>Cd</b>	0.20	-0.39	-0.72	0.83																	
<b>Co</b>	0.01	-0.19	-0.29	0.36	0.14																
<b>Cr</b>	0.55	0.60	0.23	-0.41	-0.17	-0.15															
<b>Cu</b>	0.07	0.58	0.86	-0.75	-0.61	-0.25	0.24														
<b>Fe</b>	-0.34	-0.54	0.11	-0.10	-0.22	-0.10	-0.48	0.23													
<b>Hg</b>	0.00	-0.72	-0.99	0.84	0.70	0.27	-0.21	-0.85	-0.05												
<b>Mn</b>	0.11	0.14	0.59	-0.40	-0.40	-0.12	-0.24	0.48	0.40	-0.57											
<b>Mo</b>	0.63	0.72	0.42	-0.32	-0.10	0.07	0.79	0.44	-0.46	-0.42	-0.03										
<b>Ni</b>	0.62	0.79	0.47	-0.41	-0.14	-0.12	0.83	0.47	-0.50	-0.47	-0.03	0.97									
<b>Pb</b>	0.23	-0.11	-0.52	0.72	0.70	0.28	-0.12	-0.46	-0.43	0.49	-0.25	0.03	-0.03								
<b>Sb</b>	-0.19	0.15	0.14	0.07	0.04	0.06	-0.08	0.08	-0.02	-0.14	0.05	0.00	-0.02	0.14							
<b>Se</b>	-0.28	0.18	0.76	-0.65	-0.62	-0.23	-0.08	0.66	0.50	-0.74	0.55	0.04	0.06	-0.66	0.13						
<b>Sn</b>	0.02	-0.47	-0.76	0.60	0.45	0.32	-0.06	-0.65	-0.15	0.77	-0.47	-0.25	-0.29	0.33	-0.42	-0.66					
<b>Tl</b>	0.07	-0.40	-0.61	0.63	0.53	0.39	-0.20	-0.54	-0.21	0.59	-0.34	-0.17	-0.25	0.46	0.01	-0.49	0.34				
<b>V</b>	-0.48	-0.32	-0.42	0.06	-0.22	-0.30	-0.26	0.38	0.42	0.36	-0.40	-0.18	-0.20	-0.29	0.00	0.31	-0.40	-0.48			
<b>Zn</b>	0.23	0.48	0.49	0.27	0.29	0.55	0.27	0.29	-0.42	-0.47	-0.27	0.33	0.34	0.73	-0.13	-0.38	-0.07	0.20	-0.04		

Verd: correlació positiva, vermell: correlació negativa, Fons groc nivell de significació inferior a 0.01, color carbassa, nivell de significació inferior a 0.05.



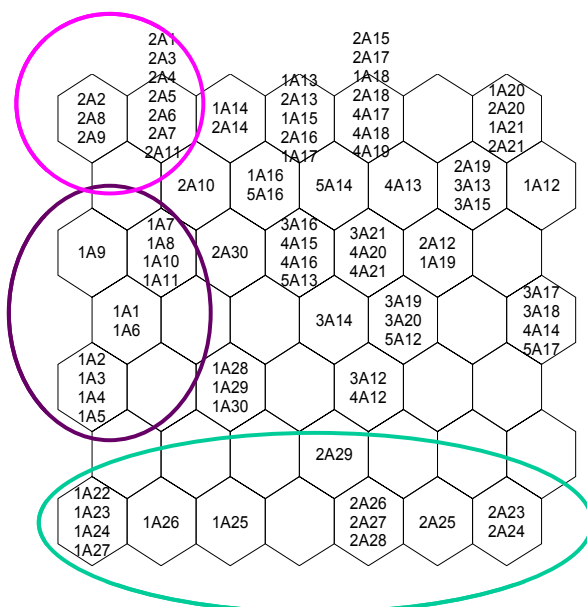
La correlació entre les concentracions de tots els metalls en aigua es representa a les **Figures 31 i 32** mitjançant els algorismes Self-Organizing Map (SOM). La topologia es divideix en dos factors o figures:

- estructura local de la xarxa hexagonal o malla que representa les distribucions de les mostres en l'espai 3D (**Figura 31**). De manera similar a un APC, quan més properes es troben en l'espai, major és la semblança entre les concentracions de metalls. La posició de les mostres dins de la malla, permet en la **Figura 32**, comparar la concentració de metall amb la resta de les mostres (Ferré-Hugué i col·ls., 2006).
- la forma global del mapa (toroide, **Figura 32**), on apareixen en color les concentracions. Les tonalitats blaves denoten menor concentració en aquell hexàgon de la malla, que pot correspondre a un punt de mostreig o més de la **Figura 31**. Les tonalitats vermelloses indiquen un augment en la concentració de metall per les mostres que la distribució ha posicionat en aquell hexàgon de la malla.

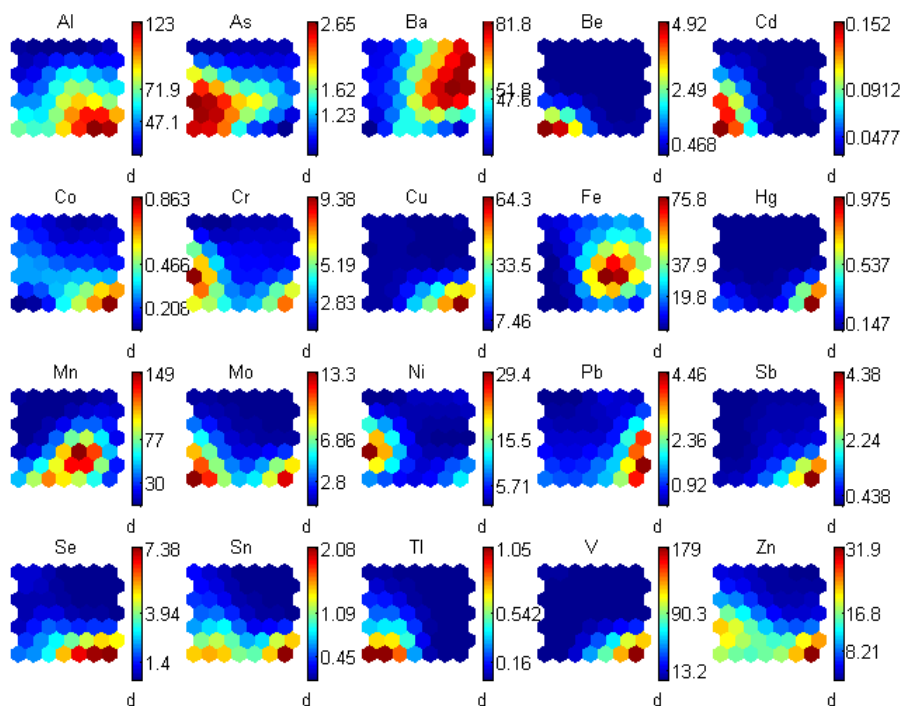
A la **Figura 31** es poden observar diferents agrupacions de les mostres d'aigua fluvial (part inferior de la Figura), i encerclades en color verd el SOM ha agrupat les mostres del **Tram 6**, que presenten majors concentracions d'Al, As, Cd, Mo, Sb, Se, i Tl (**Figura 32**), ja que els hexàgons inferiors mostren una coloració més vermellosa. Encerclades en rosa i lila, a la **Figura 31**, s'han agrupat els punts dels Trams fluvials de l'Ebre, amb concentracions inferiors a les de la resta dels punts de mostreig dels trams fluvials corresponents a les 5 campanyes de monitorització (part central i superior dreta de la **Figura 31**). Respecte a la resta dels punts de mostreig, les aigües fluvials van presentar majors concentracions de Ba, Fe i Mn. Als punts 19, 20 i 21, corresponents al riu Montsant es van detectar les majors concentracions de Ba, properes als 90.00 µg/L, mentre que a l'embassament de Siurana (punt 12), les concentracions de Mn van ser les més altes de tota la conca, amb valors de fins a 357.00 µg/L.

#### 4.2.2- AIGUA DE CONSUM

Les concentracions de metalls en aigua consum (AC) es presenten a l'**Annex 2**. A la **Taula A2.5** es recullen les concentracions durant les campanyes de monitorització del març (1) i l'agost (2) del 2006, respectivament. El codi de les mostres indica: campanya- AC- punt de mostreig.



**Figura 31- Xarxa hexagonal per tots els punts de mostreig de la conca catalana del riu Ebre (2005, 2006 i 2007).**



**Figura 32- SOM o mapa global de les concentracions de tots els metalls per a la totalitat dels punts de mostreig de la conca catalana del riu Ebre (anys 2005, 2006 i 2007).**

Totes les concentracions es van comparar amb les marcades pel RD 140/2003, per aigües destinades a consum humà (**Taula 44**). La legislació actual no estableix valors màxims permissibles per alguns metalls. Totes les aigües estudiades, corresponents a les 10 poblacions de la conca catalana del riu Ebre, van donar compliment legal al RD



140/2003, i van ser considerades com aptes per al consum humà pel que fa als nivells dels metalls estudiats (BOE, 2003).

**Taula 44- Concentracions màximes de metalls en aigua destinada a consum humà segons el RD 140/2003 expressades en µg/L (BOE, 2003).**

RD 140/2003		RD 140/2003	
Al	200.00	Mn	50.00
As	10.00	Mo	
Ba		Ni	20.00
Be		Pb	
Cd	5.00	Sb	5.00
Co		Se	10.00
Cr		Sn	
Cu	2000.0	Tl	
Fe	200.0	V	
Hg	1.00	Zn	

Amb la finalitat de correlacionar els nivells dels diferents metalls en mostres d'aigua de consum amb potencials fonts emissores d'aquests elements, s'ha realitzat una Anàlisi de Components Principals (ACP). L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria el 78.96% de la variança. El primer component principal (1), que explica el 33.14% de la variança, està positivament correlacionat amb l'As, Cu, Fe, Hg, i Se (**Taula 45**). Per altra banda, el segon component principal, que explica un 28.78% de la variança total, es troba altament correlacionat amb el Ba, Co, Pb i Sn. Finalment, el tercer component (explica el 17.04% de la variança restant) està fortament correlacionat amb el Be, Mo, Ni i Tl.

La **Figura 33** representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant. La majoria de les aigües dels **Trams 1 a 3** van presentar un comportament similar, i per tant una concentració de metalls semblant (encerclades en lila), mentre que les mostres corresponents als punts de mostreig 9 i 10, ja a la zona del Delta de l'Ebre, i que s'han encerclat de color rosa, van presentar un comportament clarament diferenciat de la resta. Les mostres representades, tenien una major contribució del Factor o component 3, respecte al 1 o al 2. Observant la **Taula 45** es pot detectar que el Be, el Mo, el Ni i el Tl, en l'anàlisi multivariant es trobaven correlacionats fortament amb el factor o component 3, mentre que la seva correlació era dèbil amb els factors 1 i 2. Al comparar les concentracions

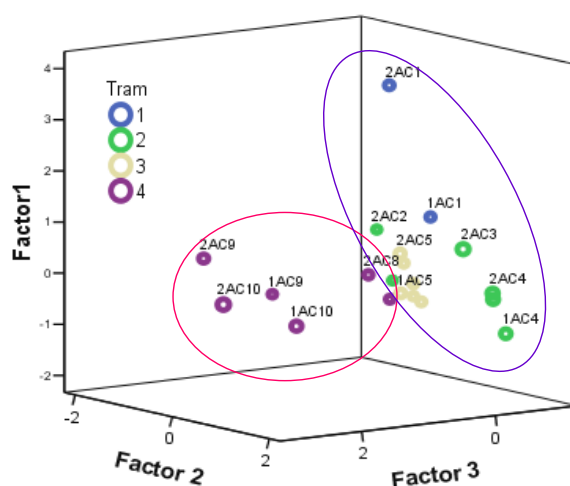


de Mo i Ni a l'Annex 2, Taula A2.5, es pot detectar que són clarament superiors pels punts de mostreig 9 i 10.

**Taula 45- Matriu de components correlacionats amb els metalls per les mostres d'aigua de consum del tram fluvial del riu Ebre.**

	1	2	3
<b>Al</b>	-0.095	-0.158	0.405
<b>As</b>	0.928	0.133	-0.07
<b>Ba</b>	-0.052	0.953	-0.089
<b>Be</b>	0.028	-0.059	0.827
<b>Cd</b>	0.551	-0.005	-0.306
<b>Co</b>	-0.056	0.907	-0.229
<b>Cr</b>	0.119	0.297	0.688
<b>Cu</b>	0.851	-0.182	-0.081
<b>Fe</b>	0.594	0.025	0.015
<b>Hg</b>	0.745	0.192	0.057
<b>Mn</b>	0.547	0.412	0.380
<b>Mo</b>	-0.129	-0.425	0.743
<b>Ni</b>	-0.104	-0.170	0.917
<b>Pb</b>	0.337	0.851	-0.007
<b>Sb</b>	-0.095	-0.158	0.405
<b>Se</b>	0.928	0.133	-0.07
<b>Sn</b>	-0.052	0.953	-0.089
<b>Tl</b>	0.028	-0.059	0.827
<b>V</b>	0.551	-0.005	-0.306
<b>Zn</b>	-0.056	0.907	-0.229

L'evolució temporal de les concentracions de metalls en totes les mostres estudiades es presenta a la **Taula 46**, i la mitjana i la desviació estàndard de les concentracions de metalls en aigua de consum expressades en µg/L. El Be, el Cd, l'Sb i l'Sn es van trobar per sota del seu límit de detecció (LOD) en les dues campanyes de monitorització (març i agost del 2006), mentre que les concentracions de Co i Hg, van augmentar des d'una concentració per sota del seu LOD fins a  $0.36 \pm 0.24$  i  $0.21 \pm 0.17$  µg/L, respectivament. Els augments van ser només estadísticament significatius pel Hg, el Fe, el Ni i el Pb ( $P < 0.05$ ).



**Figura 33- APC de les concentracions dels en aigua de consum al tram fluvial del riu Ebre (2006).**

**Taula 46- Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en aigua de consum al tram fluvial del riu Ebre, expressades en  $\mu\text{g/L}$ .**

	Març 2006 (n=10)			Agost 2006 (n=10)			P
<b>Al</b>	15.91	$\pm$	32.47	16.47	$\pm$	34.40	-
<b>As</b>	0.12	$\pm$	0.17	0.51	$\pm$	0.55	-
<b>Ba</b>	37.60	$\pm$	20.03	38.11	$\pm$	20.05	-
<b>Be</b>			ND			ND	-
<b>Cd</b>			ND			ND	-
<b>Co</b>			ND	0.36	$\pm$	0.24	-
<b>Cr</b>	0.08	$\pm$	0.05	0.09	$\pm$	0.05	-
<b>Cu</b>	5.64	$\pm$	4.84	5.64	$\pm$	4.84	-
<b>Fe</b>	10.92	$\pm$	12.20	16.57	$\pm$	12.07	<0.05
<b>Hg</b>			ND	0.21	$\pm$	0.17	-
<b>Mn</b>	0.62	$\pm$	1.12	1.39	$\pm$	2.87	-
<b>Mo</b>	0.20	$\pm$	0.24	0.32	$\pm$	0.19	-
<b>Ni</b>	0.17	$\pm$	0.17	0.97	$\pm$	0.65	<0.05
<b>Pb</b>	0.14	$\pm$	0.10	0.30	$\pm$	0.15	<0.05
<b>Sb</b>			ND			ND	-
<b>Se</b>			ND			ND	-
<b>Sn</b>	0.13	$\pm$	0.12	0.15	$\pm$	0.12	-
<b>Tl</b>			ND			ND	-
<b>V</b>	0.92	$\pm$	0.82	0.94	$\pm$	0.82	-
<b>Zn</b>	13.13	$\pm$	8.40	14.04	$\pm$	8.32	-



Totes les concentracions de metalls en aigua fluvial del **Tram 5 (Taula 38)**, utilitzades com a aigües destinades al consum humà, ja sigui per captació directa o bé per recàrrega dels aquífers, es van comparar amb les establertes pel RD 140/2003, per aigües destinades a consum humà (**Taula 44**).

De totes les aigües estudiades, corresponents a les 10 poblacions de la comarca del Priorat, les aigües de l'embassament de Siurana (12, **Tram 5**) i per les 5 campanyes de mostreig, van presentar concentracions de Mn superiors a les permeses per la legislació, com a aigua destinada al consum humà (BOE, 2003) (**Taula 47**). El Mn i el Fe es recullen en el RD 140/2003 dins de la Taula C de paràmetres indicadors. Segons el la legislació, l'aigua de consum humà haurà de ser salubre i neta, que a efectes del Real Decret, serà quan aquesta no contingui nivells superiors als establerts en els annexes A i B (BOE, 2003). Quan es superen els nivells establerts per als paràmetres indicadors, i sobretot pel Fe i pel Mn, l'efecte principal sobre el l'aigua de consum és el canvi de color, degut principalment a la formació d'òxids de Fe i Mn durant la seva canalització i transport, sense oxigenació ni llum (OMS, 2004).

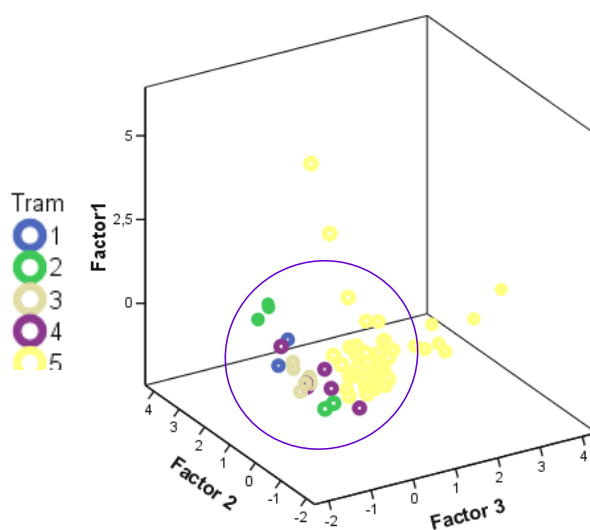
**Taula 47- Concentracions de Fe i Mn que superen els llindars establerts per l'aigua destinada a consum humà segons el RD 140/2003, expressades en µg/L (BOE, 2003).**

		Campanya	RD 140/2003	Mesurada
<b>1A12</b>	<b>Mn</b>	Gener 2006	50.00	58.54
<b>2A12</b>	<b>Mn</b>	Abril 2006	50.00	57.25
<b>3A12</b>	<b>Fe</b>	Octubre 2006	200.00	201.12
<b>3A12</b>	<b>Mn</b>	Octubre 2006	50.00	619.62
<b>3A19</b>	<b>Mn</b>	Octubre 2006	50.00	82.97
<b>4A12</b>	<b>Mn</b>	Gener 2007	50.00	357.15
<b>5A12</b>	<b>Mn</b>	Abril 2006	50.00	105.40

Les poblacions que s'abasteixen de l'aigua de l'embassament de Siurana mitjançant la canalització del TOPOGRAPO són Poboleda, Porrera, Torroja, Gratallops i Reus, a través del mini-transbassament cap a l'embassament de Riudecanyes al Baix Camp. Totes elles, per efecte de la formació d'òxids, reben als dipòsits municipals aigua que ha de ser tractada per osmosis inversa per eliminar la presència d'òxids (Poboleda), o bé ha de ser oxigenada mitjançant el retorn al riu i agitació (Torroja, Gratallops, Porrera).



La **Figura 34** representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant per les 20 mostres (10 Ebre i 10 Priorat). La majoria de les aigües van presentar un comportament semblant, encerclat en lila, que mostrava concentracions similars en l'aigua de consum. Les mostres que apareixen en groc (**Tram 5**, Priorat), fora del clúster central, són les que s'han presentat a la **Taula 47**, amb altes concentracions de Fe i Mn. Els tres components són capaços d'explicar un 68.82 % de la variança de les mostres.



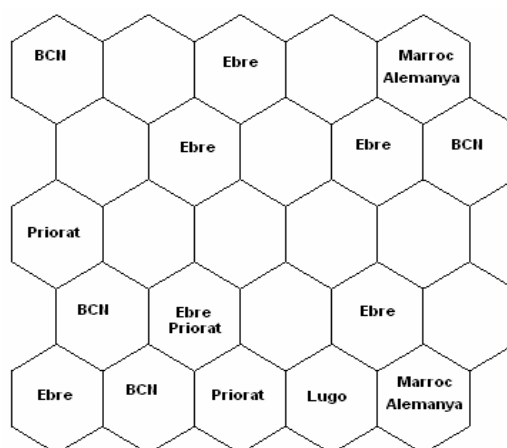
**Figura 34- APC de les concentracions dels en aigua de consum al tram fluvial del riu Ebre i del Priorat (2006).**

Els resultats de les concentracions de metalls en aigua de consum, es van comparar amb els altres estudis realitzats en aigües subterrànies utilitzades per al consum humà de la conca del Besòs (Aqüífer de la Llagosta) al brollador de l'aqüífer, lluny de qualsevol contaminació, en un dels punts de mostreig en una zona agrícola i rural, i finalment prop d'un polígon industrial (Navarro i Carbonell, 2007). Els nivells detectats es van comparar també amb les dades proporcionades per Vidal i col·laboradors (2000), a Lugo (Galícia), en un aqüífer sobre uns camps de pastura de vaques. Altres estudis publicats es recullen en la **Taula A2.6** de l'**Annex 2**. El primer a Alemanya, en zones industrials (Baumann i col·ls., 2006), un segon estudi en un aqüífer recarregat pel Riu Fez al Marroc, un riu altament contaminat per efecte de la industrialització i de l'absència de sistemes de depuració d'aigua residuals urbanes i industrials (Koukal i col·ls., 2004). Finalment, els resultats es comparen amb els d'una zona rural prop de Siena, a la Toscana Italiana (Giammanco i col·ls., 1998).

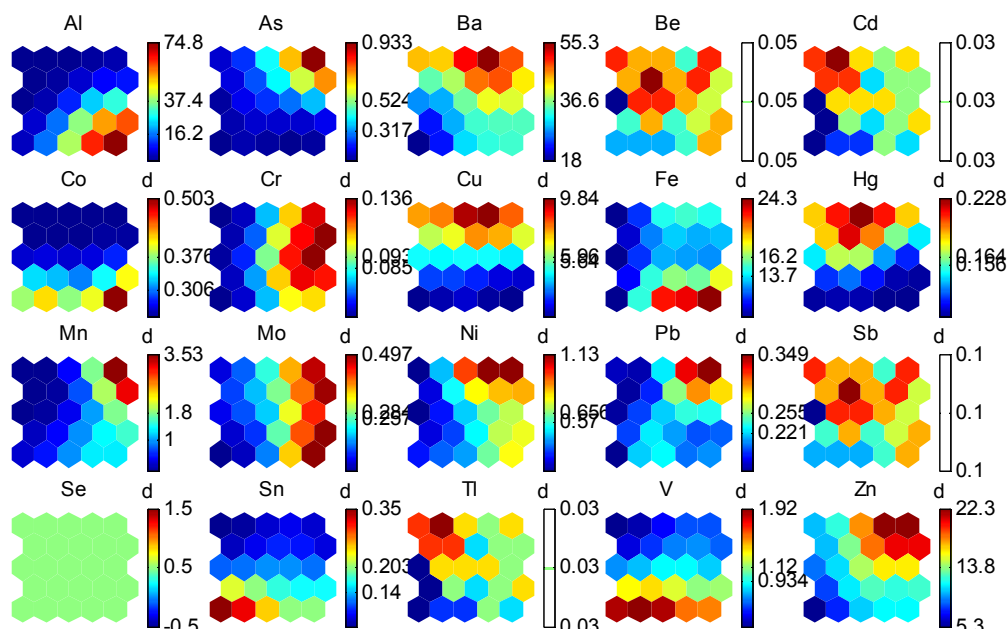




La correlació entre les concentracions de tots els metalls en aigua es mostra a les **Figures 35 i 36** mitjançant els algorismes SOM. La **Figura 35** representa l'estructura local de la xarxa hexagonal de totes les regions estudiades, mentre que la **Figura 36** compara la concentració de metalls amb la resta de les mostres. A la **Figura 36** es pot observar que en general, les concentracions de metalls en zones altament industrialitzades com són Barcelona, Marroc o Alemanya, presentaven concentracions majors d'Al, Cr, Mn, Pb o Zn, com va ser el cas del Tram baix de l'Ebre, situat en una zona altament urbanitzada, i amb una quantitat d'indústries molt superior a la de la resta de la conca.



**Figura 35-** Xarxa hexagonal dels resultats presentats a les Taules A2.3 a A2.6 de l'Annex 2.



**Figura 36-** SOM o mapa global per comparar les concentracions d'aigua de consum de la conca catalana del riu Ebre amb altres estudis.



#### 4.2.3- SEDIMENTS FLUVIALS SUPERFICIALS

Els metalls, en general, es detecten a concentracions més altes en els sediments que no pas en biota o aigua fluvial (Hudson-Edwards i col·ls., 2005). Ho fan de forma variable durant el curs del riu, i es troben clarament correlacionats amb els sòls de la zona de ribera i amb les fonts puntuals de contaminació de metalls (Ramos i col·ls., 1999b; Munk i Faure, 2004; Chandra Sekhar i col·ls., 2005; Holemann i col·ls., 2005). La naturalesa de les concentracions de metalls acostuma a venir donada per les partícules que han sedimentat, i que provenen principalment de l'erosió dels sòls de ribera, del transport de material particulat a partir dels seus afluents, considerades com a fonts naturals, però també d'abocaments d'origen antropogènic (Luque i col·ls., 2003; Sadiq i col·ls., 2003; Caeiro i col·ls., 2005).

Les concentracions de metalls en sediments superficials fluvials es presenten en l'**Annex 5**. A la **Taula A5.1** i la **A5.2** es mostren les concentracions en el tram fluvial del riu Ebre durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006 respectivament. Pel Tram 5, a la Comarca del Priorat, i pels rius Siurana, Montsant i Cortiella, els resultats dels metalls en sediments superficials fluvials s'exposen a les **Taula A5.3-A5.5**. Els períodes de mostreig van ser gener i abril del 2006 per la primera taula, i octubre del 2006, gener del 2007 per la segona, mentre que a la **Taula A2.4** es recullen els resultats de l'abril del 2007.

L'APC s'ha realitzat amb la finalitat de correlacionar els nivells de metalls en mostres de sediments fluvial superficial i de ribera, amb les fonts potencials de contaminació. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria el 66.70% de la variança. El primer component principal (1), que explica el 46.65% de la variança, està positivament correlacionat amb tots els metalls a excepció de l'Al, l'As, el Be, el Co, el Cr, el Fe, el Ni i el V (**Taula 48**). Per altra banda, el segon component principal, que explica un 11.38% de la variança, es troba altament correlacionat amb el Cd, i el Pb. Finalment, el tercer component (explica el 8.67% de la variança restant) està fortament correlacionat amb el Hg i el Se.

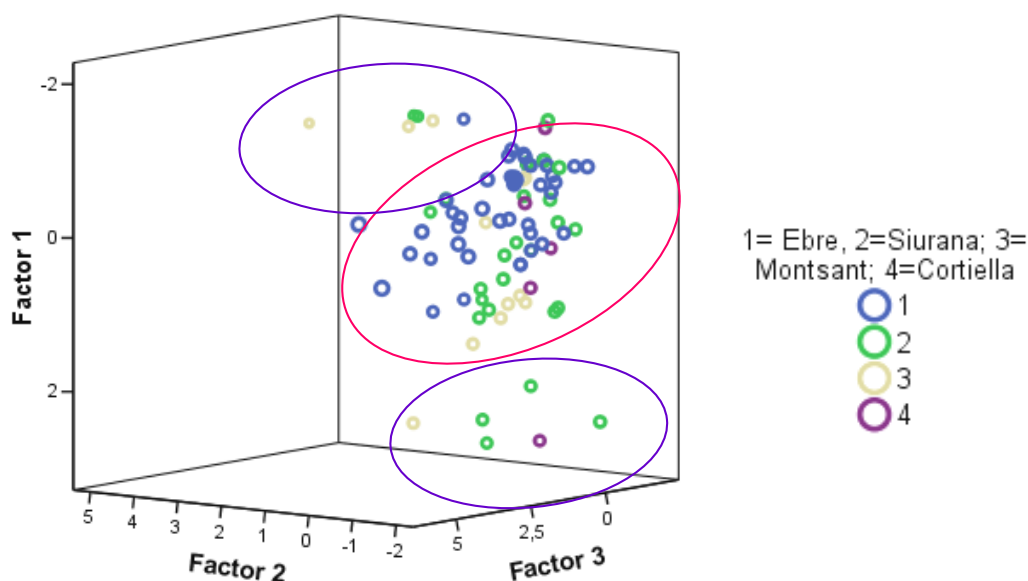
La **Figura 37** representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant que es du a terme amb totes les mostres recollides. La majoria dels sediments del riu Ebre presenten un comportament similar, formant una mateixa agrupació (centre superior dret de la figura i encerclat en color rosa).



**Taula 48- Matriu de components correlacionats amb els metalls, per totes les mostres de sediment fluvial superficial de la conca catalana del riu Ebre.**

	1	2	3
<b>Al</b>	0.854	0.020	0.388
<b>As</b>	0.745	-0.104	-0.131
<b>Ba</b>	0.057	0.320	0.152
<b>Be</b>	0.806	0.194	0.334
<b>Cd</b>	0.405	0.729	0.287
<b>Co</b>	0.842	0.081	-0.292
<b>Cr</b>	0.879	0.146	-0.279
<b>Cu</b>	0.199	0.583	-0.014
<b>Fe</b>	0.836	-0.008	0.161
<b>Hg</b>	0.011	0.082	0.715
<b>Mn</b>	0.098	-0.093	0.189
<b>Mo</b>	-0.017	-0.271	0.128
<b>Ni</b>	0.872	0.037	-0.088
<b>Pb</b>	-0.180	0.806	-0.165
<b>Sb</b>	0.168	0.175	0.053
<b>Se</b>	-0.177	-0.157	0.848
<b>Sn</b>	-0.080	0.215	0.322
<b>Tl</b>	0.197	0.219	0.238
<b>V</b>	0.528	0.328	-0.088
<b>Zn</b>	0.760	0.533	-0.108

Els sediments corresponents als riu Siurana (cercle de color verd), en general, presentaven concentracions similars a les del riu Ebre. Algunes de les mostres, encerclades en lila a la part inferior de la **Figura 37**, corresponents a Bellmunt del Priorat i Masroig (S17 i S18 per les diferents campanyes de monitorització). Van presentar altes concentracions de Pb, amb un rang entre 293.7 mg/kg en pes sec durant la primera campanya de monitorització, al gener del 2006 al Masroig (S18), fins a 1360.0 mg/kg en pes sec a Bellmunt del Priorat (S17), durant el mateix període. La composició metàl·lica de Pb va ser molt superior a la resta dels punts de mostreig, degut principalment a la presència de les antigues mines de Pb a la zona. Diferents estudis, han destacat que els nivells de Pb, Zn, Cu o Fe poden augmentar en sistemes fluvials propers a mines d'extracció de galena (Fernandez i col·ls., 2000; Aguilar i col·ls., 2004; Lee i col·ls., 2005) o de pirita (Aguilar i col·ls., 2004; Kraus i Wiegand, 2006).



**Figura 37- APC per les mostres de sediments fluvials a la conca catalana del riu Ebre. Comparació amb altres estudis.**

Al riu Montsant, a Margalef (punt S20, campanyes del gener 2006 al gener del 2007), es van detectar altes concentracions de Mn en els sediments, amb nivells de 4360.69 mg/kg en pes sec durant l'octubre del 2006 i 2688.35 mg/kg durant el gener del 2007. Aquest valor són propis d'erosió de zones amb roques metamòrfiques o granítiques que són les que formen la Serra del Montsant (Fernandez i col·ls., 2000). Al riu Kocába i els seus afluents, a la República Txeca, amb antigues activitats mineres d'extracció a les zones de Ribera, i amb una tipologia de sòls similar, es van detectar concentracions de Mn d'uns 5000 mg/kg presentats a la **Taula A5.7** de l'**Annex 5** (Kominkova i Benesova, 2004).

La **Taula 49** recull la mitjana de les concentracions de metalls, la desviació estàndard i l'evolució temporal de les concentracions en el tram fluvial del riu Ebre durant els anys 2005 i 2006. En general, es va observar una gran variabilitat entre les concentracions dels metalls, que van augmentar significativament en el cas de l'Al i el Se ( $P < 0.01$ ) i del Sn ( $P < 0.01$ ). Els principals augments es van donar en l'Al passant de 5525.9 mg/kg durant l'any 2005 a 7692.9 mg/kg ( $P < 0.001$ ). En menor mesura, van augmentar també significativament les concentracions de Se i Sn ( $P < 0.001$  i  $P < 0.01$ , respectivament).



**Taula 49- Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en sediments superficials del tram fluvial del riu Ebre, expressades en mg/kg en pes sec.**

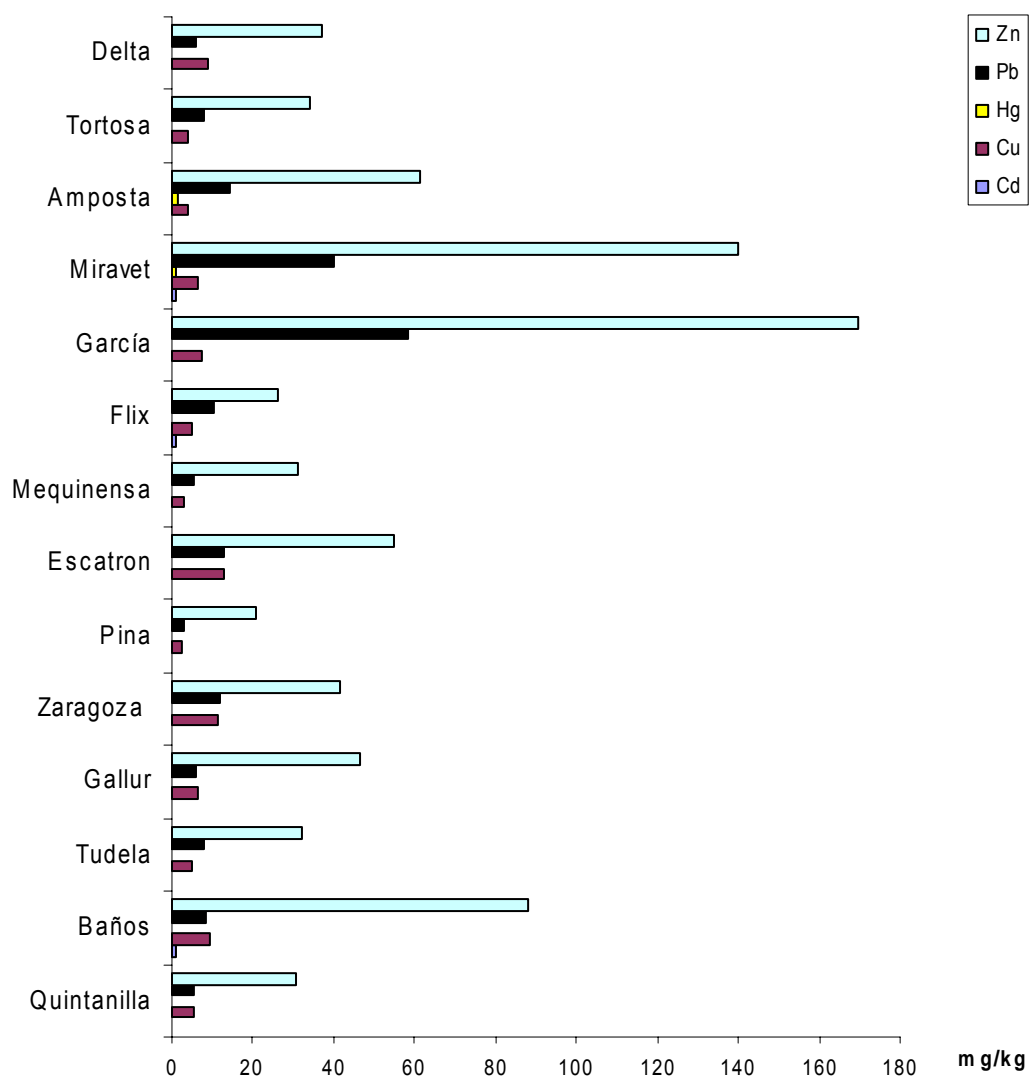
	<b>Març 2005 (n=20)</b>	<b>Març 2006 (n=20)</b>	<b>P</b>
<b>Al</b>	5225.9 $\pm$ 1938.2	7629.9 $\pm$ 3624.1	<0.001
<b>As</b>	7.83 $\pm$ 3.82	6.09 $\pm$ 1.91	
<b>Ba</b>	44.89 $\pm$ 48.97	66.04 $\pm$ 87.96	
<b>Be</b>	0.38 $\pm$ 0.14	0.46 $\pm$ 0.23	<0.05
<b>Cd</b>	0.22 $\pm$ 0.17	0.20 $\pm$ 0.16	
<b>Co</b>	4.89 $\pm$ 2.28	3.00 $\pm$ 2.15	
<b>Cr</b>	11.07 $\pm$ 4.32	1.25 $\pm$ 1.86	<0.001
<b>Cu</b>	14.96 $\pm$ 23.84	10.50 $\pm$ 7.41	
<b>Fe</b>	11217.8 $\pm$ 3320.7	11708.3 $\pm$ 4401.3	
<b>Hg</b>	0.76 $\pm$ 1.34	0.58 $\pm$ 1.06	
<b>Mn</b>	483.5 $\pm$ 597.7	343.87 $\pm$ 233.97	
<b>Mo</b>	0.54 $\pm$ 0.33	0.57 $\pm$ 0.59	
<b>Ni</b>	19.36 $\pm$ 4.60	13.23 $\pm$ 8.46	<0.01
<b>Pb</b>	31.93 $\pm$ 49.33	15.87 $\pm$ 11.10	
<b>Sb</b>	0.04 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.01	
<b>Se</b>	0.50 $\pm$ 0.31	16.41 $\pm$ 9.68	<0.001
<b>Sn</b>	0.07 $\pm$ 0.05	0.24 $\pm$ 0.25	<0.01
<b>Tl</b>	0.10 $\pm$ 0.05	0.09 $\pm$ 0.04	
<b>V</b>	14.46 $\pm$ 4.11	14.73 $\pm$ 5.29	
<b>Zn</b>	54.37 $\pm$ 37.03	37.76 $\pm$ 18.02	

A la **Figura 38** es representen un recull de resultats de sediments superficials al llarg de tota la conca del riu Ebre des del naixement fins a la desembocadura, realitzats als anys 90 per diferents investigadors. La mitjana de concentració en sediments va ser: pel Cd: 0.61; pel Cu: 6.11 mg/kg; pel Hg: 0.54 mg/kg i pel Pb: 29.40 mg/kg (Schuhmacher i col·ls., 1993; 1995; Ramos i col·ls., 1999b). En general, es pot observar que la mitjana de les concentracions de Cd, ha disminuït fins a una mitjana de 0.22 i 0.20 mg/kg, durant el 2005 i el 2006 respectivament. Pel que fa al Cu, l'augment de l'agricultura a la conca, podria suposar un increment en la concentració d'aquest element, àmpliament utilitzat en l'agricultura de regadiu (Mañosa i col·ls., 2001). Les concentracions de Hg, van patir un creixement important des de 1995-99 des de 0.54 mg/kg fins a una mitjana en la conca de prop de 0.76 mg/kg durant el 2005, estabilitzant-se a nivells propers durant el 2006 (0.58 mg/kg). Els metalls poden variar significativament en els sediments superficials degut al transport de la matèria particulada (Palanques i col·ls., 1999). Ramos i col·laboradors (1999b), va detectar pics de concentració en els nivells de Zn. Per exemple, a Mequinensa es trobaven propers als 30 mg/kg, i augmentaven fins a 169.4 mg/kg a Garcia, i tornaven a



disminuir a Tortosa fins a 34.00 mg/kg, que van ser atribuïts a la hidrogeologia de la zona i a les pràctiques agrícoles (Ramos i col·ls, 1999b).

L'ACA juntament amb la CHE i el Ministeri de Medi Ambient, van estudiar al 2005 els nivells de metalls en sediments superficials del segment central del riu Ebre. L'estudi va concloure que 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 dos punts amb nivells alts clarament indicatius de contaminació (Flix i Amposta). Aquests episodis semblaven denotar problemes locals i no reflectien transport d'aportacions d'aquests metalls provinents d'aigües dalt com per exemple del Pantà de Flix (ACA, 2005).



**Figura 38- Evolució temporal dels sediments a la conca del riu Ebre durant els anys 90 (Schuhmacher i col·ls., 1993; 1995; Ramos i col·ls., 1999b)**



L'arsènic va mostrar nivells de concentració de  $7.83 \pm 3.82$  i  $6.09 \pm 1.91$  mg/kg (2005 i 2006, respectivament, **Taula 49**), mentre que en l'estudi de l'ACA es van detectar concentracions superiors entre 8.60-20.00 mg/kg (ACA, 2005). Al Priorat (**Taula A5.13 de l'Annex 5**), les mitjanes detectades van ser d'entre 9.33 a 10.25 mg/kg. Els nivells de concentració d'aquest element en sediments fluvials no contaminats són de l'ordre de 10.00-15.00 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). No es pot dir, per tant, que hagués un problema de contaminació per As en la conca.

El present estudi va detectar concentracions mitjanes de Cr de  $11.07 \pm 4.32$  i  $1.25 \pm 1.86$  mg/kg (2005 i 2006, respectivament) en sediments superficials de ribera del riu Ebre. Els nivells en sediments del segment central del riu es van trobar entre 29.00 i 68.00 mg/kg (ACA, 2005). Al Priorat, les concentracions en les diferents campanyes de monitorització, es van estar entre 0.27 i 0.33 mg/kg de mitjana. Totes elles es troben dins del marge de concentracions de sediments no contaminats industrialment: 34.00-50.00 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). Olivares-Rieumont i col·laboradors (2005) van descriure que els nivells mitjans mundials de Cr en sediments superficials fluvials es trobaven propers al 70 mg/kg.

Al tram fluvial del riu Ebre, es van observar nivells de Cu de  $14.96 \pm 23.84$  i  $10.50 \pm 7.41$  mg/kg (**Taula 49**). El Cu, en l'estudi de l'ACA tenia marges de concentració de 17.00-34.00 mg/kg (ACA, 2005). Pel Priorat es va notar un augment significatiu ( $P < 0.001$ ) de Cu, de l'abril a l'octubre del 2006 de 9.79 a 24.11 mg/kg, deguts principalment a la sequera i als tractaments amb caldo de Boronés (sulfat de coure) de la vinya en els sòls de ribera, que van ser probablement arrossegats per erosió fins als rius. Els nivells de concentració d'aquest metall en sediments fluvials no contaminats són de l'ordre de 25.00-40.00 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). No hi havia per tant, problemes de contaminació per aquest metall. Els nivells mitjans mundials de Cu en sediments superficials fluvials són propers als 32.00 mg/kg (Olivares-Rieumont i col·ls., 2005).

Els nivells de concentració de Cd en sediments fluvials no contaminats són de l'ordre de 0.10 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). La mitjana de concentracions al 2005 va ser de 0.22 mg/kg, mentre que al 2006 va ser de 0.20 mg/kg (**Taula 49**). En l'estudi de sediments del segment central de l'ACA, les concentracions de Cd es van trobar entre 0.37 i 1.60 mg/kg. Per tant, pot existir una contaminació significativa per aquest metall, que probablement tingui



el seu origen al Pantà de Flix. Els nivells mitjans mundials de Cd en sediments superficials fluvials es troben propers als 0.20 mg/kg (Olivares-Rieumont i col·ls., 2005). Altres investigadors, han detectat nivells superiors als proposats per Ramos i col·laboradors (1999a). A Huelva, a les Marismas d'Odiel, es van detectar concentracions de 3.90 mg/kg, mentre que a Doñana es van arribar a detectar 70.20 mg/kg de Cd en els sediments del riu Guadiamar, pocs mesos després del desastre de les mines d'Aznalcollar (Luque i col·ls., 2003).

El Hg va mostrar valors elevats, expressats en mg/kg, durant la primera campanya de mostreig al 2005, de 3.03 (1S4, Flix) i a Xerta (1S9) de 1.40. Durant el 2006, es va notar un augment de les concentracions d'aquest metall a Flix (2S4) de 1.82 mg/kg, a Ascó (2S5) de 4.92 mg/kg, i a Garcia (2S6) de 2.56 mg/kg, i va disminuir lleugerament a Móra d'Ebre (2S7) fins a 1.36 mg/kg. L'ACA va detectar valors entre 0.07 i 2.30 mg/kg al llarg del tram català del riu Ebre. Els nivells naturals de Hg en fangs van oscil·lar entre 0.04 i 0.30 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). Això indica que existeix un cert escapament de Hg procedent del pantà. L'any 1999, Ramos i col·ls, van detectar un escapament dels sediments contaminats de Flix aigües avall de la presa de Flix. A la **Figura 39** es representa clarament l'augment de les concentracions de Hg en sediment aigües avall de la presa de Flix, amb un lleuger augment a la ciutat de Tortosa, probablement degut a les activitats industrials, i a l'abocament d'aigües residuals urbanes. S'ha agafat com a blanc l'embarcament de Siurana.

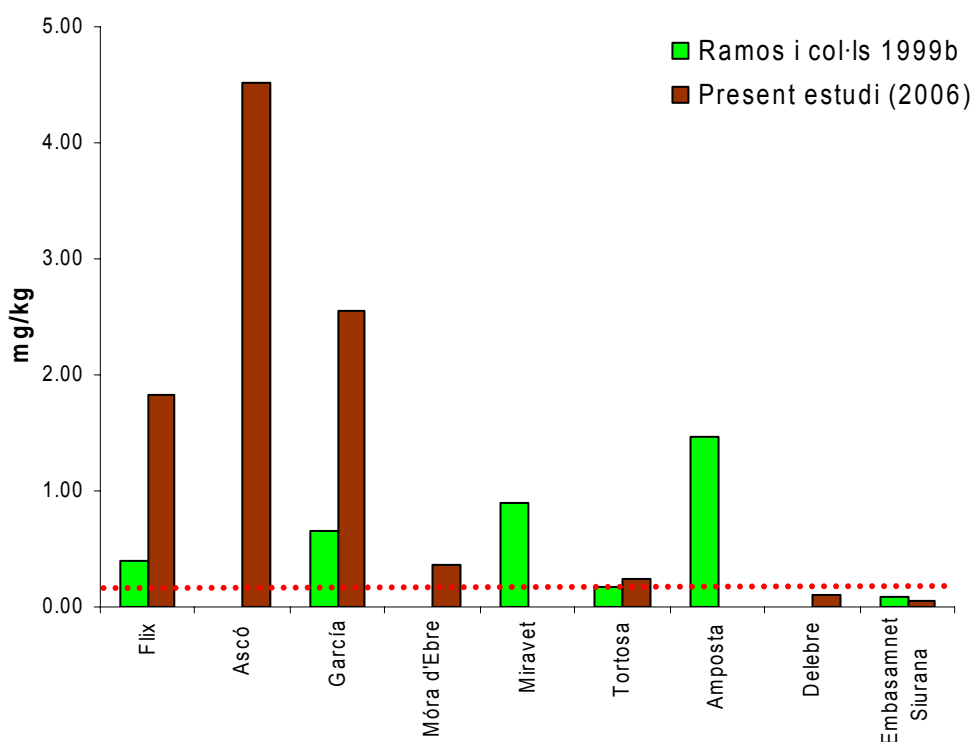
Les concentracions de níquel van disminuir significativament passant de 19.36 mg/kg de mitjana a 13.32 mg/kg durant el 2006 ( $P < 0.01$ , **Taula 49**). L'interval detectat en les mostres de l'Ebre per l'ACA va ser de 14.00-37.00 mg/kg, semblant al detectat en diferents zones de la conca del riu Ebre (20.00 mg/kg; (Ramos i col·ls., 1999a). Al Priorat, els valors mitjans en sediments, expressats en mg/kg, van oscil·lar entre 17.12 (gener 2007) a 28.99 (abril 2005). Les concentracions detectades van ser de l'ordre de les presentades per Olivares-Rieumont i col·laboradors (2005) com a mitjana mundial (32.00 mg/kg). Amb aquestes concentracions, no es pot considerar que existeix una contaminació significativa per aquest metall en sediments superficials de ribera.

En els punts de mostreig del Priorat (**Tram 5**), els nivells de Pb van oscil·lar entre 1353.7 mg/kg a Bellmunt del Priorat, proper a una antiga mina d'extracció de galena (1S17),





i 893.7mg/kg (4S18) al Masroig, aigües avall de la mina anterior. A la Vilella Baixa (Riu Montsant, 3S21) les concentracions van ser les més baixes amb 4.02 mg/kg de Pb. Es van detectar també nivells alts de Pb en sediments a Garcia i a Móra d'Ebre (108.5 i 193.1 mg/kg respectivament). La mitjana de les concentracions per tot el tram fluvial va disminuir de 31.93 a 15.87 mg/kg del 2005 al 2006. El Pb va presentar nivells que indicaven contaminació per aquest metall. A Xerta i Tortosa, les concentracions de Pb van ser de 90.00 i 140.0 mg/kg (ACA, 2005). Aquestes concentracions van ser clarament més altes que les típiques detectades en sediments fluvials no contaminats (17.00-30.00 mg/kg, Palanques i col·ls., 1999).



**Figura 39- Evolució de la concentració de Hg en sediments superficials, aigües avall de la presa de Flix durant el 2006 . Comparació amb un estudi previ (Ramos i col·ls., 1999b) i amb el líndar establert pels mateixos investigadors (Ramos i col·ls., 1999c).**

A la resta dels trams de mostreig (**Taules A5.8 a A5.12 de l'Annex 5**), les concentracions de Pb més baixes es van trobar en el **Tram 6** (12.72 mg/kg al 2005 i 10.83 mg/kg l'any 2006), i per tant no podia considerar-se que representessin exemples de contaminació per aquest metall. Els punts en els quals es va detectar contaminació per Pb probablement reflectien problemes locals, deguts a l'agricultura o a la tipologia dels sòls



(Cruse i Lyons, 2004). La contaminació detectada en l'Ebre no és deguda al transport fluvial aigües amunt, com per exemple del Pantà de Flix. Altres processos d'origen antropogènic, com els agrícoles, miners i ramaders, han de ser considerats també com fonts de Pb al riu Ebre. Recents estudis publicats així ho han afirmat (Chapman i col·ls., 2003; Chandra Sekhar i col·ls., 2005).

El zinc oscil·lava entre intervals de concentracions de 54.34 mg/kg a 37.76 mg/kg de mitjana durant el 2006 (**Taules A5.1 a A5.5 de l'Annex 5**). Pel Priorat, els valors obtinguts van ser clarament més alts situant-los prop de 100.0 mg/kg en gairebé totes les mostres de sediments. Ramos i col·laboradors (1999a) van establir que els nivells de Zn en zones agrícoles del tram fluvial de la conca de l'Ebre que oscil·laven entre 14.60 i 210.0 mg/kg, amb rangs similars en zones industrials de 56.80 a 226.0 mg/kg. Els nivells naturals en sediments fluvials no contaminats poden ser entre 60.00 i 90.00 mg/kg (Ramos i col·ls., 1999a). Les concentracions detectades indicaven un cert nivell de contaminació antropogènica en alguns punts del riu, ja siguin de tipus industrial o agrícola.

A la **Taula A5.15 de l'Annex 5**, es mostra la matriu de correlació de Pearson entre els metalls dels sediments superficials i el contingut de matèria orgànica (TOC%) i el pH de les mostres. Un augment de la TOC de les mostres suposaria un increment de les concentracions d'Al, Be, Fe i Sb, ja que s'ha detectat una correlació experimental positiva significativa entre ambdós paràmetres. El pH de les mostres de sediments es troba fortament correlacionat amb l'Al, As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo i Sb. Per tant s'hauria d'esperar que canvis en el pH de les mostres, suposessin un increment en les concentracions de certs metalls.

#### **4.2.4- SÒLS SUPERFICIALS I DE RIBERA**

El sòl és un bon monitor quan es tracta d'estudiar la contaminació a llarg termini (Schuhmacher i col·ls., 1996; 1997; 1998; 1999; 2002; Llobet i col·ls., 2002; Ferré-Hugué i col·ls., 2006a; Mari i col·ls., 2007). El sòl és utilitzat sovint com a referència de la concentració de metalls en el medi ambient. Les concentracions de metalls en sòls superficials i de ribera es presenten en l'**Annex 6**. A la **Taula A6.1** i la **A6.6** es mostren les concentracions en el Tram fluvial del riu Ebre durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006, respectivament. Pel **Tram 5**, a la Comarca del Priorat, i pels rius Siurana, Montsant i Cortiella, els resultats dels metalls en sòls es mostren a les **Taules A6.4** a la **A6.5**. Els



períodes de mostreig van ser gener i abril del 2006 per la primera taula, i octubre del 2006, gener del 2007 per la segona, mentre que a la **Taula A6.4** es recullen els resultats de l'abril del 2007.

La **Taula 50** mostra la mitjana i la desviació estàndard de totes les concentracions de metalls en sòls superficials als trams fluvials del riu Ebre, durant les campanyes de monitorització del març de 2005 i 2006, en sòls superficials de ribera. Pel maig del 2006, els resultats són de sòls superficials urbans de la zona de ribera en diferents poblacions al llarg del la conca catalana del riu Ebre. A la **Taula 51** es mostren les evolucions temporals de les concentracions expressades com a percentatges de variació, entre el març 05 i el març 06 i entre el març 06 i el maig 06.

**Taula 50- Mitjana  $\pm$  DE de totes les concentracions de metalls en sòls superficials als trams fluvials del riu Ebre, expressades en mg/kg.**

	Març 2005 (n=20)	Març 2006 (n=20)	Maig 2006 (n=10)
<b>Al</b>	6502.1 $\pm$ 2526.4	6175.1 $\pm$ 1681.9	5623.1 $\pm$ 1457.6
<b>As</b>	8.49 $\pm$ 2.90	7.88 $\pm$ 1.50	12.82 $\pm$ 21.41
<b>Ba</b>	117.9 $\pm$ 49.8	97.17 $\pm$ 28.25	105.9 $\pm$ 21.32
<b>Be</b>	0.44 $\pm$ 0.11	0.42 $\pm$ 0.09	0.75 $\pm$ 1.26
<b>Cd</b>	0.25 $\pm$ 0.09	0.23 $\pm$ 0.09	0.51 $\pm$ 0.90
<b>Co</b>	7.25 $\pm$ 2.12	6.71 $\pm$ 1.66	24.48 $\pm$ 8.28
<b>Cr</b>	14.00 $\pm$ 4.06	12.92 $\pm$ 2.92	22.81 $\pm$ 35.54
<b>Cu</b>	21.91 $\pm$ 8.84	18.74 $\pm$ 5.22	26.08 $\pm$ 31.54
<b>Fe</b>	16978.9 $\pm$ 5294.2	15404.7 $\pm$ 3438.3	9643.1 $\pm$ 2292.7
<b>Hg</b>	0.05 $\pm$ 0.02	0.04 $\pm$ 0.01	2.87 $\pm$ 7.12
<b>Mn</b>	333.7 $\pm$ 101.1	315.6 $\pm$ 76.8	502.3 $\pm$ 840.4
<b>Mo</b>	0.49 $\pm$ 0.79	0.36 $\pm$ 0.35	17.91 $\pm$ 8.17
<b>Ni</b>	17.53 $\pm$ 4.22	16.09 $\pm$ 3.29	38.04 $\pm$ 66.54
<b>Pb</b>	63.88 $\pm$ 52.15	58.88 $\pm$ 50.21	88.78 $\pm$ 163.5
<b>Sb</b>	ND	ND	17.32 $\pm$ 7.99
<b>Se</b>	ND	ND	ND
<b>Sn</b>	0.03 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.01	ND
<b>Tl</b>	0.07 $\pm$ 0.02	0.08 $\pm$ 0.02	0.55 $\pm$ 0.26
<b>V</b>	14.75 $\pm$ 2.95	13.70 $\pm$ 2.16	29.49 $\pm$ 39.88
<b>Zn</b>	76.28 $\pm$ 27.89	71.56 $\pm$ 22.40	135.7 $\pm$ 206.2

En general, les concentracions de metalls en sòls de ribera van disminuir durant el 2006, encara que només ho van fer de forma significativa pel Hg, amb una davallada del 8.9% ( $P < 0.01$ , **Taula 50** i **51**), degut principalment a l'efecte de les pluges i l'arrossegament dels metalls cap al riu. Diversos investigadors van demostrar que l'efecte de la pluja



afavoreix la disminució localitzada de certs metalls, per dissolució o arrossegament (Marchese i Ezcurra de Drago, 1999; FAO, 2003; Isidoro i col·ls., 2006; Bukowiecki i col·ls., 2007). Al comparar els sòls de ribera (2006) amb els sòls superficials de les diferents poblacions, es va notar un augment significatiu en les concentracions de Co, Hg, Mo i Tl de més del 250% ( $P < 0.01$ ). Aquest augment, es deu principalment a la mostra de sòls superficial de la població Flix (3T6S, **Annex 6, Taula A6.3**), amb una clara contaminació dels sòls per efecte de l'empresa Erkimia.

**Taula 51- Variació temporal, expressada en %, de totes les concentracions de metalls en sòls superficials als trams fluvials del riu Ebre en diferents períodes.**

	Març 05- Març 06	Març 06- Maig 06		Març 05- Març 06	Març 06- Maig 06
<b>Al</b>	-5.0	-8.9	<b>Mn</b>	-5.4	59.2
<b>As</b>	-7.2	62.6	<b>Mo</b>	-27.0	4861.5 **
<b>Ba</b>	-17.6	9.0	<b>Ni</b>	-8.2	136.4
<b>Be</b>	-5.0	79.1	<b>Pb</b>	-7.8	50.8
<b>Cd</b>	-9.9	126.6	<b>Sb</b>	-	-
<b>Co</b>	-7.5	264.8 **	<b>Se</b>	-	-
<b>Cr</b>	-7.7	76.4	<b>Sn</b>	-10.0	-100.0
<b>Cu</b>	-14.5	39.2	<b>Tl</b>	8.9 *	590.6 **
<b>Fe</b>	-9.3	-37.4 *	<b>V</b>	-7.1	115.3
<b>Hg</b>	-8.9 **	6625.6 **	<b>Zn</b>	-6.2	89.7

\*\*  $P < 0.01$ , \*  $P < 0.05$

L'APC s'ha realitzat amb la finalitat de correlacionar els nivells de metalls en mostres de sòls superficial i de ribera i els sòls de les poblacions de ribera, amb les fonts potencials de contaminació. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria el 78.88% de la variança total de totes les mostres. El primer component principal (factor 1), que explica el 51.40 % de la variança, està forta i positivament correlacionat amb l'As, Be, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Sn, Tl i el Zn (**Taula 52**). Per altra banda, el segon component principal, que explica un 15.85% de la variança, es troba altament correlacionat amb el Co, el Mo i el Se. Finalment, el tercer component (explica el 11.63% de la variança restant) està fortament correlacionat amb l'Al, el Fe i el V.

La **Figura 40** representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant que es dur a terme amb totes les mostres recollides. La majoria dels sòls del riu Ebre presenten un comportament similar, formant una mateixa agrupació, en el centre superior de la figura i encerclat en color rosa. La figura **A** representa les agrupacions existents entre els sòls dels

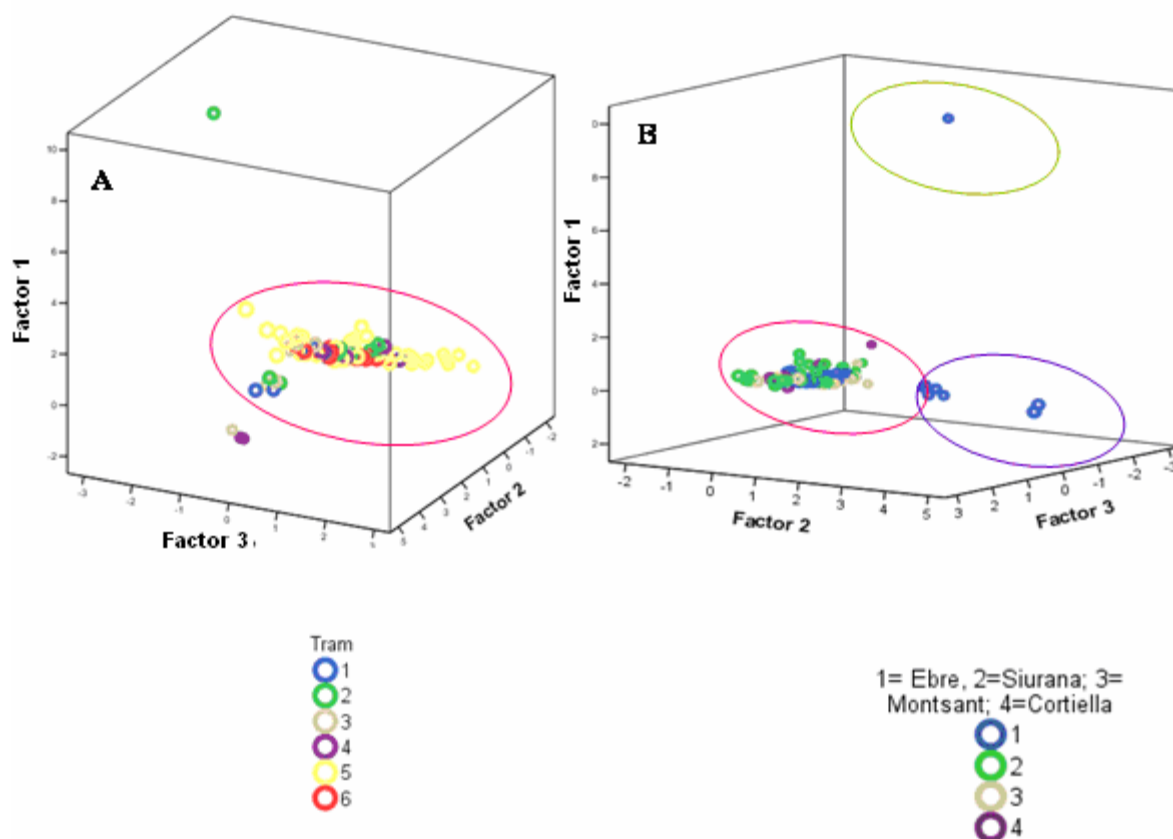


diferents trams de mostreig, mentre que la **B**, amb un canvi d'angle de rotació respecte a la **A**, mostra les agrupacions existents entre els diferents tipus de sòls de cada riu.

**Taula 52- Matriu de components correlacionats amb els metalls, per totes les mostres de sòl superficial de la conca catalana del riu Ebre.**

	1	2	3
<b>Al</b>	0.192	0.011	0.885
<b>As</b>	0.932	0.032	0.127
<b>Ba</b>	0.011	0.010	0.030
<b>Be</b>	0.977	0.037	0.102
<b>Cd</b>	0.932	0.041	-0.165
<b>Co</b>	0.180	0.924	0.261
<b>Cr</b>	0.957	0.088	0.217
<b>Cu</b>	0.839	-0.028	0.277
<b>Fe</b>	0.201	-0.162	0.905
<b>Hg</b>	0.918	0.133	-0.245
<b>Mn</b>	0.932	0.028	0.197
<b>Mo</b>	0.064	0.970	-0.172
<b>Ni</b>	0.975	0.101	0.036
<b>Pb</b>	0.420	-0.182	-0.456
<b>Sb</b>	-0.044	-0.072	-0.054
<b>Se</b>	0.06	0.980	-0.104
<b>Sn</b>	0.948	0.195	0.019
<b>Tl</b>	0.947	0.037	0.070
<b>V</b>	0.192	0.011	0.885
<b>Zn</b>	0.932	0.032	0.127

Per trams de mostreig (**Figura 40-A**), en general es va poder observar que les mostres de sòls superficials formaven un clúster en la part central del diagrama, però que les mostres de zones urbanes, com van ser la 3T6S a Flix, en verd a la part superior esquerra de la figura; la 3T10S a Tortosa i la 3TS11 a Deltebre (lila, part inferior central de la figura) mostraven comportaments de continguts metàl·lics clarament diferenciats de la resta dels punts de mostreig. La **Figura 41** representa les concentracions d'alguns dels metalls en sòls superficials de ribera de zones urbanes de Ribera-Roja d'Ebre (3T2S); Flix (3T6S), Móra d'Ebre (3T7S), Benifallet (3T8S) i Tortosa (3T10S). A la **Taula 53**, es van comparar les concentracions de metalls del **Tram 1** al 2005 i el **Tram 2** (2005 i en sòls superficials de poblacions del maig del 2006) amb els criteris provisionals de Qualitat del sòl a Catalunya (mg/kg) mostrats a la **Taula 12** de Cortes (1995) i Busquet (1997).



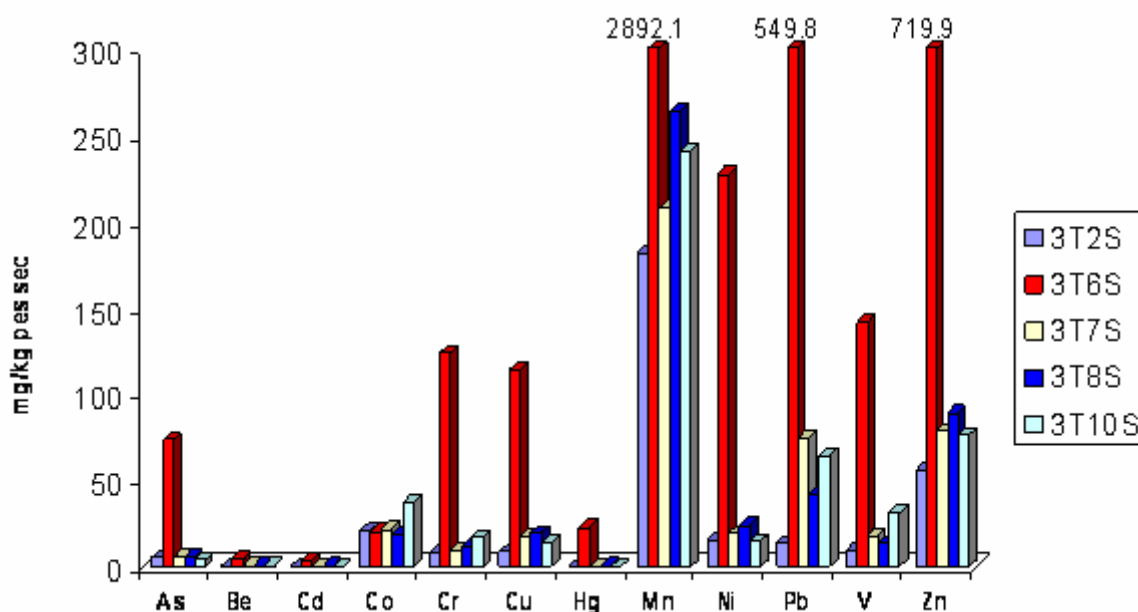
**Figura 40- APC de les concentracions dels sòls superficials del tram fluvial del riu Ebre i del Priorat (2005-2007).**

Els nivells d'As, Hg i Zn en sòls superficials de la localitat de Flix (3T6S, **Taula A6.3, Annex 6 i Figura 41**) van superar clarament els valors de referència establerts (**Taula 12**), i fins hi tot les concentracions recomanades per sòls d'usos no industrials. Els nivells detectats van sobrepassar els 30.00 mg/kg d'As, els 10.00 mg/kg de Hg, i els 450.0 mg/kg de Zn. A Flix, els sòls superficials de la zona urbana es van prendre prop del marge dret i esquerra del riu Ebre, i a una distància d'uns 100 metres de la fàbrica d'Erquímia.

La resta dels punts de mostreig de la conca catalana del riu Ebre i del Priorat van presentar, en general, concentracions en sòls inferiors als valors establerts per Busquet i Cortés com a sòls per a usos no industrials segons els criteris de qualitat dels sòls (**Taula 53**). Al Priorat, la majoria de les mostres de sòls superficials de ribera van superar els 5.00 mg/kg d'As, degut principalment a la tipologia dels sòls de la zona (**Taula A6.13, Annex 6**). Comportaments similars es van detectar al llarg del riu Ebre. Diferents estudis en sòls de



ribera, van detectar nivells semblants d'As en sòls superficials i de ribera (Navas i Machín, 2002; Diawara i col·ls., 2006; Overesch i col·ls., 2007).



**Figura 41- Concentracions d'As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, V i Zn en sòls superficials de ribera de zones urbanes de Ribera –Roja d'Ebre (3T2S); Flix (3T6S), Móra d'Ebre (3T7S), Benifallet (3T8S) i Tortosa (3T10S).**

Pel **Tram 3 (Taula A6.10, Annex 6)**, totes les concentracions de Pb (març 2005, 2006 i maig del 2006), van presentar concentracions iguals o superiors als valors de referència establerts per a Catalunya, però per sota dels sòls de tipus industrials (Busquet, 1997). El Cd, Co i el Hg, durant la campanya de monitorització del 2005, van presentar també valors superiors als de referència, que van disminuir durant el 2006. Al **Tram 4 (Taula A6.11, Annex 6)**, el comportament de les mostres va ser similar al **Tram 3**, superant els valors establerts de referència per l'As i el Pb en totes les campanyes de monitorització, i el Cd, només en els sòls superficials de les poblacions de ribera al maig del 2006. Al **Tram 5**, al Priorat (**Taula A6.13, Annex 6**), l'As, el Pb, i el Co van superar les concentracions de metalls dels criteris provisionals de Qualitat del sòl a Catalunya (mg/kg) recollits a la **Taula 12** de Cortes (1995) i Busquet (1997). De nou, la tipologia dels sòls de la Comarca del Priorat, amb altes concentracions de Pb, va fer que segons els criteris establerts per Busquet (1997), els sòls, sobretot als punts de mostreig de Bellmunt i el Masroig (17 i 18, respectivament), no fossin classificables com a aptes per a usos no industrials o agrícoles. Al tram del Delta de l'Ebre (**Tram 6, Taula A6.12, Annex 6**), només els nivells d'As en sòls van ser superats pels de referència.



**Taula 53- Mitjana  $\pm$  DE de totes les concentracions de metalls en sòls superficials al Tram2 del riu Ebre, expressades en mg/kg que superen els valors de referència i els fixats per a usos no industrials del sòl (Busquet, 1997).**

	Valors de Referència	Ús no industrial	Tram 2 Març 2005	Tram 2 Març 2006	Tram 2 Maig 2006
<b>Al</b>					
<b>As</b>	5.00	30.00	9.83 $\pm$ 6.55	9.61 $\pm$ 2.5	27.93 $\pm$ 39.42
<b>Ba</b>					
<b>Be</b>					
<b>Cd</b>	1.50	3.50	0.28 $\pm$ 0.11	0.23 $\pm$ 0.09	1.19 $\pm$ 1.63
<b>Co</b>	10.00	85.00	6.75 $\pm$ 1.62	7.52 $\pm$ 2.26	19.1 $\pm$ 1.83
<b>Cr</b>		200.0	11.94 $\pm$ 0.60	15.2 $\pm$ 5.41	48.39 $\pm$ 65.14
<b>Cu</b>	55.00	270.0			
<b>Fe</b>					
<b>Hg</b>	1.10	10.00	0.09 $\pm$ 0.07	0.04 $\pm$ 0.00	9.30 $\pm$ 11.81
<b>Mn</b>					
<b>Mo</b>					
<b>Ni</b>	49.00	250.0	15.05 $\pm$ 3.47	18.54 $\pm$ 4.46	84.94 $\pm$ 123.18
<b>Pb</b>	70.00	300.0	39.82 $\pm$ 14.61	62.38 $\pm$ 44.8	203.8 $\pm$ 299.99
<b>Sb</b>					
<b>Se</b>					
<b>Sn</b>					
<b>Tl</b>					
<b>V</b>					
<b>Zn</b>	178.00	450.0			287.55 $\pm$ 375.46

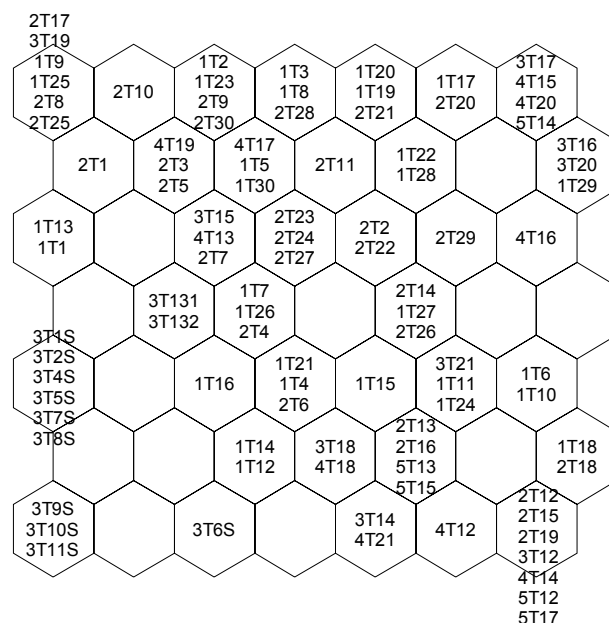
A les **Figures 42 i 43**, es pot apreciar les mostres amb majors concentracions de metalls: la 3T6S (As, Be, Hg, Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, V i Zn), així com que les mostres del Priorat presenten concentracions altes d'Al, Ba i Fe, mentre que les mostres de les poblacions de Xerta, Tortosa i Deltebre (3T9S; 3T10S i 3T11S, respectivament), tenen altes concentracions de Co comparades amb la resta dels punts de la conca, degudes principalment a la hidrogeologia dels sòls.

Amb la finalitat de veure si existia algun tipus de correlació entre les concentracions dels sediments i dels sòls, es va aplicar l'anàlisi multivariant amb totes les mostres recollides (APC). La **Figura 44.A** representa les agrupacions existents entre els sòls i els sediments. La **Figura 43.B** exposa les agrupacions entre els diferents trams de mostreig, mentre que la **Figura 44.C** les mostra entre la tipologia de sòls i de sediments de cada riu. El total de la variança explicada per l'APC és de 78.93 %. Es va observar que en general, les mostres de

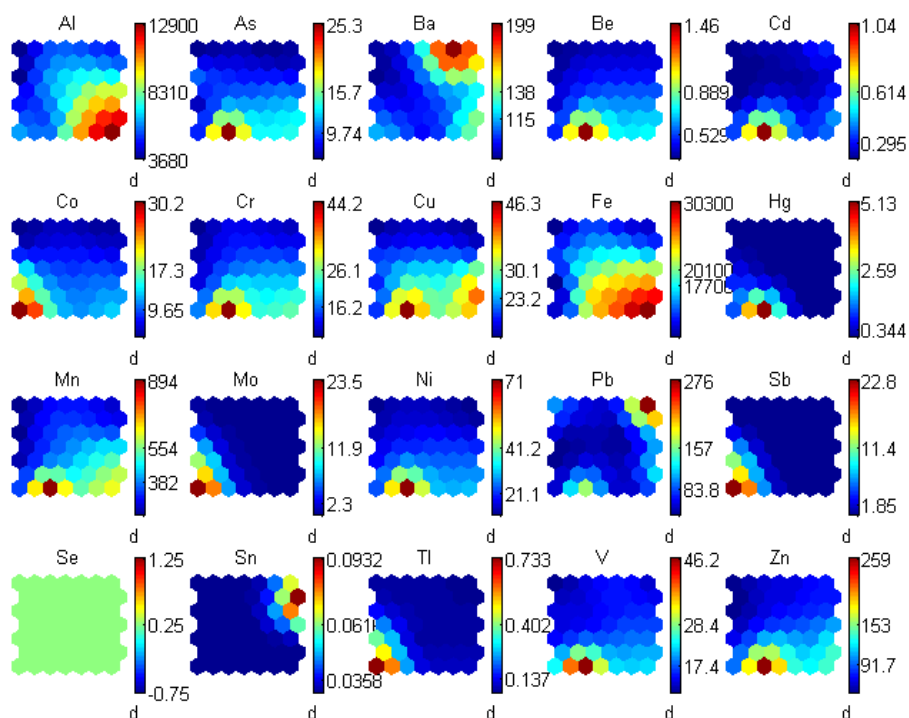




sòls i sediments del Priorat presentaven concentracions similars, i que per tant existia una correlació entre les concentracions de metalls detectades en ambdues matrius (**Figura 43.C**, clúster inferior a l'esquerra).



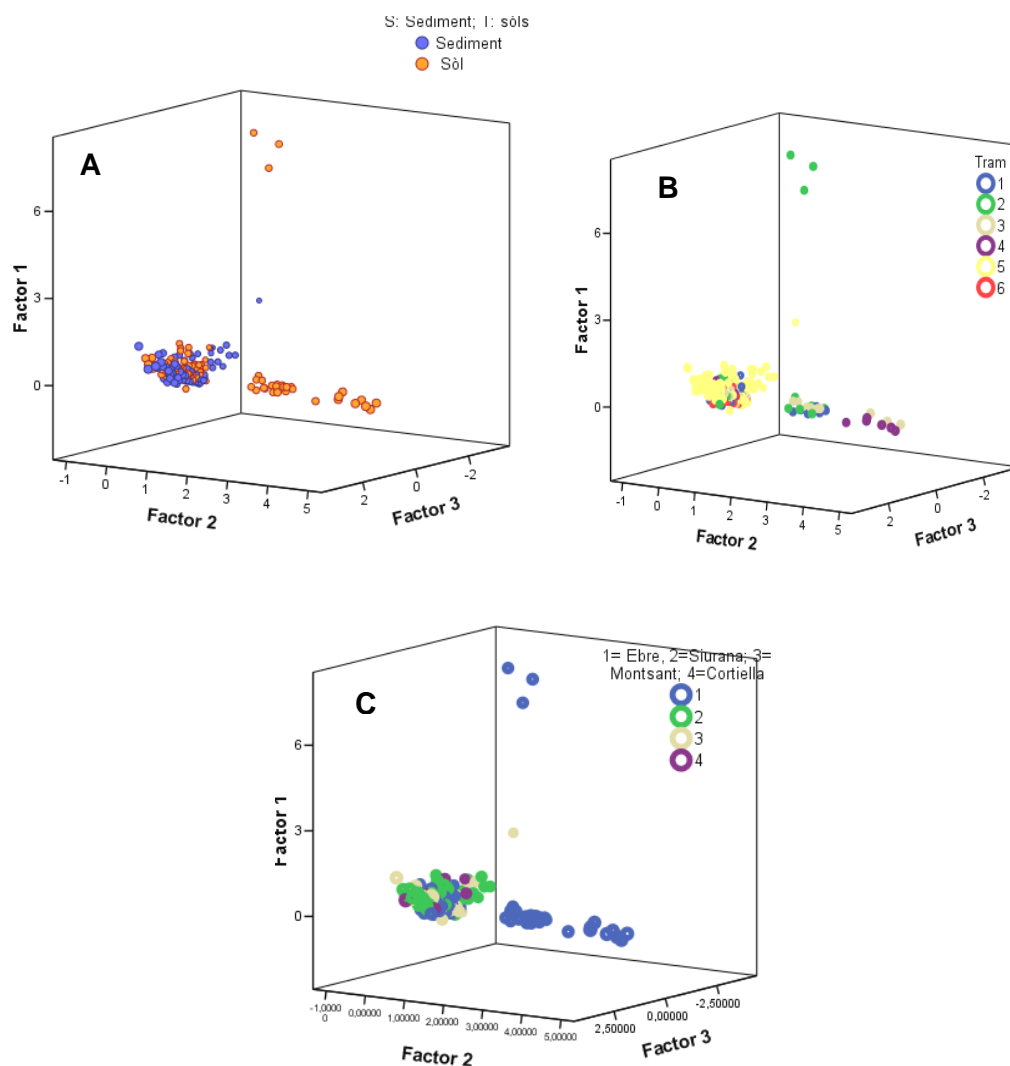
**Figura 42-** Xarxa hexagonal dels resultats presentats a les Taules A6.1 a A6.6 de l'Annex 6.



**Figura 43-** SOM o mapa global per comparar les concentracions de sòls superficials de ribera i de localitats riberenques de la conca catalana del riu Ebre i els rius del Priorat.



Al riu Ebre, si no es consideraven les mostres de sòls de poblacions de ribera (clúster central inferior de la **Figura 43.A i B**, i els tres punts situats a la part superior de les figures), en general, existia una clara semblança, representada com una agrupació en l'espai tridimensional, entre els sòls i els sediments. A la **Taula 54** es recull la matriu de correlació de Pearson entre els metalls dels tots els sòls superficials i el contingut de matèria orgànica (TOC%) i el pH de les mostres. Un augment de la TOC de les mostres, suposaria un increment de les concentracions de Cd i una reducció en les de Tl. El pH de les mostres de sòls es va trobar forta, positiva i significativament correlacionat amb tots els metalls a excepció del Ba, Hg, Mo, Pb i Sb. Finalment, entre els metalls de la primera sèrie de transició, es va detectar una correlació positiva entre gairebé tots, amb l'excepció de l'Al i Hg, i de la relació entre l'Al i el Mo, fortament correlacionats de forma negativa.



**Figura 44-** APC dels sòls superficials i sediments del tram fluvial del riu Ebre i del Priorat (2005-2007). Agrupacions segons matrius (A), trams de mostreig (B) i rius (C).



#### 4.2.5- BIOTA FLUVIAL DE LA ZONA DE RIBERA

Les concentracions de metalls en biota fluvial xantòfil·la a la conca catalana del riu Ebre es presenten a l'Annex 7. A la Taula A7.1 i la A7.2 es recullen les concentracions en el tram fluvial del riu Ebre durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006, respectivament. Pel Tram 5, a la comarca del Priorat, i pels rius Siurana, Montsant i Cortiella, els resultats s'exposen de Taula A7.3 a la A7.4. Els períodes de mostreig van ser gener i abril del 2006 per la primera taula, i octubre del 2006, gener i l'abril del 2007 per la segona. Els resultats obtinguts es van comparar en la Figura 45 amb els altres estudis publicats per alguns metalls en biota aquàtica i presentats en la Taula A7.11 de l'Annex 7 (Arin i col·ls., 2005; Chandra Sekhar i col·ls., 2005; Oscoz i col·ls., 2005; Lavado i col·ls., 2006; Terrado i col·ls., 2006).

A la Figura 45 es pot observar com les concentracions d'alguns dels metalls estudiats, tant en el riu Ebre com en el Riu Siurana, a excepció del Ba, presentaven concentracions inferiors a les detectades en zones industrialitzades d'Alemanya (Overesch i col·ls., 2007), la Índia (Chandra Sekhar i col·ls., 2005) o en zones rurals de Polònia (Samecka-Cymerman i Kempers, 1999). La Taula 55 mostra la mitjana i la desviació estàndard de totes les concentracions de metalls en biota fluvial xantofil·la als trams fluvials del riu Ebre, durant les campanyes de monitorització del març de 2005 i 2006. No s'ha fet cap estudi d'evolució temporal, degut a la gran variabilitat entre les espècies que es van recollir, així com a la seva mida i al tipus de sediment al qual es trobava unida (Arin i col·ls., 2005).

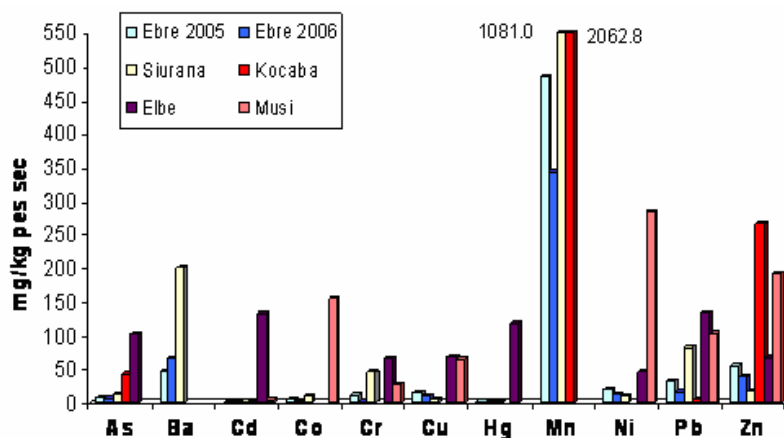


Figura 45- Concentracions d'alguns metalls en biota expressades en mg/kg en pes sec. Comparació amb altres estudis (Samecka-Cymerman i Kempers, 1999; Chandra Sekhar i col·ls., 2005; Overesch i col·ls., 2007)

Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 54- Matriu de correlació de Pearson entre els metalls dels sòls superficials i el contingut de matèria orgànica (TOC%) i el pH de les mostres.**

	Al	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn	TOC	pH	
<b>Al</b>																							
<b>As</b>	0.40																						
<b>Ba</b>	0.05	-0.26																					
<b>Be</b>	0.74	0.63	-0.10																				
<b>Cd</b>	0.18	0.29	-0.13	0.32																			
<b>Co</b>	0.66	0.77	-0.03	0.88	0.21																		
<b>Cr</b>	0.75	0.65	-0.03	0.92	0.33	0.94																	
<b>Cu</b>	0.66	0.49	0.08	0.76	0.42	0.66	0.66																
<b>Fe</b>	0.73	0.79	-0.10	0.92	0.41	0.95	0.96	0.75															
<b>Hg</b>	-0.47	0.47	-0.08	-0.10	0.27	0.05	-0.12	0.09	0.07														
<b>Mn</b>	0.85	0.36	0.38	0.72	0.10	0.70	0.72	0.69	0.69	-0.35													
<b>Mo</b>	-0.48	0.51	-0.09	-0.08	0.26	0.13	-0.05	0.05	0.12	0.98	-0.34												
<b>Ni</b>	0.72	0.75	-0.05	0.91	0.27	0.97	0.94	0.65	0.95	-0.02	0.72	0.06											
<b>Pb</b>	0.24	-0.01	-0.18	0.05	0.58	-0.19	-0.07	0.33	0.03	-0.07	0.08	-0.16	-0.13										
<b>Sb</b>																							
<b>Se</b>																							
<b>Sn</b>																							
<b>Tl</b>	-0.26	-0.22	-0.07	-0.27	-0.49	-0.13	-0.22	-0.32	-0.30	-0.03	-0.23	0.00	-0.19	-0.42									
<b>V</b>	0.55	0.54	0.12	0.44	0.30	0.60	0.67	0.46	0.69	0.09	0.45	0.14	0.60	-0.07									
<b>Zn</b>	0.70	0.31	-0.15	0.69	0.74	0.46	0.64	0.67	0.65	-0.22	0.53	-0.27	0.53	0.57									
<b>TOC</b>	0.12	0.15	0.07	0.18	0.45	0.16	0.22	0.13	0.24	0.06	0.06	0.08	0.19	0.32									
<b>pH</b>	0.71	0.67	-0.15	1.00	0.23	0.90	0.91	0.65	0.92	-0.18	0.68	-0.09	0.92	-0.22									

Verd: correlació positiva, vermell: correlació negativa, Fons groc nivell de significació inferior a 0.01, color carbassa, nivell de significació inferior a 0.05



**Taula 55- Mitjana  $\pm$  DE de les concentracions de metalls en biota fluvial al tram fluvial del riu Ebre, expressades en mg/kg en pes sec.**

	Març 2005 (n=20)	Març 2006 (n=20)
Al	6600.2 $\pm$ 4199.6	3143.7 $\pm$ 2286.6
As	6.28 $\pm$ 1.53	6.94 $\pm$ 5.36
Ba	52.88 $\pm$ 44.65	52.12 $\pm$ 44.79
Be	0.42 $\pm$ 0.15	0.27 $\pm$ 0.22
Cd	0.25 $\pm$ 0.22	0.34 $\pm$ 0.47
Co	0.95 $\pm$ 0.49	5.07 $\pm$ 4.90
Cr	2.22 $\pm$ 3.52	10.47 $\pm$ 11.01
Cu	12.99 $\pm$ 7.29	11.16 $\pm$ 6.65
Fe	8467.3 $\pm$ 3799.4	6372.6 $\pm$ 5292.7
Hg	0.33 $\pm$ 0.37	0.18 $\pm$ 0.21
Mn	722.3 $\pm$ 1025.7	1178.2 $\pm$ 1978.1
Mo	0.59 $\pm$ 0.27	0.87 $\pm$ 1.10
Ni	7.82 $\pm$ 11.81	14.42 $\pm$ 11.16
Pb	10.42 $\pm$ 7.05	0.17 $\pm$ 0.16
Sb	0.06 $\pm$ 0.03	9.41 $\pm$ 10.01
Se	14.65 $\pm$ 8.38	0.50 $\pm$ 0.33
Sn	0.13 $\pm$ 0.22	0.10 $\pm$ 0.14
Tl	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.02
V	7.76 $\pm$ 4.21	9.98 $\pm$ 7.10
Zn	58.19 $\pm$ 47.40	84.00 $\pm$ 62.70

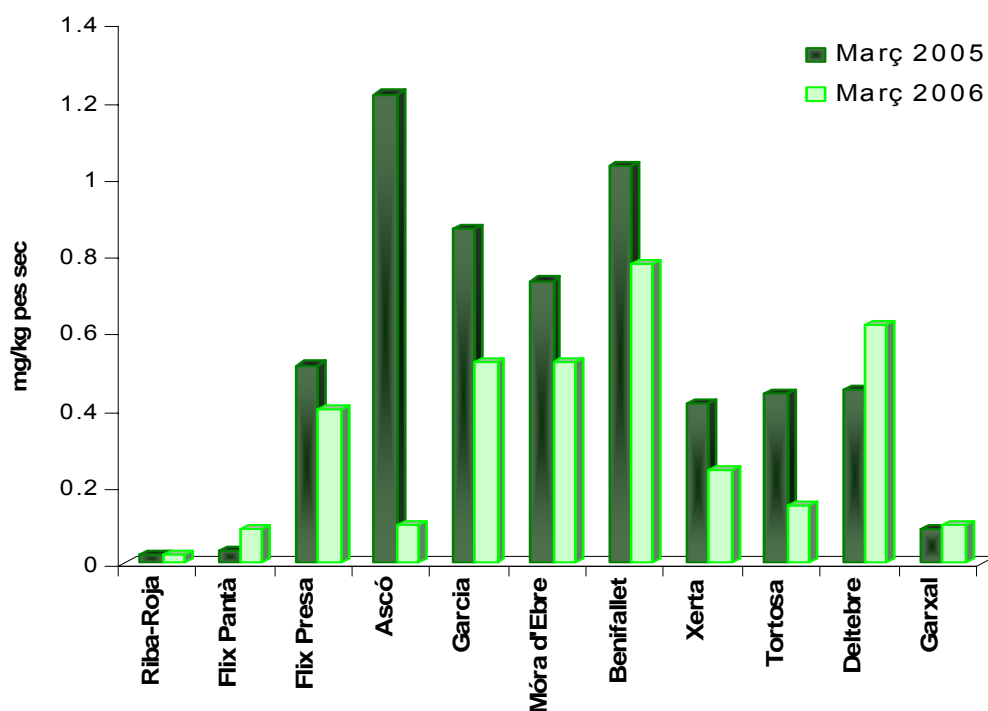
No es van buscar diferències estadísticament significatives entre les campanyes de mostreig, degut a la gran variabilitat entre les espècies recollides.

A la **Figura 46** es veu clarament l'augment de les concentracions de Hg en biota aigües avall de la presa de Flix per bioacumulació, amb un lleuger augment a Benifallet, probablement degut a les activitats agrícoles de la zona i a les d'aigües residuals urbanes que s'aboquen directament al riu. S'ha agafat com a blanc l'embarcament de Riba-Roja i el Pantà de Flix a l'alçada de la central hidroelèctrica de Riba-Roja, amb concentracions de Hg de l'ordre de 0.02 mg/kg. Els resultats es van comparar amb els realitzats en el riu Elbe a Alemanya, una zona àmpliament industrialitzada amb fàbriques de galvanització (Overesch i col·ls., 2007). Els nivells detectats en aquest recent estudi, van mostrar concentracions mitjanes de Hg en algues fluvials de 118 mg/kg.

El Hg en sediments va mostrar valors elevats durant la primera campanya de mostreig al 2005 a Flix i a Xerta. Durant el 2006, es va notar un augment de les concentracions d'aquest metall a Flix (2S4), Ascó (2S5) i Garcia (2S6) i va disminuir lleugerament a Móra d'Ebre (2S7) (**Figura 39**). Els nivells en sediments (**Figura 39**) i en



biota (**Figura 46**) indicaven que existia un cert escapament de Hg procedent del pantà de Flix.



**Figura 46- Concentracions de Hg en biota fluvial (attached algae) expressades en mg/kg en pes sec al llarg del riu Ebre, des de Riba-Roja fins a la seva desembocadura.**

L'ACP (**Figura 47**) s'ha realitzat amb la finalitat de correlacionar els nivells de metalls en mostres de biota fluvial amb els dels sediments superficials fluvials. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria només el 49.01% de la variança total de totes les mostres. Pel tram fluvial del riu Ebre i pel Priorat, en general, les concentracions en sediments i en biota van ser similars (encerclades en vermell). A la **Figura 47 A i B**, van presentar una distribució similar, així doncs, semblava que existís una correlació entre els nivells detectats en ambdues matrius.

A la **Figura 48** es representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant que es va realitzar amb totes les mostres de biota fluvial recollides. Amb finalitat de correlacionar els nivells de metalls en mostres de biota fluvial amb les fonts potencials de contaminació es va realitzar una anàlisi multivariant mitjançant un ACP. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria només el 51.17% de la variança total de totes les mostres. El primer component principal (factor 1), que explica el 27.01% de la variança, està forta i positivament correlacionat amb els metalls pesants As, Ba, Mn, i V (**Taula 56**). Per altra banda, el segon component principal, que explica un 13.01% de la



variança, es troba altament correlacionat amb l'Al, el Hg i el Se. Finalment, el tercer component (que explica l'11.15% de la variança restant) està fortament correlacionat amb el Cr i el Mo.

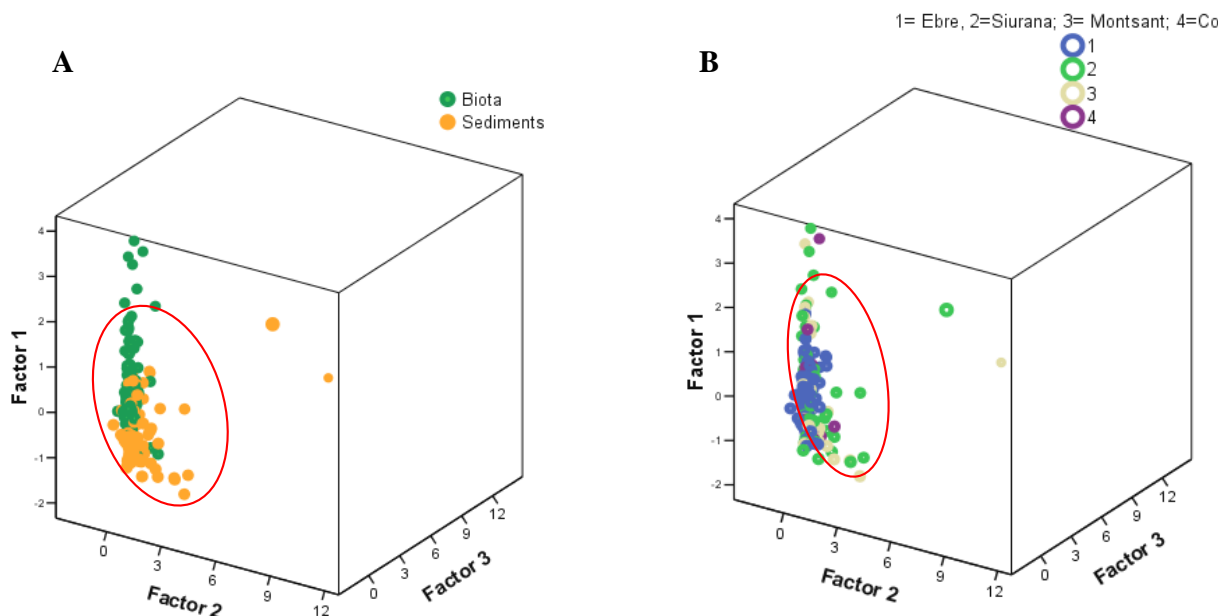


Figura 47- APC de les concentracions de biota i sediments superficials en del tram fluvial del riu Ebre i del Priorat (2005-2007). Agrupacions segons la matriu (A) i els rius (B).

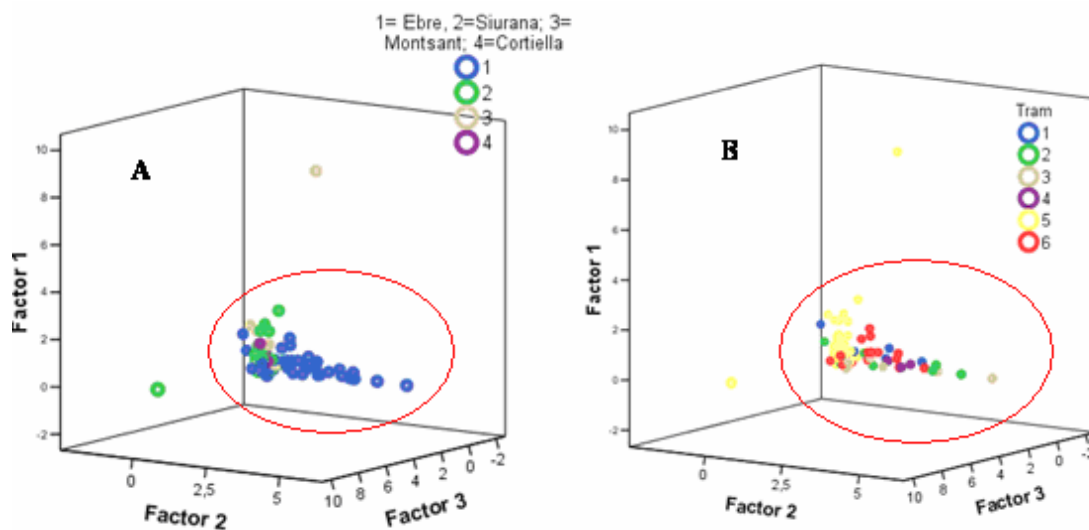


Figura 48- APC de les concentracions de biota en del tram fluvial del riu Ebre i del Priorat (2005-2007). Agrupacions segons els rius (A) i els trams de mostreig (B).



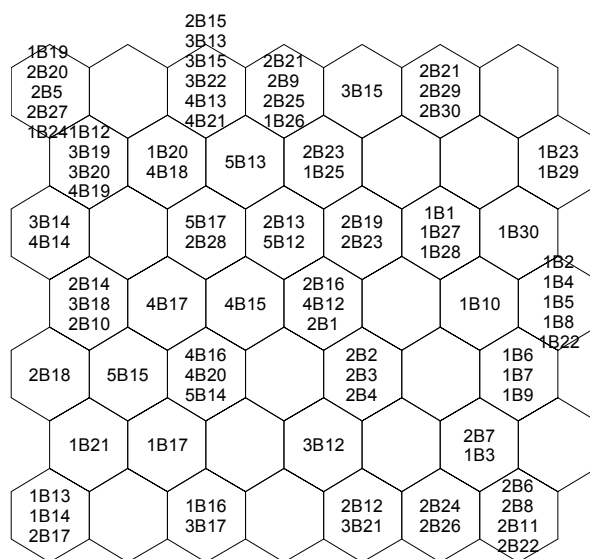
La majoria de la biota del tram català del riu Ebre i del Priorat, presentava un comportament similar, formant una mateixa agrupació, en el centre de la figura. Degut a les altes concentracions de Mn en les mostres de sediments i biota fluvial de l'Embassament de Siurana i del Pantà de Margalef, dues de les mostres de biota van acumular grans quantitats d'aquest element i es van diferenciar clarament de la resta.

**Taula 56- Matriu de components correlacionats amb els metalls, per totes les mostres de biota de la conca catalana del riu Ebre.**

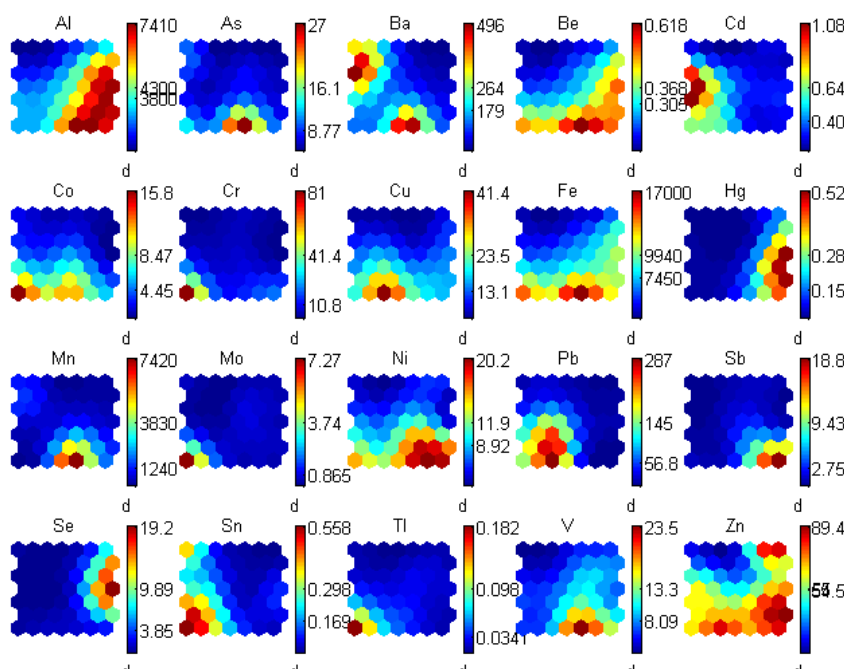
	1	2	3
<b>Al</b>	0.321	0.663	0.136
<b>As</b>	0.912	0.086	0.028
<b>Ba</b>	0.794	-0.145	-0.006
<b>Be</b>	0.440	0.671	0.128
<b>Cd</b>	0.023	-0.072	0.225
<b>Co</b>	0.494	-0.111	0.584
<b>Cr</b>	0.039	0.018	0.974
<b>Cu</b>	0.206	0.187	-0.128
<b>Fe</b>	0.649	0.477	0.227
<b>Hg</b>	-0.079	0.806	-0.061
<b>Mn</b>	0.914	0.039	-0.072
<b>Mo</b>	-0.011	0.024	0.967
<b>Ni</b>	0.262	-0.034	0.154
<b>Pb</b>	-0.059	-0.117	0.209
<b>Sb</b>	-0.007	0.102	0.076
<b>Se</b>	-0.080	0.897	-0.082
<b>Sn</b>	0.011	-0.038	-0.012
<b>Tl</b>	0.081	-0.003	0.068
<b>V</b>	0.738	0.189	0.209
<b>Zn</b>	-0.044	0.186	-0.145

A les **Figures 49 i 50**, es pot apreciar que les mostres amb majors concentracions en biota d'As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Mo, Tl i V són les corresponents a les mostres del Priorat, sobretot a les situades a les zones properes als embassaments i pantans (punts 12 i 21), i a Falset, Bellmunt del Priorat i el Masroig (punts 16, 17 i 18, respectivament). Majors concentracions d'Al, Hg, Se i Be es van detectar al Tram alt del riu Ebre en zones properes a Flix, o aigües avall fins a Garcia, degudes principalment a la biacumulació d'aquests metalls des dels sediments i l'aigua fluvial.





**Figura 49- Xarxa hexagonal dels resultats presentats a les Taules A7.1 a A7.6 de l'Annex 7.**



**Figura 50- SOM o mapa global per comparar les concentracions de biota de la conca catalana del riu Ebre i els rius del Priorat.**



## 4.3- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE LA SALUT PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS

Durant els últims anys s'han incrementat els estudis centrats en avaluar si la contaminació ambiental, principalment de l'aigua i els sòls per certs contaminants. La finalitat de molts dels estudis d'avaluació del risc per a la salut de la població, ha estat pressuposar si l'exposició a aquests contaminants pot arribar a implicar un risc ambiental addicional pels humans. La població infantil és, potencialment, la més afectada per aquest tipus de contaminació (De Miguel i col·ls., 2007). En l'avaluació de l'exposició a contaminants ambientals es determina la quantitat de contaminant a la que la població es troba exposada, a sigui a través de l'aire, l'aigua o els sòls. Aquesta dada és necessària per tal de caracteritzar i avaluar el risc sobre la salut que potencialment suposen alguns contaminants.

### 4.3.1- AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ A METALLS EN L'AIGUA DE CONSUM

#### 4.3.1.1- Comparació amb els nivells de seguretat i els valors legiscats

Les concentracions dels metalls en aigua de consum de les poblacions de ribera de l'Ebre es recullen a la **Taula A2.5** de l'**Annex 2**. A la comarca del Priorat, s'ha assumit que els nivells de metalls en aigua destinada al consum humà són els dels rius Siurana, Montsant i Cortiella (**Taula A2.2** i **A2.3** de l'**Annex 2**.) Els rius, o bé actuen com a recarregadors dels aqüífers de la zona, o bé s'utilitzen directament per a la captació de l'aigua destinada al consum humà (**Taula 4** de la Introducció). Les concentracions obtingudes es van comparar amb els nivells de seguretat establerts per a la ingesta d'aigua de la **Taula 57** (US EPA, 2001; 2004; 2006). 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 pels quals no es coneixen efectes adversos no cancerígens, sobre la salut de les persones i que permeten un marge adient de seguretat, per una intoxicació aguda (MCLG), i per una intoxicació crònica en adults de 70 anys d'edat (DWEL) (US EPA, 2006).

D'entre totes les aigües analitzades, cap dels valors va superar els MCLG. Per tant, les concentracions de metalls en aigua, no suposarien intoxicacions potencials agudes per la



seva ingesta. En canvi, un consum continuat d'aigua amb les concentracions de Mn, als punts de mostreig 12 a l'embassament de Siurana i al 19, al Pantà de Margalef de la comarca del Priorat gairebé superarien els nivells de seguretat establerts per una intoxicació crònica en adults de 70 anys d'edat. Segons l'ATSDR (2000c), aproximadament entre un 3 i un 5% del Mn ingerit no és eliminat de l'organisme, ja que és un element essencial i necessari. El cos humà normalment controla la quantitat de manganès que s'absorbeix. Per exemple, si s'ingereixen grans quantitats de Mn en la dieta, el cos és capaç d'excretar-lo, mantenint una concentració aproximadament constant (ATSDR, 2000c). Una deficiència de Fe en l'organisme, pot fer que els individus esposats a Mn siguin més susceptibles a intoxicacions per aquest metall (Kakkar i Jaffery, 2005). En un estudi realitzat en dues petites poblacions de Grècia, en adults amb una mitjana de 67 anys, i que van consumir aigua amb nivells de 1.80 a 2.30 mg/L de Mn, els resultats van demostrar un augment d'alteracions neurològiques similars a les descrites per exposicions laborals cròniques a Mn (manganisme) (ATSDR, 2000c).

Per **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. Els nivells de seguretat *one-day* i *ten-day* pel Mn gairebé van ser superats de nou a la comarca del Priorat. Els nens són més susceptibles que no pas els adults als efectes del Mn. La majoria dels estudis realitzats fins a l'actualitat determinen les concentracions de Mn en aigua de consum i en la dieta per tal de determinar els possibles efectes sobre la població infantil. La ingesta d'altres concentracions de Mn, podria suposar un augment dels efectes neurològics d'aquest element (ATSDR, 2000c).

Els gestors de les aigües municipals urbanes, i segons el RD 140/2003, han de tractar-les de manera que no es superin les concentracions dels paràmetres establerts en els annexes A i B de la llei. El Mn es troba inclòs en l'annex C, considerant-lo com a valor indicador (BOE, 2003). Caldria doncs determinar si els tractaments de cloració influeixen en la presència del Mn en aigua, per evitar possibles intoxicacions cròniques a partir de l'aigua de consum. L'eliminació efectiva de l'excés de Mn en aigua destinada al consum humà, ja s'està realitzant per osmosi inversa i/o per oxidació dels òxids de Mn de l'aigua, segons dades subministrades pels ajuntaments de Cornudella, Poboleda, Torroja del Priorat i Gratallops. Properament s'iniciarà un estudi a la comarca del Priorat, subvencionat pels "Premis Estudis 2006" de la Fundació Caixa Sabadell, per avaluar l'efectivitat d'aquestes tècniques en l'aigua destinada al consum humà, i determinar si els processos utilitzats



combinats amb la cloració de l'aigua, suposen un augment o una disminució del risc per a la població.

El Zn, tampoc va superar per a tots els punts de mostreig els nivells de seguretat establerts de *DWEL* (US EPA, 2006). El Zn és un element essencial en la dieta, que generalment no provoca efectes adversos sobre la salut de tipus no cancerigen, fins que les concentracions no superen entre 10 i 15 vegades els nivells de seguretat. Una ingesta continua d'aigua, amb les concentracions de Zn detectades a la conca catalana del riu Ebre, podria augmentar la incidència d'anèmies i la disminució en els nivells de colesterol dels seus habitants (ATSDR, 1999).

**Taula 57- Nivells de seguretat per a la ingesta d'aigua, expressats en µg/L (US EPA, 2001; 2004a).**

	<i>MCLG</i>	<i>One-day</i>	<i>Ten-day</i>	<i>DWEL</i>
<b>Al</b>				
<b>As</b>				10.0
<b>Ba</b>	2000.0	700.0	700.0	7000.0
<b>Be</b>	4.0	30000.0	30000.0	7.0
<b>Cd</b>	5.0	40.0	40.0	20.0
<b>Co</b>				
<b>Cr</b>	100.0	1000.0	1000.0	100.0
<b>Cu</b>	1300.0			0.0
<b>Fe</b>				
<b>Hg</b>	2.0	2.0	2.0	10.0
<b>Mn</b>		1000.0	1000.0	1600.0
<b>Mo</b>		80.0	80.0	200.0
<b>Ni</b>		1000.0	1000.0	70.0
<b>Pb</b>				
<b>Sb</b>	6.0	10.0	10.0	10.0
<b>Se</b>	50.0			200.0
<b>Sn</b>				
<b>Tl</b>	0.5	7.0	7.0	2.0
<b>V</b>				
<b>Zn</b>		6000.0	6000.0	10000.0

Per tal d'avaluar l'exposició a Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V i Zn de l'aigua de consum per ingesta i absorció dèrmica, es va dividir la conca catalana del riu Ebre en tres trams. Al **Tram Alt** es van incloure les poblacions de Riba-Roja d'Ebre, Flix, Ascó, Móra d'Ebre i Garcia. Pel **Tram Baix** es van considerar les localitats de Miravet, Xerta, Tortosa i



Deltebre. Les mostres en ambdós trams es van prendre durant els mesos de març i agost del 2006. Pel **Tram del Priorat** es van considerar les poblacions de Cornudella, Torroja del Priorat, Gratallops, Falset, Bellmunt del Priorat, Porrera, la Vilella Baixa i Margalef. Es van considerar les mostres d'aigua fluvial com a aigua destinada al consum humà. Les mostres es van prendre durant el 2006 (gener, abril, octubre) i el 2007 (gener i abril). Les mitjanes de les concentracions en aigua de consum, així com les desviacions estàndard es van obtenir a partir de totes les dades d'aigua de consum de les diferents campanyes de monitorització (**Taula 58**). Quan les concentracions d'un metall van ser inferiors al seu límit de detecció, es va utilitzar la meitat de límit de detecció com a concentració (Chandra Sekhar i col·ls., 2003; Bocio i col·ls., 2005). Per tal d'establir l'exposició a metalls, es van avaluar dos grups de població: adults i nens.

**Taula 58- Mitjana  $\pm$  DE en les concentracions de metalls en aigua de consum, expressades en mg/L.**

	Tram Alt (n=10)	Tram Baix (n=10)	Tram Priorat (n=45)
<b>Al</b>	1.62E-02 $\pm$ 3.25E-02	1.62E-02 $\pm$ 3.44E-02	3.20E-02 $\pm$ 3.48E-02
<b>As</b>	4.66E-04 $\pm$ 5.85E-04	1.64E-04 $\pm$ 1.57E-04	8.98E-04 $\pm$ 7.27E-04
<b>Be</b>	5.00E-04 $\pm$ -	5.00E-04 $\pm$ -	5.00E-04 $\pm$ -
<b>Cd</b>	5.00E-05 $\pm$ -	5.00E-05 $\pm$ -	2.65E-05 $\pm$ 8.03E-06
<b>Cr</b>	1.22E-04 $\pm$ 4.21E-05	5.00E-05 $\pm$ 1.24E-12	1.42E-03 $\pm$ 9.18E-04
<b>Fe</b>	1.17E-02 $\pm$ 6.28E-03	1.58E-02 $\pm$ 1.62E-02	3.26E-02 $\pm$ 3.94E-02
<b>Hg</b>	1.38E-04 $\pm$ 8.01E-05	1.76E-04 $\pm$ 1.66E-04	1.00E-04 $\pm$ -
<b>Mn</b>	1.69E-03 $\pm$ 2.92E-03	3.14E-04 $\pm$ 4.84E-04	3.28E-02 $\pm$ 1.13E-01
<b>Ni</b>	8.34E-04 $\pm$ 7.16E-04	3.04E-04 $\pm$ 3.54E-04	3.08E-03 $\pm$ 3.01E-03
<b>Pb</b>	2.41E-04 $\pm$ 1.62E-04	2.00E-04 $\pm$ 1.31E-04	6.21E-04 $\pm$ 8.39E-04
<b>V</b>	6.51E-04 $\pm$ 3.15E-04	1.21E-03 $\pm$ 1.03E-03	2.94E-03 $\pm$ 2.18E-03
<b>Zn</b>	1.90E-02 $\pm$ 7.50E-03	8.21E-03 $\pm$ 4.44E-03	2.98E-03 $\pm$ 2.16E-03

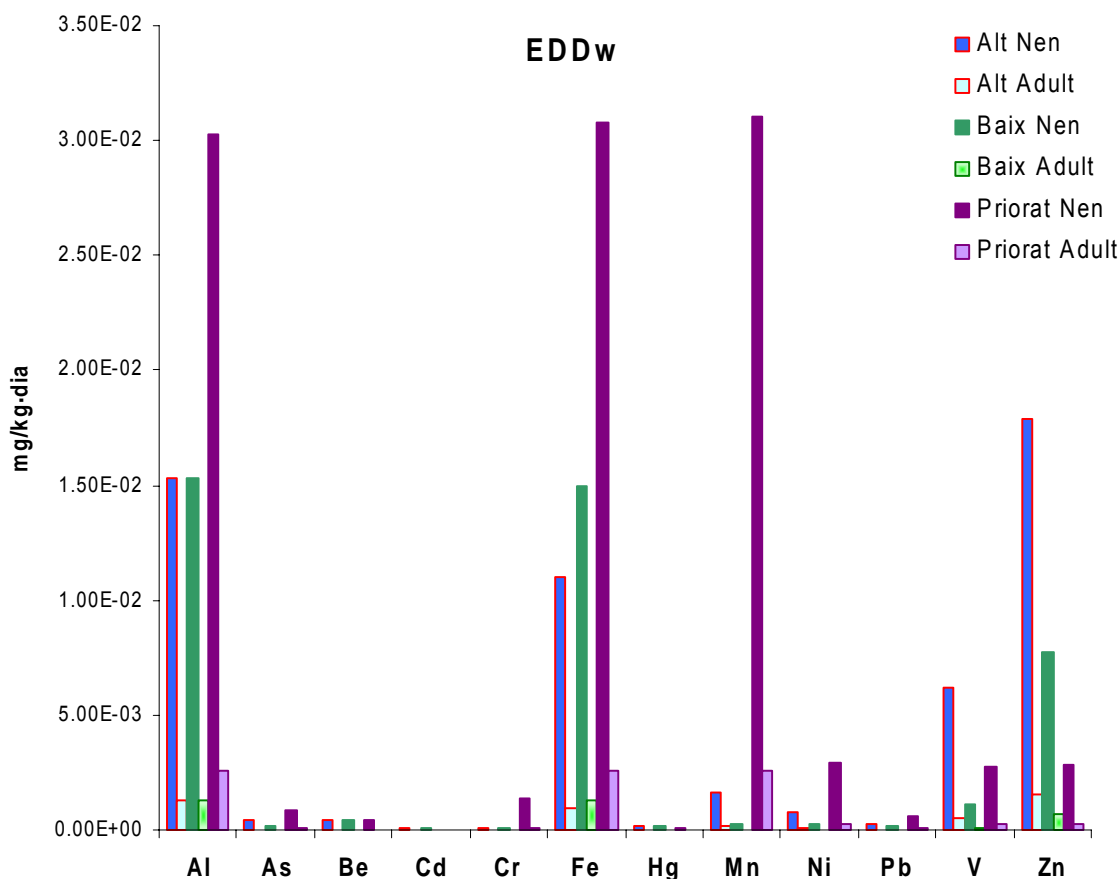
En vermell es marquen les concentracions de metalls no detectats i per tant no hi figura la desviació estàndard.

#### 4.3.1.2 - Ingesta d'aigua: Estimated oral dose (EDDw)

A la **Taula A8.1** de l'**Annex 8** es recullen els resultats de les exposicions estimades de metalls a partir de l'aigua de consum per ingesta. Es presenten els resultats de la mitjana, la mediana, la desviació estàndard i els percentils 10%, 50% i 90% de l'anàlisi de la variabilitat. Per aquells metalls en què la concentració es va trobar per sota del seu LOD, l'estudi de variabilitat no es va realitzar.



A la **Figura 51** es pot apreciar com l'exposició estimada d'ingesta de metalls ( $EDD_w$ ) en nens a partir de l'aigua era molt superior a la dels adults. En el cas dels nens, l'exposició presentava valors superiors, degut a que per calcular l'exposició predita, pel pes corporal dels nens s'utilitzava un valor mitjà de 15.0 kg, amb un màxim de 26.0 kg i un mínim de 6.0 kg (distribució triangular, **Taula 13**). Pels adults, en canvi, la mitjana del pes corporal utilitzada va ser de 77.1 kg amb una desviació de 13.5 kg.



**Figura 51- Exposició estimada a metalls per ingesta d'aigua en nens i adults, Estimated oral dose ( $EDD_w$ ), al Tram Alt (Alt) i Baix (Baix) del riu Ebre i al Priorat.**

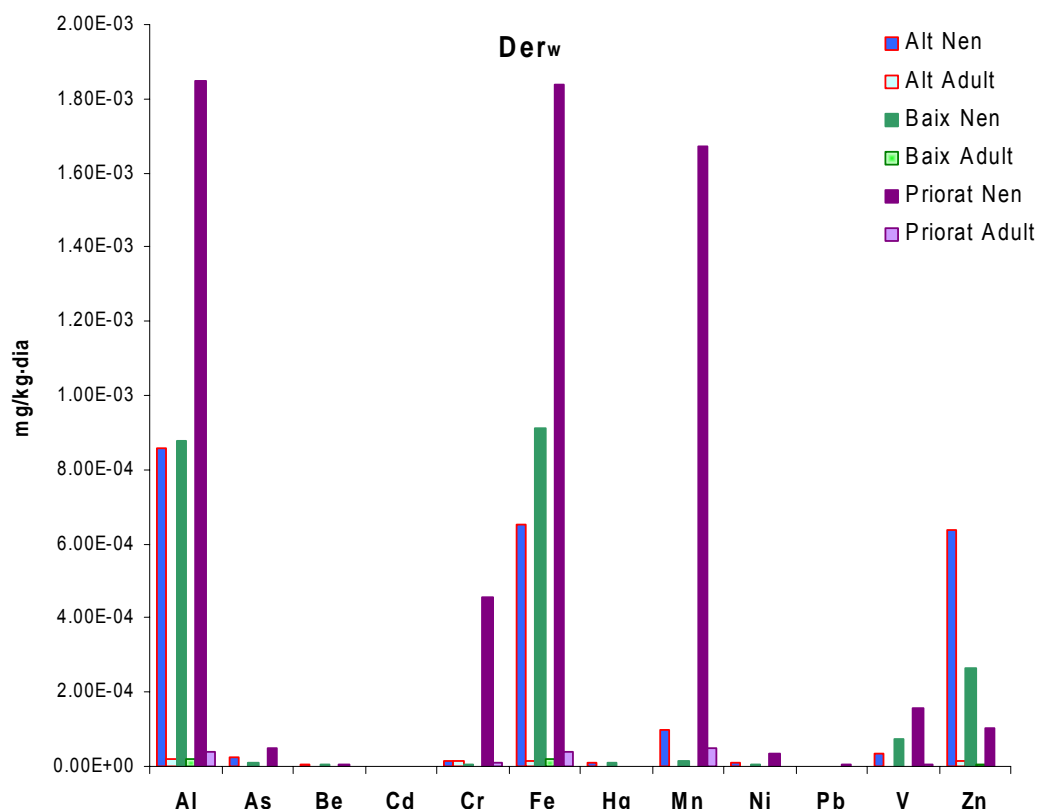
Per trams de mostreig, i degut principalment a que les concentracions d'Al ( $3.20 \cdot 10^{-2}$  mg/L), Fe ( $3.26 \cdot 10^{-2}$  mg/L), i Mn ( $3.28 \cdot 10^{-2}$  mg/L) al Priorat van ser clarament superiors als del Tram Alt i Baix. Les exposicions estimades, tant per adults com per nens van ser majors. Les concentracions de Zn i del V van ser superiors al Tram Alt del riu Ebre, i conseqüentment es van obtenir exposicions més altes. La  $EDD_w$  pel V en nens va ser de  $3.53 \cdot 10^{-5} \pm 1.77 \cdot 10^{-4}$  mg/kg·dia i en adults de  $8.20 \cdot 10^{-7} \pm 1.84 \cdot 10^{-6}$  mg/kg·dia al Tram Alt, mentre que pel Zn,  $6.36 \cdot 10^{-4} \pm 3.03 \cdot 10^{-3}$  i per adults  $1.43 \cdot 10^{-5} \pm 3.08 \cdot 10^{-5}$  mg/kg·dia. L'alt



valor de la desviació estàndard de l'exposició, va ser degudes principalment a la gran disparitat entre els resultats de les concentracions de metalls al llarg del tram de mostreig.

#### 4.3.1.3 - Absorció dèrmica: Estimated daily metal dermal absorption ( $Der_w$ )

A la **Taula A8.2** de l'**Annex 8** es recullen els resultats de les exposicions estimades a partir de l'absorció dèrmica de metalls de l'aigua de consum ( $Der_w$ ). Es presenten els resultats de la mitjana, la mediana, la desviació estàndard i els percentils 10%, 50% i 90% de l'anàlisi de la Variabilitat. Per aquells metalls en què la concentració es va trobar per sota del seu LOD, l'estudi de variabilitat no es va realitzar. A la **Figura 52** es pot apreciar com l'exposició estimada per absorció dèrmica de metalls en nens a partir de l'aigua era molt superior a la dels adults. Es van utilitzar les dades d'àrea total de superfície corporal (SA, **Taula 13**) en nens de  $423.00 \pm 73.00 \text{ cm}^2/\text{kg}$  de pes corporal i en adults de  $248.00 \pm 28.00 \text{ cm}^2/\text{kg}$ , totes dues amb una distribució lognormal.



**Figura 52- Exposició estimada a metalls per absorció dèrmica d'aigua en nens i adults, Estimated daily metal dermal absorption ( $Der_w$ ) al Tram Alt i Baix del riu Ebre i al Priorat.**



De nou el pes va ser un dels paràmetres determinants en el càlcul de l'exposició predita. Es va suposar en ambdós càlculs que el temps d'exposició del bany era de 12 minuts al dia, amb un màxim de 20 i un mínim de 8 minuts al dia. Chandra Sekhar i col·laboradors (2003) havien proposat temps d'exposició diferents per nens i per adults. En nens el temps d'exposició era de 30 minuts diaris al bany, suposant 305 banys anuals, mentre que el temps en adults disminuïa fins a 15 minuts diaris amb un total de 350 banys anuals (Chandra Sekhar i col·ls., 2003). Aquestes dades van ser utilitzades durant la creació de l'aplicació *HRA metales pesados*, ja que es van considerar com a paràmetres més ajustats a la realitat (Bouma i col·ls., 2005). Per trams de mostreig, i degut principalment a que les concentracions d'Al, Fe i Mn al Priorat, les exposicions estimades van ser clarament superiors a les del Tram Alt i Baix, tant per adults com per nens. Les concentracions de Zn i pel V van ser majors al Tram Alt del riu Ebre, i conseqüentment es van obtenir exposicions més altes.

#### **4.3.2- AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ A METALLS A PARTIR DE LES PARTÍCULES DE SÒLS**

Les concentracions dels metalls en sòls superficials de les poblacions de ribera de l'Ebre es recullen a la **Taules A6.1 a A6.3** de l'**Annex 6**, mentre que els de la comarca del Priorat es presenten a les **Taules A6.4 i A6.5**. La **Taula 59** recull les mitjanes de les concentracions de metalls en sòls de totes les campanyes de monitorització, per les localitats estudiades de cada tram de mostreig.

##### **4.3.2.1- Ingesta de sòls**

Les concentracions estimades de metalls que podien ser ingerits a partir de la resuspensió de les partícules de sòls pels diferents grups de població es presenten a la **Taula A8.4** de l'**Annex 8**. Es recullen també els resultats de la mitjana, la mediana, la desviació estàndard i els percentils 10%, 50% i 90% de l'anàlisi de la Variabilitat. Per aquells metalls en què la concentració es va trobar per sota del seu LOD, l'estudi de variabilitat no es va realitzar. Les partícules sòlides suspeses (PST) a l'atmosfera originades en processos de combustió, per resuspensió dels sòls per efecte del vent, o de pràctiques agrícoles, solen ser de mida molt petita i elevada àrea específica (Smith, 1996; Jang i col·ls., 2007; Mari i col·ls., 2007). Els metalls, presenten una forta tendència a estar presents en fase adsorbida en les partícules sòlides en suspensió (Departament de Medi Ambient i Habitatge, 2005).





Les mostres de sòls superficials contenen material particulat inferior a 10 micres (PM<sub>10</sub>). A partir del dia 1 de gener de 2005, i segons el Reial decret 1073/2002, de 18 d'octubre, els valors de referència per les PST van quedar derogats i substituïts pel terme PM<sub>10</sub>. Aquest tipus de partícules són les que poden ser inhalades i absorbides directament als pulmons.

El Departament de Medi Ambient i Habitatge, disposa de sensors automàtics situats a Tortosa que permeten mesurar els nivells de contaminants particulats. Degut a que no es disposava de dades de material particulat en sòls al Tram Alt i al Priorat, es van utilitzar altres dades de zones rurals del Camp de Tarragona (L'Arboç) i Els Torms (Les Garrigues), respectivament, amb característiques similars. Les mitjanes anual d'aquests contaminants en l'estació automàtica de Tortosa (Dades XVPCA, Departament de Medi Ambient i Habitatge 2006), es resumeixen a la **Taula 60**. El RD 1073/2002 estableix que els valors màxims de PTS en aire no han de sobrepassar els 150 µg/m<sup>3</sup>, i com es pot observar, cap de les concentracions mitjanes anuals va superar els valors legislats.

**Taula 59- Mitjana ± DE en les concentracions de metalls en sòls superficials, expressades en mg/kg**

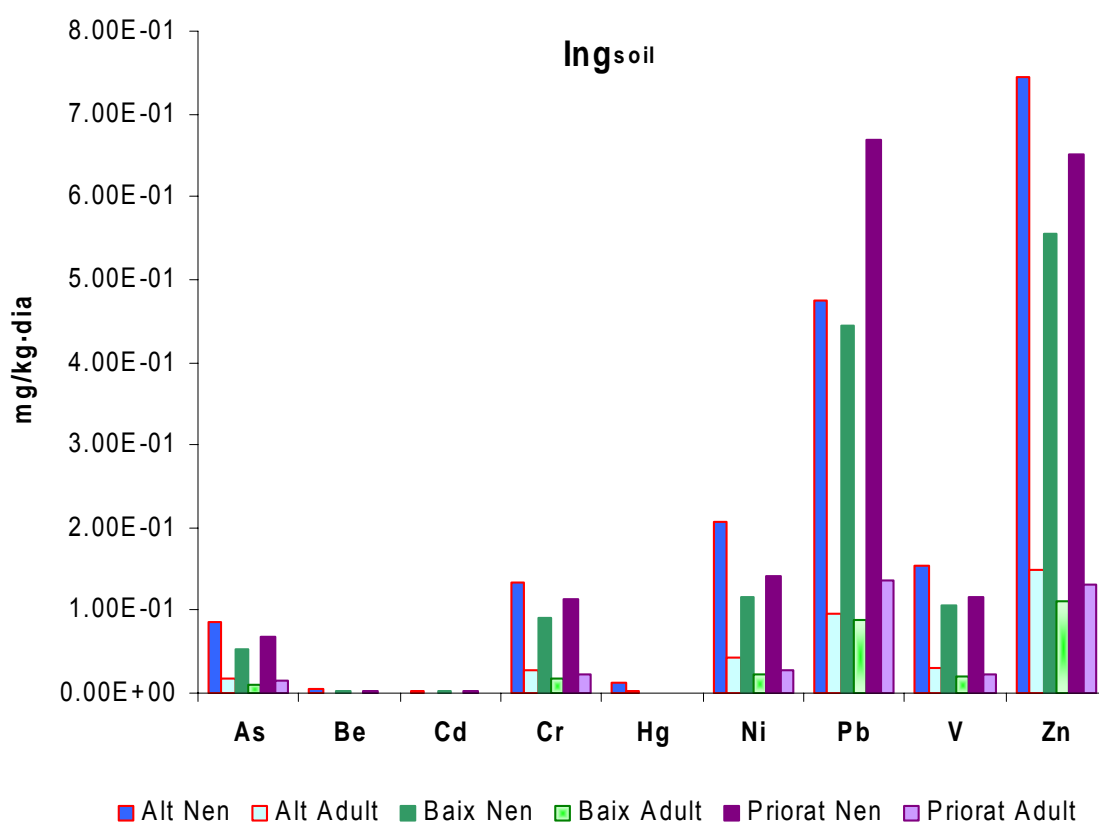
	Tram Alt (n=5)	Tram Baix (n=5)	Priorat (n=45)
<b>Al</b>	5.06E+03 ± 1.93E+03	6.56E+03 ± 2.09E+03	7.91E+03 ± 4.13E+03
<b>As</b>	1.27E+01 ± 1.77E+01	7.77E+00 ± 2.56E+00	1.04E+01 ± 4.54E+00
<b>Be</b>	6.89E-01 ± 1.05E+00	4.23E-01 ± 1.06E-01	5.65E-01 ± 1.92E-01
<b>Cd</b>	4.17E-01 ± 7.68E-01	2.74E-01 ± 9.34E-02	2.98E-01 ± 1.96E-01
<b>Cr</b>	2.02E+01 ± 3.00E+01	1.36E+01 ± 3.70E+00	1.72E+01 ± 7.57E+00
<b>Fe</b>	1.38E+04 ± 5.27E+03	1.49E+04 ± 5.51E+03	2.07E+04 ± 9.14E+03
<b>Hg</b>	2.04E+00 ± 6.08E+00	6.84E-02 ± 7.99E-02	5.58E-02 ± 3.56E-02
<b>Mn</b>	4.63E+02 ± 7.03E+02	3.12E+02 ± 9.01E+01	4.06E+02 ± 1.92E+02
<b>Ni</b>	3.15E+01 ± 5.64E+01	1.74E+01 ± 4.46E+00	2.11E+01 ± 8.75E+00
<b>Pb</b>	7.25E+01 ± 1.40E+02	6.66E+01 ± 4.70E+01	1.02E+02 ± 1.64E+02
<b>V</b>	2.28E+01 ± 3.43E+01	1.60E+01 ± 4.98E+00	1.76E+01 ± 5.10E+00
<b>Zn</b>	1.10E+02 ± 1.77E+02	8.29E+01 ± 2.59E+01	9.75E+01 ± 5.05E+01

A la **Figura 53** es pot apreciar com l'exposició estimada d'ingesta de metalls en nens a partir de les partícules de sòls era molt superior a la dels adults (Ing<sub>soil</sub>). En el cas dels nens, l'exposició presentava valors superiors a la dels adults, degut a que per calcular l'exposició predita es va utilitzar tant el pes com la quantitat estimada d'ingesta diària de sòls (**Taula 13** dels Materials i Mètodes).



**Taula 60- Mitjana anual de les concentracions de materials particulats en els diferents estudis i nivell màxim, expressades en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

	Els Torms (Les Garrigues)	L'Arboç (Tarragona)	Tortosa	Nivell Màxim RD 1073/2002
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	17	43	36	150



**Figura 53- Exposició estimada a metalls per ingesta de partícules de sòls (Ing soils) al Tram Alt i Baix del riu Ebre i al Priorat, per nens i per adults.**

Es pot apreciar clarament que els nivells d'Al, Fe i Mn ingerits van ser més alts comparant-los amb la resta dels metalls, tant per nens com per adults (**Taula 61**). Aquests nivells van ser superiors en el Tram Alt amb valors que va oscil·lar entre 0.55 mg/kg·dia de Mn en adults al Priorat fins a i 923.0 mg/kg·dia de Fe en nens al Tram Alt.



**Taula 61- Exposició estimada a Al, Fe i Mn per ingesta de partícules de sòls ( $Ing_{soils}$ ) al Tram Alt (Alt) i Baix del riu Ebre i al Priorat, expressada en mg/kg·dia, per nens i per adults.**

	Alt Nen	Alt Adult	Baix Nen	Baix Adult	Priorat Nen	Priorat Adult
<b>Al</b>	3.36E+01	6.74	4.38E+01	8.74	5.28E+01	1.06E+01
<b>Fe</b>	9.23E+01	1.84E+01	9.88E+01	1.98E+01	1.39E+02	2.77E+01
<b>Mn</b>	3.12	6.14E-01	2.07E+00	4.17E-01	2.69E+00	5.48E-01

#### **4.3.2.3- Inhalació de partícules de sòls amb metalls**

Les concentracions estimades de metalls que podien ser inhalats a partir de la resuspensió de les partícules de sòls pels diferents grups de població es presenten a la **Taula A8.5** de l'**Annex 8**. Es mostren també els resultats de la mitjana, la mediana, la desviació estàndard i els percentils 10%, 50% i 90% de l'anàlisi de la Variabilitat. Per aquells metalls en què la concentració es va trobar per sota del seu LOD, l'estudi de variabilitat no es va realitzar.

Per tal de calcular la concentració de cada metall inhalat, expressat en mg/(kg·dia), es van tenir en compte les característiques individuals de cada grup de població descrites a la **Taula 13** (Abrahams i col·ls., 2002; Granero i col·ls., 2002; Nadal i col·ls., 2004c, 2005a, Mari i col·ls., 2006, US EPA, 1999; EC, 2003), juntament amb els valors de matèria particulada en aire de la **Taula 60**.

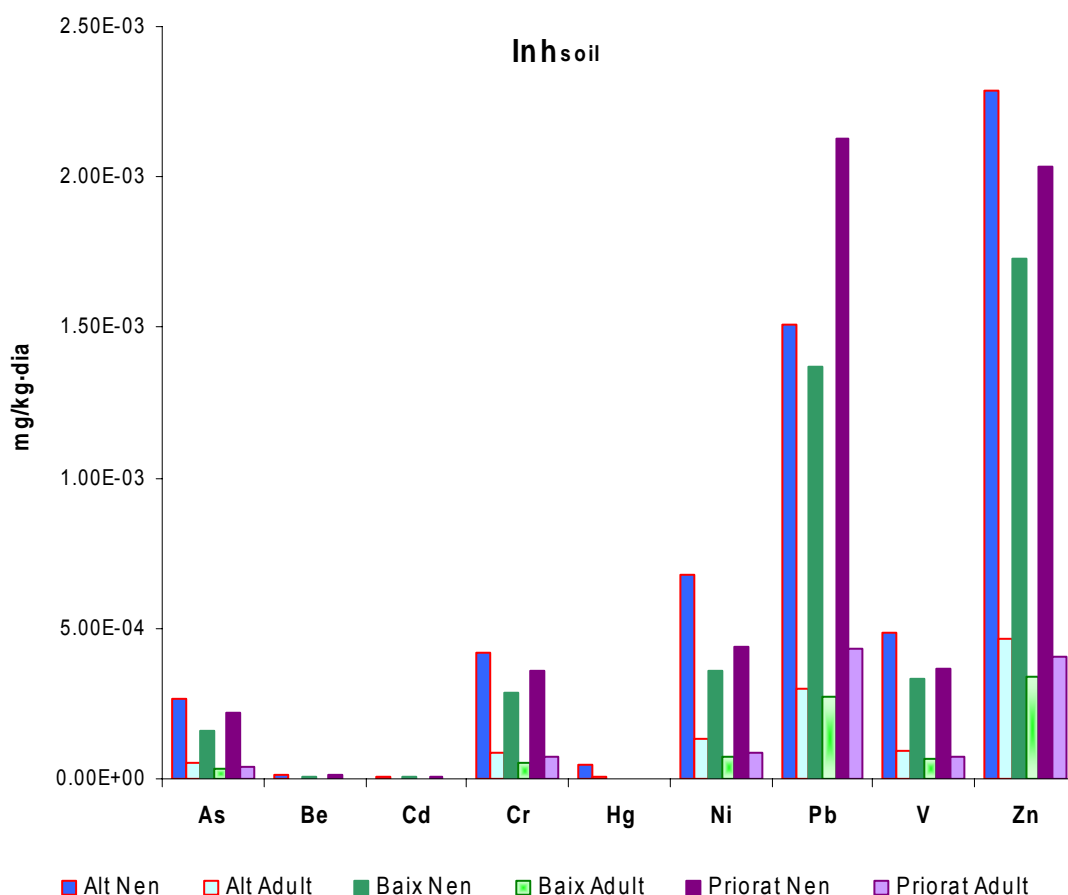
**Taula 62- Exposició estimada a Al, Fe i Mn per inhalació de partícules de sòls ( $Inh_{soils}$ ) al tram alt i baix del riu Ebre i al Priorat, expressada en mg/kg·dia.**

	Alt Nen	Alt Adult	Baix Nen	Baix Adult	Priorat Nen	Priorat Adult
<b>Al</b>	1.05E-01	2.07E-02	1.37E-01	2.72E-02	1.65E-01	3.23E-02
<b>Fe</b>	2.88E-01	5.72E-02	3.11E-01	6.15E-02	4.29E-01	8.56E-02
<b>Mn</b>	9.62E-03	1.90E-03	6.53E-03	1.29E-03	8.48E-03	1.67E-03

A la **Figura 54** es representa la concentració predita inhalada per cada grup de població per cadascun dels trams de mostreig ( $Inh_{soil}$ ). Els valors detectats d'inhalació van ser inferiors en el cas dels adults respecte als nens, tot i que la tendència per ambdós grups de població va ser la mateixa a la de la ingesta de sòls. Es pot apreciar clarament que, de nou, els nivells d'Al, Fe i Mn inhalats van ser més alts comparant-los amb la resta dels



metalls, tant per nens com per adults (**Taula 62**). Aquests nivells van ser inferiors als predits per ingesta de sòls.



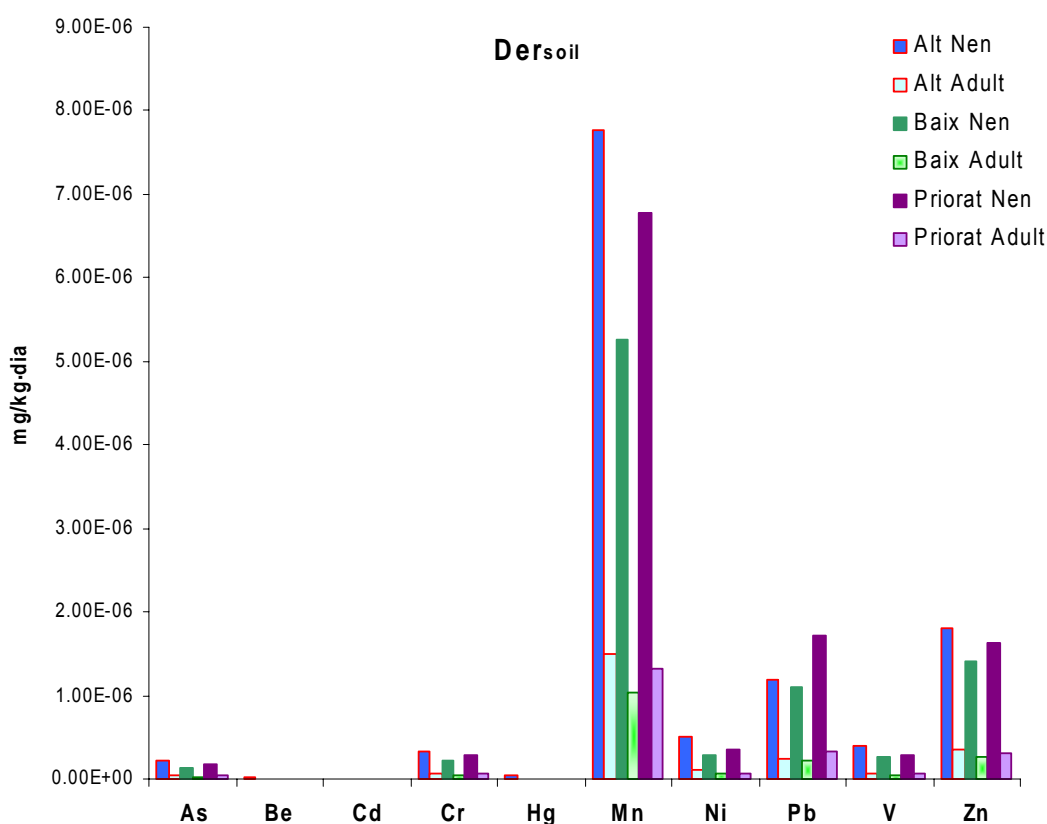
**Figura 54- Exposició estimada a metalls per inhalació de partícules de sòls (Inh soils) al Tram Alt i Baix del riu Ebre i al Priorat, per nens i per adults.**

#### **4.3.2.4 Absorció dèrmica de metalls dels sòls**

Per tal d'avaluar l'exposició per absorció dèrmica de metalls de les partícules de sòls ( $Der_{soil}$ ), s'han utilitzat també dos grups de població: nens i adults. Les concentracions estimades de metalls que podien ser absorbits dèrmicament a partir de la resuspensió de les partícules de sòls pels diferents grups de població es presenten a la **Taula A8.3 de l'Annex 8**. Es presenten també els resultats de la mitjana, la mediana, la desviació estàndard i els percentils 10%, 50% i 90% de l'anàlisi de la Variabilitat. Per aquells metalls en què la concentració es va trobar per sota del seu LOD, l'estudi de variabilitat no es va realitzar.



A la **Figura 55** es pot apreciar com l'exposició estimada per absorció dèrmica dels metalls del sòl en nens a partir de les partícules de sòl va ser superior a la dels adults. El factor d'absorció dèrmica és característic de cada metall. Per tant, el perfil detectat fins a l'actualitat, i relacionat amb les concentracions i el pes, no va seguir el patró de la ingesta. L'exposició a metalls dels sòls per via dèrmica va ser molt baixa. Alguns investigadors proposen no considerar-la en l'avaluació del risc per a la salut (Granero i Domingo, 2002; Diawara i col·ls., 2006; Jang i col·ls., 2007). En el cas dels nens, l'exposició presentava valors superiors a la dels adults, però totes elles, a excepció de l'Al i el Fe, es van trobar per sota dels  $8 \cdot 10^{-6}$  mg/kg·dia.



**Figura 55- Exposició estimada per absorció dèrmica de metalls dels sòls (Der soil) al Tram Alt i Baix del riu Ebre i al Priorat, per nens i adults.**

#### 4.3.3- CARACTERITZACIÓ DEL RISC NO CANCERIGEN PER L'EXPOSICIÓ A METALLS EN L'AIGUA DE CONSUM

Amb la finalitat de comparar l'exposició a través de la ingesta i l'absorció dèrmica de metalls de l'aigua amb la dosi de referència oral ( $RfD_0$ ) i la dosi de referència dèrmica



(*RfdD*) per cada element, es va calcular el quocient de risc o Hazard Quotient (HQ) per cada metall (US EPA, 2004b). Amb l'estudi de la variabilitat es va obtenir un HQ i la seva variabilitat. Els resultats dels HQ es recullen a les **Taules 63** i **64**. Es presenten numèricament i codis de colors, de manera anàloga a *HRA Metales pesados*. Si els valors de HQ superessin l'1, això ens indicaria que s'ha sobrepassat el criteri toxicològic establert per cada metall, i per tant, s'estimaria que existeix un risc potencial toxicològic per la població, per això els valors es mostren en vermell.

D'altra banda, i atès que l'exposició provindrà de diferents tipus de substàncies i a través de diferents vies, es van agregar 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, 2004b; Mari i col·ls., 2007; Ferré-Hugué i col·ls., en premsa).

Es pot observar clarament en la **Taula 63**, que pels trams de mostreig Alt i pel Priorat, la ingesta d'aigua podria suposar un risc potencial de tipus no cancerigen degut a l'As pels nens. En el cas del Priorat, també ho podria ser pels adults (**Taula 64**).

**Taula 63- Quocient de risc associat a la ingesta d'aigua en nens pels metalls en els diferents trams d'estudi (EDDw).**

	HQ EDDw nens		
	Tram Alt	Tram Baix	Priorat
Al	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.03 ± 0.03
As	1.26 ± 0.00	0.45 ± 0.00	2.45 ± 0.00
Be	0.00 ±	0.00 ±	0.00 ±
Cd	0.00 ±	0.00 ±	0.04 ± 0.00
Cr Total	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.39 ± 0.00
Cr III	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Cr VI	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.39 ± 0.00
Fe	31.65 ± 0.01	42.84 ± 0.01	87.10 ± 0.03
Hg	0.37 ± 0.00	0.48 ± 0.00	0.00 ±
Mn	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.59 ± 0.09
Ni	0.07 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.13 ± 0.00
Pb	0.04 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.10 ± 0.00
V	0.76 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.34 ± 0.00
Zn	0.05 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00
HI EDDw	2.45 ± 0.00	3.15 ± 0.00	6.54 ± 0.01



**Taula 64- Quocient de risc associat a la ingesta d'aigua en adults pels metalls en els diferents trams d'estudi (EDDw).**

	HQ EDDw adult					
	Tram Alt		Tram Baix		Priorat	
Al	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.03	± 0.03
As	0.11	± 0.00	0.44	± 0.00	2.45	± 0.00
Be	0.00	±	0.00	±	0.00	±
Cd	0.00	±	0.00	±	0.04	± 0.00
Cr Total	0.03	± 0.00	0.01	± 0.00	0.39	± 0.00
Cr III	0.00	± 0.01	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Cr VI	0.03	± 0.01	0.01	± 0.00	0.39	± 0.00
Fe	31.88	± 0.00	42.73	± 0.01	87.13	± 0.03
Hg	0.38	± 0.00	0.48	± 0.00	0.00	±
Mn	0.03	± 0.00	0.01	± 0.00	0.57	± 0.08
Ni	0.03	± 0.00	0.01	± 0.00	0.13	± 0.00
Pb	0.04	± 0.00	0.03	± 0.00	0.10	± 0.00
V	0.77	± 0.01	0.14	± 0.00	0.34	± 0.00
Zn	0.05	±	0.02	± 0.00	0.01	± 0.00
HI EDDw	2.38	± 0.00	3.14	± 0.00	6.54	± 0.01

A la Índia, fins a l'actualitat s'han efectuat una gran quantitat d'estudis per la contaminació d'As en les aigües de consum. Els nivells detectats van ser 100 vegades superiors als trobats en el present estudi (Chandra Sekhar i col·ls., 2003). Segons l'ATSDR, l'exposició a nivells superiors a la *RfoD* podria produir nàusees i vòmits, una possible disminució del nombre de glòbuls vermells i blancs, un ritme cardíac anormal, fragilitat capil·lar, i una sensació de formigueig a les mans i els peus (ATSDR, 2005d). La ingesta prolongada de nivells baixos d'As inorgànic pot produir enfosquiment de la pell i l'aparició de petits ulls de poll o berrugues a la palma de les mans, la planta dels peus i el tors, coneguts com a queratosi palmo-plantar. Un altre estudi realitzat a Korea, en una zona propera a una antiga mina d'or i plata (Songcheon) va detectar també un possible risc, tant de tipus cancerigen com no cancerigen, per l'excés d'As en les aigües superficials i de consum i en els sòls (Lee i col·ls., 2005).

El HQ del Fe per ingesta d'aigua va ser superat tant per nens com per adults (**Taules 63 i 64**). El Fe té un efecte corrosiu directe sobre les mucoses, podent causar necrosi hemorràgica i/o perforació. Del total del Fe que s'ingereix al dia amb una dieta, només un 5-10% és absorbit (Bidone i col·ls., 2001). S'uneix a receptors de les cèl·lules intestinals del duodè i passa al seu interior per transport actiu. L'absorció fèrrica pot causar disfunció



cel·lular amb acidosi làctica i necrosis (Han i col·ls., 1998). Per la resta dels metalls, tant per nens com per adults, cap dels valors va superar el valor d'1 en cap dels estudis realitzats. L'augment dels HQ de l'As i el Fe per sobre de 1, va suposar que tot i ponderar els resultats, el HI per ingesta d'aigua als diferents trams de mostreig suposés un augment en el risc no cancerigen avaluat (**Taules 63 i 64**).

Pels diferents trams de mostreig, per nens i per adults, l'absorció dèrmica (**Der<sub>w</sub>**) no es va considerar com una via de risc no cancerigen addicional. Tots els valors de HQ van propers a zero, així com el HI de la via d'exposició. Per tant, no s'ha de considerar que la presència de tots ells pugui tenir efectes adversos sobre la salut de la població exposada.

#### **4.3.4- CARACTERITZACIÓ DEL RISC NO CANCERIGEN PER L'EXPOSICIÓ A METALLS DELS SÒLS**

Les concentracions detectades en els sòls de la **Taula 59** es van comparar amb els nivells de contaminació per sòls de tipus residencial dels Preliminary Remediation Goals (**PRGs**; **Taula 65**). Pel Cr, es va fer la suposició de que un sisena part de crom es trobava en forma de Cr (VI) (Nadal i col·ls., 2004; Mari i col·ls., 2007). 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 (*% Soil Screening Level*) es pot realitzar tant en substàncies de tipus cancerigen ( $C_{cancer\ endpoint}$ ) com no cancerigen ( $C_{Non-cancer\ endpoint}$ ), i s'expressa en forma de percentatge.

Els resultats dels percentatges de risc no-cancerigen calculats a partir de les concentracions mitjanes dels metalls en sòls es presenten a la **Taula 66**. Es va observar que pel Cr (III), el percentatge de comparació es van trobar en un rang del 0.01 a 0.02 %, al Tram Alt i al Tram del Priorat, respectivament. El percentatge en Fe van ser els més alts, oscil·lant entre 58.9% fins a 88.4% al Priorat. Si el percentatge obtingut supera el 100%, això indica que hi ha un risc potencial cap a la salut. Llavors es podrien identificar els nivells d'exposició on es poden trobar efectes adversos a partir de les dades calculades en l'exposició. Segons els resultats de *% Soil Screening Level*, per a metalls classificats per la US EPA, no es produirien efectes de tipus no cancerigen per ingesta, inhalació o absorció dèrmica de metalls en sòls, a excepció de l'As.





La composició química i l'estructura física dels sòls, estan determinades pel tipus de material geològic del qual s'originen, per la coberta vegetal, per la topografia del terreny i pels canvis artificials resultants de les activitats humanes. En termes geològics, l'As és un dels elements que es consideren com a traça en l'escorça terrestre. Les variacions naturals de l'As en sòls varien molt en funció de l'origen geològic, en un rang de 1 a 15 mg/kg. Si l'origen dels sòls són les roques sedimentàries argiloses (pissarres del període quaternari), la concentració natural d'As (100–900 mg/kg) és més alta que en les roques ígnies (composades essencialment per silicats, com ara quarç o feldspats) (O'Neill, 1995). Per tant, com que la zona d'estudi pertany al període quaternari (ICC, 2004), és d'esperar que la composició natural dels sòls contingui alts nivells d'As en forma de minerals sulfurats i sulfatats, molt poc permeables i a la vegada poc biodisponibles (Smith, 1999), i que es superi la concentració proposada en els PRGs. A Bèlgica, un estudi en sòls no contaminats, va trobar concentracions d'As de 7.0 mg/kg (Tack i col·ls., 1997), molt superiors als 0.39 mg/kg d'As en sòls en zones residencials proposat en els PRGs (**Taula 65**). A la **Taula A6.7** de l'**Annex 6**, es pot veure com en general, tots els sòls recollits presentaven concentracions d'As molt superiors a les establertes en les PRGs.

**Taula 65- Nivells de contaminació per sòls de tipus residencial dels PRGs expressats en mg/kg (US EPA, 2004).**

	<b>C</b> <i>Non-cancer endpoint</i>	<b>C</b> <i>cancer endpoint</i>
<b>Al</b>	7.61E+04	
<b>As</b>	3.90E-01	3.90E-01
<b>Be</b>	1.54E+02	
<b>Cd</b>	3.70E+01	1.7E+00
<b>Cr</b>	2.1E+02	2.11E+02
<b>Cr (VI)</b>	1.00E+05	3.01E+01
<b>Fe</b>	3.01E+02	
<b>Hg</b>	2.35E+04	
<b>Mn</b>	2.35E+01	
<b>Ni</b>	1.76E+03	
<b>Pb</b>	1.56E+03	
<b>V</b>	4.00E+02	
<b>Zn</b>	7.82E+01	

El risc no cancerigen associat a les concentracions d'As en sòls va superar el valor recomanat per la US EPA (**Taula 66**). Els nivells d'As detectats per tots els trams superaven



els valors del “*Non-cancer endpoint*”. El risc no cancerigen associat a aquest element depassava el 100%. Aquest fet ens indicaria que existiria un risc potencial per a la salut de la població resident a les poblacions estudiades per l'As.

Els sòls contenen més formes inorgàniques que orgàniques d'As. Les espècies orgàniques poden ser absorbides i excretades amb major facilitat, i tenen una menor toxicitat (ATSDR, 2005d). Per altra banda, l'origen geoquímic dels sòls fa que l'As es trobi en formes inorgàniques de sulfurs i sulfats molt poc biodisponibles (Mari i col·ls., 2007). Finalment, d'entre les formes inorgàniques presents en els sòls, la relació existent entre els dos estats d'oxidació indica que hi ha presents unes tres vegades més As (V) que no pas As (III) (Smith i col·ls., 1999). Els compostos arsenicals pentavalents són notablement menys tòxics que els trivalents. Els compostos amb As(III) poden afectar a molts sistemes enzimàtics, i per tant alterar el metabolisme en animals i plantes. En canvi, els compostos d'As (V) poden ser excretats ràpidament a través de l'orina (ATSDR, 2005d).

**Taula 66- % Soil Screening Level per a metalls no cancerígens (NC).**

	% Soil Screening Level NC		
	Tram Alt	Tram Baix	Priorat
<b>Al</b>	6.6	8.6	10.4
<b>As</b>	3257.4	1994.3	2673.5
<b>Be</b>	0.4	0.3	0.4
<b>Cd</b>	1.1	0.7	0.8
<b>Cr</b>	9.6	6.4	8.2
<b>Cr III</b>	0.02	0.01	0.02
<b>Cr VI</b>			
<b>Fe</b>	58.9	63.7	88.4
<b>Hg</b>	8.7	0.3	0.2
<b>Mn</b>	26.3	17.7	23.1
<b>Ni</b>	2.0	1.1	1.3
<b>Pb</b>	18.1	16.6	25.6
<b>V</b>	29.1	20.4	22.5
<b>Zn</b>	28.0	21.2	24.9

Amb la finalitat de comparar el l'exposició a través de la ingesta, la inhalació i l'absorció dèrmica de metalls de les partícules de sòls amb la dosi de referència, oral  $RfD_0$



inhalatòria *RfD<sub>i</sub>* i dèrmica *RfD<sub>d</sub>*, per cada element es va calcular el HQ per cada metall. De nou, amb l'estudi de la variabilitat es va obtenir un HQ i la seva variabilitat. Els resultats dels HQ, així com del HI per cada via d'exposició es recullen a les **Taules 67 a 70**. De nou es presenten numèricament i amb codis de colors, de manera anàloga a *HRA Metales pesados*. L'exposició predita en nens per ingesta de partícules de sòls (*Ing<sub>soil</sub>*) va superar a les dosis de referència oral en l'As, el Fe, i el Pb per tots els trams de mostreig, mentre que el Mn al Tram Alt la va superar en gairebé un 36%, i al Priorat en més d'un 87% (**Taula 67**).

**Taula 67- Quocient de risc associat a la ingesta de metalls dels sòls (*Ing<sub>soil</sub>*) en nens pels diferents trams d'estudi. Índex de risc.**

HQ Ing soil nen	Tram Alt		Tram Baix		Priorat	
Al	0.67	± 0.00	0.88	± 0.00	0.96	± 0.00
As	5.69	± 0.00	3.47	± 0.00	4.62	± 0.00
Be	0.05	± 0.00	0.03	± 0.00	0.04	± 0.00
Cd	0.11	± 0.00	0.07	± 0.00	0.08	± 0.00
Cr Total	0.89	± 0.00	0.60	± 0.00	0.76	± 0.00
Cr (III)	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Cr (VI)	0.89	± 0.00	0.60	± 0.00	0.76	± 0.00
Fe	6152.1	± 0.00	657.2	± 0.00	922.44	± 0.00
Hg	0.92	± 0.00	0.03	± 0.00	0.02	± 0.00
Mn	1.36	± 0.00	0.90	± 0.00	1.87	± 0.00
Ni	0.21	± 0.00	0.12	± 0.00	0.14	± 0.00
Pb	1.90	± 0.00	1.77	± 0.00	2.67	± 0.00
V	0.44	± 0.00	0.30	± 0.00	0.33	± 0.00
Zn	0.48	± 0.00	0.85	± 0.00	0.72	± 0.00
<b>HI Ing soil nen</b>	<b>440.4</b>	<b>± 0.00</b>	<b>47.63</b>	<b>± 0.00</b>	<b>66.77</b>	<b>± 0.00</b>

A la **Taula 68** es recullen els valors dels HQ i HI per ingesta dels metalls que provenen de les partícules de sòls per adults. L'exposició predita només va ser superada en l'As pel Tram Alt i pel Fe en tots els trams de mostreig, amb valors mil vegades superiors. Caldria esperar doncs un augment del risc no cancerigen per aquest metall pesant, i que algun dels adults de la conca catalana del riu Ebre i del Priorat, presentessin alguns dels símptomes dels quadres d'intoxicació descrits per aquest metall i discutits anteriorment en la ingesta d'aigua.

Pel Mn, la majoria dels compostos presents en els sòls no se sap si existeixen diferències en quant a la importància dels efectes adversos que poden produir (ATSDR, 2000c; US EPA 2007). En les seves activitats diàries, els nens estan en contacte amb un



ambient molt diferent al dels adults. Els nens, a vegades ingereixen sòls contaminats amb Mn quan es porten les mans a la boca. Tanmateix, hi ha poca informació sobre la facilitat amb la qual el Mn ingerit pot passar des de l'estómac a la corrent sanguínia i als teixits dels nens si aquests ingereixen sòls (ATSDR, 2000c). Ingerir petites quantitats de sòls amb nivells inferiors a 900 mg/kg no hauria de causar dany a la majoria dels nens saludables a causa de l'estret control que el cos exerceix sobre la quantitat de Mn (ATSDR, 2000). A la **Taula 59** s'han presentat les concentracions de metalls en sòls als diferents trams de mostreig, i el Mn es van trobar molt per sota dels 900 mg/kg. La quantitat de Mn per quilogram de pes que absorbeixen els nens a través dels aliments i de l'aire és diferent a la qual absorbeixen els adults.

**Taula 68-** Quocient de risc associat a la ingesta de metalls dels sòls (Ing soil) en adults pels diferents trams d'estudi. Índex de risc.

HQ Ing soil Adult	Tram Alt	Tram Baix	Priorat
Al	0.13 ± 0.02	0.17 ± 3.19	0.21 ± 0.01
As	1.13 ± 0.02	0.70 ± 0.00	0.93 ± 0.01
Be	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
Cd	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00
Cr Total	0.18 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.15 ± 0.01
Cr (III)	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Cr (VI)	0.18 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.15 ± 0.00
Fe	1229.60 ± 0.21	1321.90 ± 0.02	1845.54 ± 0.03
Hg	0.17 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
Mn	0.27 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.24 ± 0.03
Ni	0.04 ± 0.08	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Pb	0.38 ± 0.08	0.36 ± 0.07	0.54 ± 0.02
V	0.09 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01
Zn	0.05 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.17 ± 0.00
HI Ing soil Adult	88.02 ± 0.11	94.55 ± 0.04	132.15 ± 0.01

A la **Taula 67** es pot veure com per tots els trams de mostreig els HQ pel Pb va superar el valor de 1 en nens. Els efectes del Pb són els mateixos tant si s'ingereix com s'inhala. Pot afectar a gairebé tots els òrgans i sistemes al cos humà, el més sensible és el sistema nerviós, tant en nens com en adults (Diawara i col·ls., 2006). Pot produir alteracions neurològiques (encefalopatia saturnina) més freqüent en nens que en adults. Es manifesta en forma de convulsions, i coma, que pot comportar a la mort en 2-3 dies després d'una



intoxicació aguda. L'exposició prolongada d'adults pot causar un deteriorament en el resultat d'algunes proves que mesuren funcions del sistema nerviós (Schuhmacher i col·ls., 1996). L'exposició Pb també produeix un petit augment de la pressió sanguínia, especialment en persones de mitjana edat i d'edat avançada, i pot causar anèmia. En dones embarassades, l'exposició a nivells alts de Pb pot produir problemes a l'embaràs (Domingo, 1994). En homes, l'exposició a alts nivells pot alterar la producció d'espermatozoides (Agramunt, 2002).

A les **Taules 69 i 70** es recullen els quocient de risc associats a la inhalació de metalls en sòls ( $Inh_{soil}$ ), en nens i adults pels diferents trams d'estudi, així com l'índex de risc per la via inhalatòria per cada tram de mostreig.

**Taula 69- Quocient de risc associat a la inhalació de metalls dels sòls ( $Inh_{soil}$ ) en nens pels diferents trams d'estudi. Índex de risc.**

HQ Inh soil nen	Tram Alt		Tram Baix		Priorat	
Al	0.89	± 0.00	0.86	± 0.00	0.98	± 0.00
As	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Be	0.05	± 0.00	0.03	± 0.00	0.04	± 0.00
Cd	0.06	± 0.00	0.04	± 0.00	0.04	± 0.00
Cr Total	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Cr III	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Cr VI	3.80	± 0.00	2.58	± 0.00	3.24	± 0.00
Fe	0.01	± 0.00	0.01	± 0.00	0.01	± 0.00
Hg	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Mn	13.75	± 0.00	9.32	± 0.00	12.12	± 0.00
Ni	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Pb	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
V	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
Zn	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
HI Inh soil nen	1.37	± 0.00	1.00	± 0.00	1.27	± 0.00

Es va detectar que les dosis de referència per inhalació van ser superades pel Cr (VI) i pel Mn, per tots els trams de mostreig tant en nens com en adults. Efectes de tipus no cancerígens, més greus deguts a exposicions a Mn s'observen generalment en persones que l'han inhalat de forma crònica en foneries. Aquests ambients ocupacionals tendeixen a tenir nivells de Mn molt més alts que els que es troben típicament en l'ambient (10-70 ng/m<sup>3</sup> en àrees urbanes sense fonts de Mn significatives). Els efectes neurològics greus i



permanents, i els canvis d'estat emocional que s'han observat en estudis de treballadors no s'han descrit en nens (Herrero Hernandez i col·ls., 2006). Els treballadors que han experimentat exposició excessiva a partícules de Mn en l'aire han patit seriosos canvis d'estat emocional caracteritzats per la falta de l'expressió de les seves emocions i expressions facials (Kakkar i Jaffery, 2005).

**Taula 70- Quocient de risc associat a la inhalació de metalls dels sòls en adults pels diferents trams d'estudi. Índex de risc.**

Inh soil adult	Tram Alt	Tram Baix	Priorat
Al	0.75 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.90 ± 0.02
As	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Be	0.50 ± 0.00	0.31 ± 0.00	0.41 ± 0.00
Cd	0.61 ± 0.00	0.40 ± 0.00	0.43 ± 0.00
Cr Total	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Cr III	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Cr VI	37.84 ± 0.00	25.44 ± 0.00	32.18 ± 0.00
Fe	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.09 ± 0.05
Hg	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Mn	135.41 ± 0.00	92.21 ± 0.00	119.49 ± 0.00
Ni	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Pb	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
V	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Zn	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
HI via	13.51 ± 0.00	9.84 ± 0.00	12.55 ± 0.01

Els miners o els treballadors en la indústria de l'acer solen estar exposats a altes concentracions de pols de Mn. S'han descrit en diferents estudis els símptomes de *manganisme* quan estan exposats a alts nivells de pols de Mn en l'aire. Els treballadors generalment no desenvolupen símptomes de manganisme tret de que hagin estat exposats durant mesos o anys (Kakkar i Jaffery, 2005). Poden patir alteracions mentals i emocionals, i els seus moviments poden fer-se lents i mancats de coordinació. Alguns dels símptomes del manganisme poden millorar temporalment amb certs tractaments mèdics (Herrero Hernandez i col·ls., 2002; 2006).

Els compostos de crom hexavalents s'absorbeixen per via digestiva, cutània i respiratòria. Penetren amb facilitat a l'interior dels eritròcits, combinant-se amb l'hemoglobina, reduint-se posteriorment a estat trivalent (Kakkar i Jaffery, 2005). En aquesta forma és quan presenten una gran afinitat per les proteïnes plasmàtiques, principalment la



transferrina. La majoria dels estudis que descriuen els efectes del Cr (VI) inhalat són de tipus ocupacional (Proctor i col·ls., 2002). Respirar nivells alts de Cr (VI) pot causar irritació nasal i de les mucoses, hemorràgies nasals, i úlceres i perforacions en el septe nasal. La principal via d'eliminació és la renal (80%) (Rowbotham i col·ls., 2000; Woodruff i col·ls., 2000; Proctor i col·ls., 2002).

Finalment, els quocient de risc associats a l'absorció dèrmica de metalls dels sòls en nens i adults pels diferents trams d'estudi (HQ), així com l'índex de risc per la via dèrmica per cada tram de mostreig (HI) van ser molt propers a zero. Pels diferents trams de mostreig, per nens i per adults, l'absorció dèrmica de metalls dels sòls ( $Der_{soil}$ ), no es va considerar com una via de risc no cancerigen addicional. Per tant no s'ha de considerar que la presència de tots ells pugui tenir efectes adversos sobre la salut de la població exposada.

#### **4.3.5- CARACTERITZACIÓ DEL RISC AMBIENTAL CANCERIGEN PER L'EXPOSICIÓ A METALLS EN L'AIGUA DE CONSUM I DE LES PARTÍCULES DE SÒLS**

La IARC denomina un agent cancerigen com qualsevol agent físic, químic o biològic que és capaç d'originar càncer en l'organisme. La Unió Europea defineix com a agents cancerígens a aquelles substàncies i preparats que per inhalació, ingesta o penetració cutània poden produir càncer o augment de la seva freqüència (EC, 2003). D'entre els metalls, la IARC només classifica com a cancerígens per inhalació, absorció dèrmica i ingesta a l'As, mentre que per inhalació, inclou també al Cd, al Cr total i a la fracció més cancerígena de Cr(VI). El Be també s'ha considerat com a metall cancerigen per absorció dèrmica (**Taula 14**).

Pels metalls cancerígens, el risc s'ha calculat per dos grups de població i pels diferents trams de mostreig l'estudi. El risc cancerigen s'ha definit com la probabilitat de que un individu desenvolupi un càncer al llarg de la seva vida, com a resultat de l'exposició (Meneses, 2002). Les potències cancerígenes associades a la inhalació o a la ingesta de partícules de pols es van determinar en base a una exposició continuada durant 70 anys, fixats com a potencial esperança de vida, considerant que el risc associat era degut a l'exposició mitjana predita per cada metall. En el cas dels nens va ser de 6 anys, i en el cas dels adults de 30 anys, aplicant també el factor de risc cancerigen assignat per la US EPA (2004b) (Cancer Slope Factor, PRGs). A la **Figura 56** es presenten els resultats de la



potència cancerígena o risc cancerigen (RC), associats als diferents metalls potencialment cancerígens per ingesta ( $EDD_w$ ) i absorció dèrmica ( $Der_w$ ) dels metalls de l'aigua.

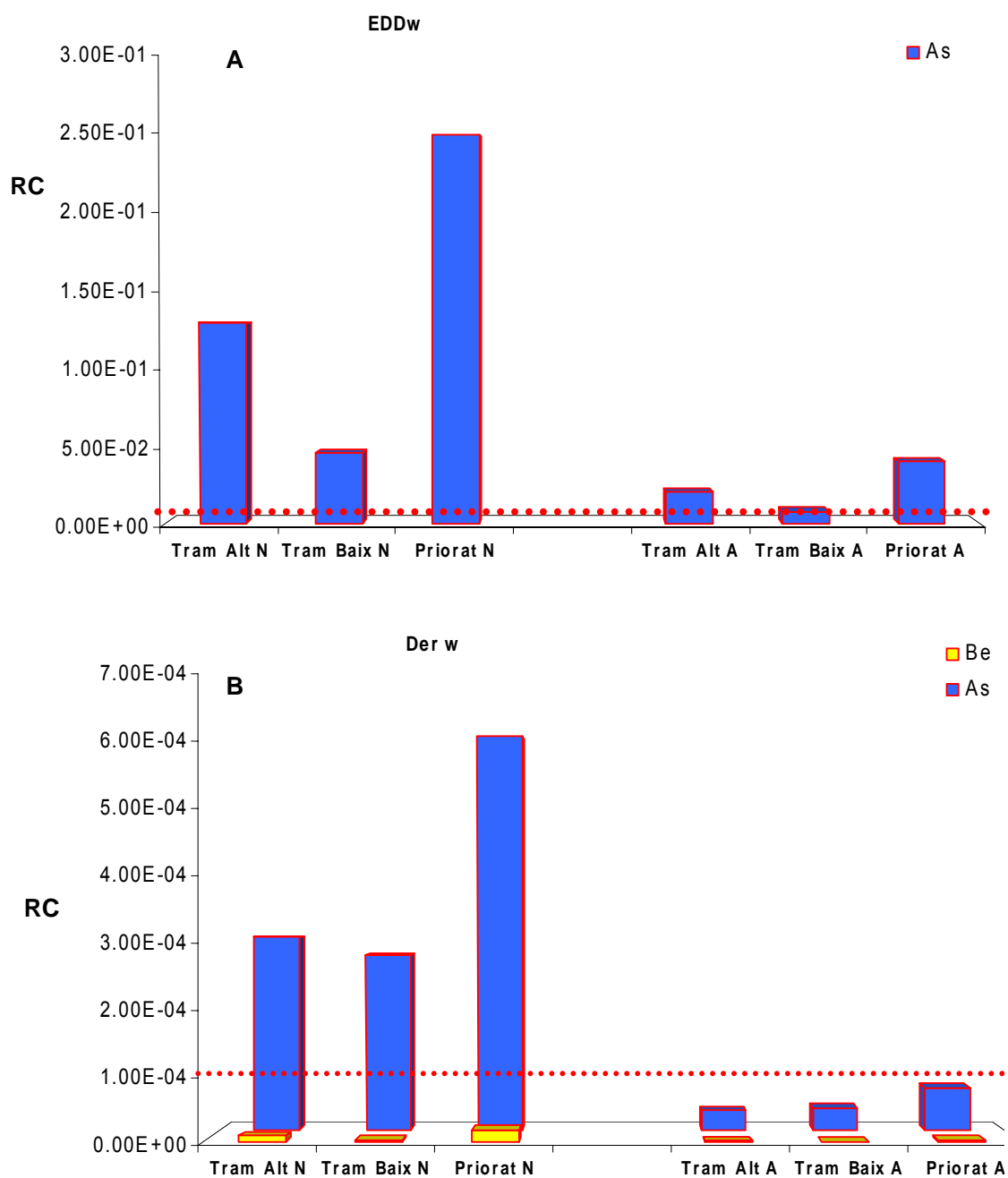
Segons la US EPA (2004b), valors de risc entre  $10^{-6}$  i  $10^{-4}$  poden ser considerats com a assumibles per part de la població, tot i que poden augmentar lleugerament la incidència del nombre de càncers que es detectarien hipotèticament en la població que consumeix aigua a la conca catalana del riu Ebre i el Priorat. El màxim risc acceptat és  $10^{-4}$  (línia vermella puntejada de la **Figura 56**). Aquest valor va ser superat en tots els estudis pels nens, i al Priorat pels adults en la ingesta d'aigua.

Amb l'anàlisi de la variabilitat de Monte Carlo per la **ingesta d'aigua** (RC  $EDD_w$ ), pels **adults** del Tram Alt, els risc cancerigen calculat van ser  $3.10 \cdot 10^{-2} \pm 3.43 \cdot 10^{-2}$ , el que podria suposar un augment de  $3.10 \pm 3.45$  casos de càncer per cada 100 habitants, deguts a la presència d'As inorgànic en l'aigua. Pel Tram Baix del riu Ebre, el risc cancerígen calculat van ser  $1.11 \cdot 10^{-2} \pm 1.08 \cdot 10^{-2}$ , el que podria suposar un augment de  $1.1 \pm 1.08$  casos de càncer per cada 100 habitants. Finalment, al Priorat el valor calculat pel risc cancerigen van ser  $6.02 \cdot 10^{-2} \pm 5.07 \cdot 10^{-2}$ , el que podria suposar un augment de  $6.02 \pm 5.07$  casos de càncer per cada 100 habitants. Per **nens**, al Tram alt el risc cancerígen calculat van ser  $1.94 \cdot 10^{-1} \pm 2.93 \cdot 10^{-1}$ . Pel Tram Baix del riu Ebre, el risc cancerígen calculat va ser  $6.88 \cdot 10^{-2} \pm 8.41 \cdot 10^{-2}$ . Finalment, al Priorat, el valor calculat pel risc cancerigen va ser  $3.76 \cdot 10^{-1} \pm 4.51 \cdot 10^{-1}$ .

Per l'**absorció dèrmica** de metalls (RC  $Der_w$ ), pels **nens** del Tram Alt el risc cancerígen avaluat va ser de  $1.11 \cdot 10^{-3} \pm 1.49 \cdot 10^{-3}$ , pel Tram Baix van ser  $1.01 \cdot 10^{-3} \pm 1.10 \cdot 10^{-3}$ , i finalment al Priorat el valor calculat pel risc cancerigen van ser  $2.26 \cdot 10^{-3} \pm 2.13 \cdot 10^{-3}$ , el que podria suposar en general un augment dels casos de càncer de 1.01 a 2.26 per cada 1000 nens.

En l'avaluació del risc total per exposició a aigua degut principalment a la presència d'As i en menor mesura de Be, l'increment potencial del nombre de casos de càncer seria superior al Priorat amb un rang de 4.02 càncers addicionals per cada 100 habitants adults i 2.05 per cada 10 habitants. En aquest estudi, s'ha considerat que tot l'As present en les aigües era de tipus inorgànic. Caldria determinar exclusivament l'As inorgànic, i les seves espècies As(III) i As(V) i repetir l'avaluació del risc de tipus cancerigen. Diferents investigadors han proposat mesures similars (Chandra Sekhar i col·ls., 2003; Tamasi i Cini, 2004).





**Figura 56- Riscs cancerígens (RC) associats a la ingesta (EDDw, A) i absorció dèrmica (Derw, B) d'aigua en els diferents trams de mostreig, per nens (N) i adults (A).**

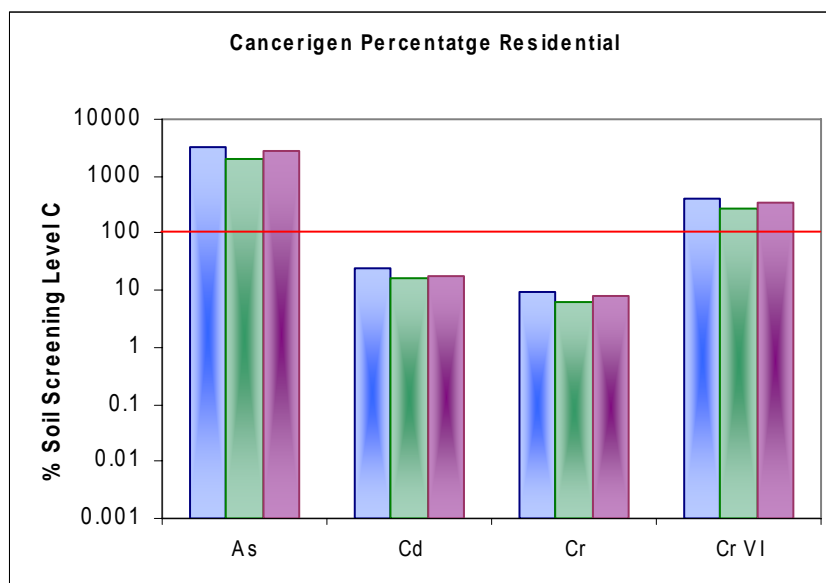
Les concentracions detectades en els sòls de la **Taula 59** es van comparar amb els nivells de contaminació per sòls de tipus residencial dels PRGs (**Taula 65**). Pel Cr, es va fer la suposició de que un sisena part de crom es trobava en forma de Cr (VI) (Nadal i col·ls.,



2004b; Mari i col·ls., 2007). El % *Soil Screening Level* es va realitzar per les substàncies de tipus cancerigen i s'expressa en forma de percentatge a la **Taula 71**. Els *PRGs* proposen exclusivament tres metalls com a cancerigens, per ingesta de partícules de sòls. El percentatge de risc cancerigen calculat, comparat amb el valor de *Cancer Endpoint* que poden suposar mortalitat o incidència cancerígena, segons la US EPA (2004c) es representen a la **Figura 57**.

**Taula 71- Percentatge de risc cancerigen pels metalls en els diferents estudis.**

%	Tram Alt	Tram Baix	Priorat
<b>As</b>	3257.4	1994.3	2673.5
<b>Cd</b>	24.89	16.35	17.77
<b>Cr</b>	9.59	6.45	8.16
<b>Cr VI</b>	402.76	270.81	342.79



**Figura 57- Percentatge de risc cancerigen per l'As, el Cd i el Cr en els diferents estudis. Tram Alt en blau, Tram baix en verd i Tram del Priorat en lila.**

Es pot observar clarament a la **Figura 57**, que l'As i el Cr (VI) van superar el 100% degut als baixos nivells de concentració d'As permissibles establerts per la US EPA. Pel Cd i Cr total, els valors es van trobar molt per sota del 100%. En el cas del Cd, es va observar un lleuger augment en el percentatge de risc cancerigen en el Tram alt del riu Ebre, però en cap cas es va superar el 26%. El percentatge de risc pel Cr total (**Figura 57**) es va trobar molt per sota del 10% en tots els estudis.



A la **Taula 72** es presenten els resultats de la potència cancerígena o risc cancerigen, associats als diferents metalls potencialment cancerígens per ingesta, inhalació de partícules de sòls, i absorció dèrmica dels metalls dels sòls. De forma anàloga al programa *HRA Metales pesados*, els resultats es presenten en el següent codi de colors :

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

Segons la US EPA (2004c), valors de risc entre  $10^{-6}$  i  $10^{-4}$  poden ser considerats com a assumibles, tot i que poden augmentar lleugerament la incidència del nombre de càncers que es detectarien hipotèticament en la població que habita a la conca catalana del riu Ebre i al Priorat. Els valors establerts per la US EPA corresponen a zones residencials, i per tant amb uns nivells menors de contaminació per metalls pesants que en zones industrials (USA EPA, 2005). El màxim risc acceptat és  $10^{-6}$ , valor que ha estat superat en tots els estudis per l'As en la ingesta de partícules de sòls, tant per nens com per adults, i per l'As inhalat en nens. El Cd inhalat al Priorat, ha superat també lleugerament els valors considerats com a assumibles per part de la població. El Cr total al Tram Alt i Baix i el Cr (VI) inhalat han sobrepassat el nivell de seguretat de  $10^{-4}$ .

Pel Cr, els valors de risc que es presenten a la **Taula 72**, corresponen a totes les formes químiques cromades. Només el Cr(VI) es considerat com a cancerigen per part de la IARC, i es suposa que una sisena part del Cr detectat en sòls es troben en la forma cancerígena. Per tant, el risc associat disminuiria, i es situaria en la zona del risc assumible, tant pels dos grups de població, com pels diferents estudis. Es pot observar que els valors de risc cancerigen associats a la inhalació són molt inferiors als de la ingesta de partícules de pols, i que l'absorció dèrmica no suposa un risc addicional cancerigen.



**Taula 72- Risc cancerigen associats a la inhalació ( $Inh_{soil}$ ), absorció dèrmica ( $Der_{soil}$ ), i a la ingesta de partícules de pols ( $Ing_{soil}$ ), en els diferents estudis. (N: nen; A: Adult).**

	Ingesta ( $Ing_{soil}$ )	Absorció dèrmica ( $Der_{soil}$ )	
	As	As	Be
Tram Alt N	6.41E-01	2.49E-09	4.58E-12
Tram Baix N	3.83E-01	1.51E-09	2.71E-12
Priorat N	5.14E-01	2.00E-09	3.67E-12
Tram Alt A	6.89E-02	5.89E-08	1.07E-10
Tram Baix A	4.05E-02	3.53E-08	6.42E-11
Priorat A	5.37E-02	4.66E-08	8.53E-11

	Inhalació ( $Inh_{soil}$ )			
	As	Cd	Cr	Cr (VI)
Tram Alt N	6.86E-04	1.92E-05	8.81E-06	2.88E-03
Tram Baix N	2.96E-03	8.85E-05	4.34E-05	1.45E-02
Priorat N	3.92E-03	1.21E-04	4.84E-05	3.90E-03
Tram Alt A	1.05E-04	3.26E-06	1.60E-04	2.67E-05
Tram Baix A	6.02E-05	2.14E-06	1.07E-04	1.79E-05
Priorat A	7.96E-05	2.32E-06	2.88E-05	2.28E-05

En general, es pot observar que el risc associat als diferents metalls cancerígens va ser similar en els diferents estudis. Els valors corresponents a adults van ser inferiors als factors de risc associats a la ingesta i inhalació de sòls dels nens. La presència d'As i Cr, i en el cas del Priorat el Cd, poden augmentar hipotèticament el nombre de càncers en la població resident. Aquest risc no pot considerar-se com a assumible segons els estàndards internacionals. Caldria determinar l'especiació de l'As (orgànic i inorgànic, As(III) i As(V)) i del Cr. S'ha partit de la suposició de que tot l'As detectat en sòls era As inorgànic, i que la relació entre el Cr total analitzat i el Cr (VI) era de 1 a 6 (Granero i Domingo, 2002; Diawara i col·ls., 2006; Overesch i col·ls., 2007). Amb els resultats de l'especiació, s'hauria de tornar a avaluar el risc i la variabilitat associada a aquest risc. S'ha utilitzat la hipòtesi de pitjor escenari pels sòls i per l'aigua, i els resultats obtinguts pel risc cancerigen, deguts a les altes concentracions d'As total i Cr total detectades en els sòls i en l'aigua no poden ser considerades com a assumibles per part de la població segons els estàndards internacionals.



#### 4.3.6- AVALUACIÓ DEL RISC PER A LA POBLACIÓ AMB L'APLICACIÓ HRA METALES PESADOS

Utilitzant les dades de les **Taules 58** de metalls en aigua de consum i la **Taula 60** de sòls, es va aplicar el programa **HRA Metales Pesados** que s'ha facilitat amb la Tesi, juntament amb el seu manual d'usuari. Pels nens, es va suposar un pes de 15 kg i una edat de 6 anys, mentre que pels adults es va considerar un home de 77 kg de pes corporal i 30 anys d'edat. Les principals diferències entre l'avaluació del risc realitzada per **HRA Metales Pesados** i la del present estudi (**Taula 13**), es recullen en la **Taula 73**. L'aplicació assumeix que un adolescent de més de 16 anys ha de ser considerat com un adult.

**Taula 73- Característiques diferencials entre els grups de població avaluats pel programa.**

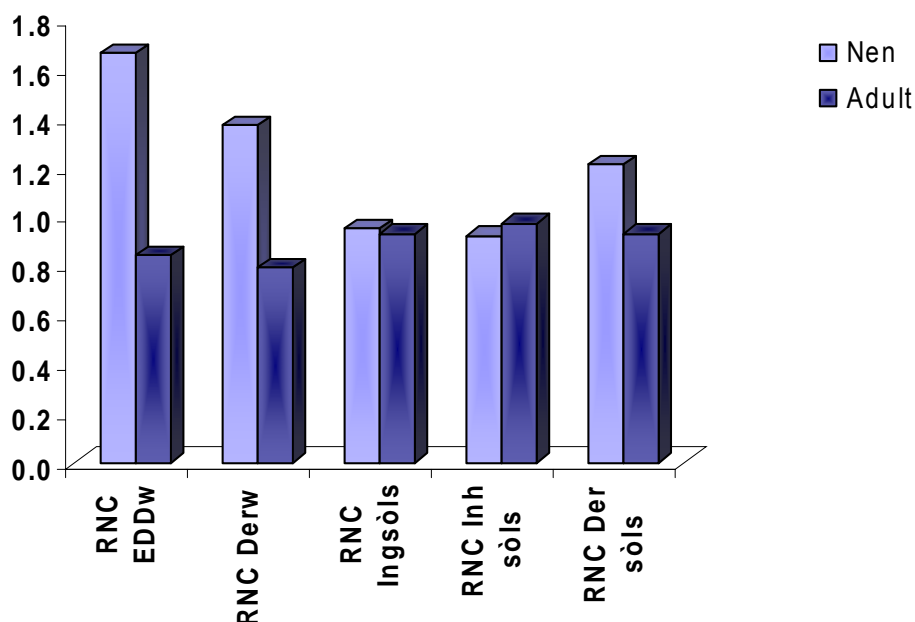
	Dades generals		EDD <sub>w</sub>		Der <sub>w</sub>			
	BW Kg	T anys	DI <sub>w</sub> (L/dia)	EF dies/an y	SA cm <sup>2</sup>	ET h/dia	EF dies/an y	ED any
<b>Nen</b>	15	6	0.41	365	6600	0.33	350	0.08
<b>Home</b>	78	30	1.02	365	18000	0.25	350	0.47
	<b>Ing<sub>soil</sub></b>		<b>% Ing<sub>soil</sub></b>		<b>VI</b>			
	<b>mg sòls/dia</b>				<b>m<sup>3</sup>/dia</b>			
<b>Nen</b>	<b>200</b>		<b>50</b>		<b>10</b>			
<b>Home</b>	<b>50</b>		<b>50</b>		<b>20</b>			

**BW:** pes corporal; **T:** temps d'exposició; **DI<sub>w</sub>:** ingesta diària d'aigua; **EF:** freqüència d'exposició; **SA:** superfície exposada; **ET:** temps del bany; **ED:** temps anual al bany; **Ing<sub>soil</sub>:** ingesta diària de sòls; **VI:** volum d'inhalació diària.

Les vies d'exposició que es contemplen a l'aplicació són: l'aire respirat, la ingesta i l'absorció cutània (dutxa/bany) de metalls de l'aigua, i finalment la ingesta, absorció dèrmica i inhalació de partícules de pols que provenen dels sòls potencialment contaminats. El programa, a diferència de l'avaluació utilitzada en aquesta tesi, inclou la possibilitat d'avaluar el risc per la presència d'As, Cd, Ni i Pb en aire segons la Directiva 2004/107/CEE i el RD 173/2002 (BOE, 2002; DOCE, 2005).



Amb la finalitat de comparar els resultats de les dues avaluacions del risc per la salut humana, es van utilitzar com a valors de referència els obtinguts en el present estudi, i es van comparar seguint la metodologia del HQ. Pel risc de tipus no cancerigen, els resultats obtinguts per l'aplicació van ser lleugerament superiors als de la Tesi, degut principalment a la que es va considerar que els individus ingerien aigua els 365 dies de l'any, a diferència dels 350 proposats per Smith i col·ls (1994). En el càlcul de  $Der_w$ , es va suposar un temps d'exposició en el bany superior, de 0.33 h per nens i 0.25h per adults. En l'avaluació del risc no cancerigen, per ingesta, inhalació i absorció dèrmica de metalls, no es van detectar diferències significatives entre els resultats obtinguts en el present estudi i els de *HRA Metales pesados* (Figura 58).

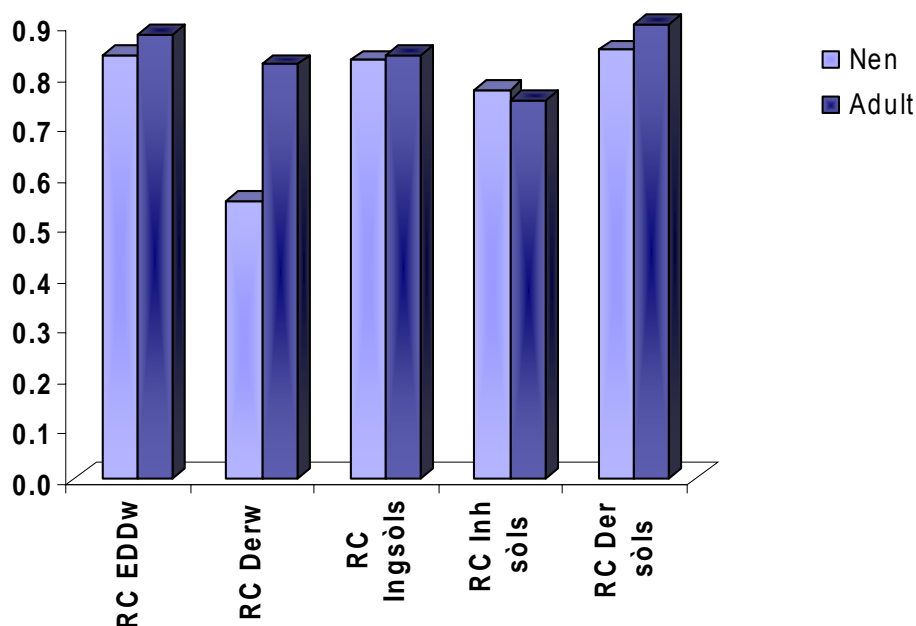


**Figura 58-** Comparació dels resultats del present estudi amb l'aplicació informàtica *HRA Metales pesados* pel risc ambiental no cancerigen (RNC).

Les principals variacions per les avaluacions del risc de tipus cancerigen van ser degudes a les diferències en els temps d'exposició (Figura 59). En l'aplicació, per un adult es va suposar una exposició de 30 anys, mentre que per un nen, l'exposició es va situar en 6 anys. Smith i col·laboradors (1994) van proposar per adults exposicions de tipus lognormal de 11.60 anys de mitjana amb una desviació estàndard de 13.72 anys, mentre que pels nens, l'exposició es situava entre 6 i 13.72 anys (Taula 13). De nou, en el càlcul de  $Der_w$ , es va suposar un temps d'exposició en el bany superior en l'Aplicació al utilitzat en la Tesi.



En l'avaluació del risc cancerigen, per ingesta, inhalació i absorció dèrmica de metalls, no es van detectar diferències importants entre els resultats obtinguts en la Tesi i els de *HRA Metales pesados*. La inhalació va presentar valors inferiors a les diferències entre les velocitats o ritmes de respiració, que per l'Aplicació van ser de 10 i 20 m<sup>3</sup> /dia per nens i adults, respectivament, mentre que per la Tesi es va utilitzar una distribució uniforme amb un rang entre 5.04 i 17.76 m<sup>3</sup> /dia, que no diferenciava entre adults i nens.



**Figura 59- Comparació dels resultats de la Tesi amb l'aplicació informàtica *HRA Metales pesados* pel risc ambiental cancerigen (RC).**

En general, l'ajust de l'Aplicació *HRA Metales Pesados* amb l'avaluació del risc desenvolupada en aquesta Tesi és acceptable, i suposa un estalvi important de temps a l'hora de realitzar-la. Per altra banda, *HRA Metales Pesados* no inclou la variabilitat, i suposa que un individu sempre resideix a la mateixa zona i consumeix aigua amb les mateixes concentracions de metalls. L'avaluació del risc no cancerigen seria comparable per totes les vies d'exposició en prop del 90% en adults, mentre que per nens, el programa sobrevalora els valors amb una mitjana del 20%. En l'avaluació del risc cancerigen ambiental, aproximadament, els resultats s'ajustarien en gairebé el 80%, tot i que l'Aplicació extrapolaria els resultats d'un individu a un gran grup de població. *HRA Metales Pesados* es va dissenyar pensant en usuaris amb coneixements mínims sobre avaluació del risc, pels quals, els resultats presentats per l'aplicació s'haurien de considerar com a vàlids i fiables.



## 4.4- AVALUACIÓ DE RISCOS SOBRE L'ECOSISTEMA PER EXPOSICIÓ AMBIENTAL A METALLS

Els metalls, es detecten a concentracions més altes en els sediments que no pas en la biota o l'aigua fluvial (Hudson-Edwards i col·ls., 2005). Ho fan de forma variable durant el curs del riu i es troben clarament correlacionats amb els sòls de la zona de ribera i amb les fonts puntuals de contaminació de metalls (Ramos i col·ls., 1999; Munk i Faure, 2004; Chandra Sekhar i col·ls., 2005; Holemman i col·ls., 2005). La naturalesa de les concentracions de metalls acostuma a venir donada per les partícules que han sedimentat, i que provenen principalment de l'erosió dels sòls de ribera, del transport de material particulat a partir dels seus afluents, considerades com a fonts naturals, però també d'abocaments d'origen antropogènic (Luque i col·ls., 2003; Sadiq i col·ls., 2003; Caeiro i col·ls., 2005).

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. Pel tram fluvial del riu Ebre es van prendre les mostres durant els mesos de Març del 21005 i 2006, i es va calcular la mitjana de les concentracions per cada tram. Pel Priorat, les diferents matrius es van prendre durant l'any 2006 (gener, abril, octubre ) i el 2007 (gener i abril), i de nou, es va calcular la mitjana per cada tipus de mostra amb totes les dades obtingudes en l'estudi.

### 4.4.1- FACTOR D'ACUMULACIÓ (AF) AIGUA BIOTA

Els factors d'acumulació (AF) són un mètode per estimar les càrregues de cada metall en la biota. S'utilitza un càlcul de l'acumulació dels metalls en la biota fluvial a partir de les partícules en suspensió de l'aigua (Kominkova i Benesova, 2004). Les concentracions de metalls en biota fluvial xantofil·la als trams fluvials del riu Ebre es presenten en l'**Annex 7**, mentre que els nivells de metalls en les partícules en suspensió es recullen en l'**Annex 4** (calculades a partir de les diferències entre les concentracions d'aigua i aigua filtrada dels **Annexes 2 i 3**). A la **Taula 74** es mostren les mitjanes dels AF per trams de mostreig durant el 2005 i 2006, als trams fluvials del riu Ebre (1-4 i 6) i pel Priorat, al **Tram 5**.





**Taula 74- Factors d'acumulació (AF) de metalls en biota a partir de les concentracions mitjanes en l'aigua durant l'any 2005 a 2007.**

	Al	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg
<b>Tram 1</b>	431.2	4.3	20.8	7.2	4.3	26.4	11.5	11.5	770.4	1.0
<b>Tram 2</b>	460.3	23.3	647.8	7.4	4.7	49.9	13.4	6.6	817.7	4.9
<b>Tram 3</b>	4267.9	36.9	865.0	7.7	19.9	53.3	44.6	68.7	1627.5	6.3
<b>Tram 4</b>	1531.2	45.2	40.3	7.2	29.1	67.1	31.8	90.0	1613.3	4.1
<b>Tram 5</b>	2308.5	91.8	3061.5	4.7	25.9	125.1	103.8	27.5	1016.9	0.5
<b>Tram 6</b>	99.8	10.7	21.9	3.3	4.1	6.1	2.4	3.5	665.5	1.0

	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
<b>Tram 1</b>	380.8	1.0	17.0	128.6	55.0	11.8	0.1	0.6	0.9	9.0
<b>Tram 2</b>	644.2	0.7	18.7	104.2	57.1	17.6	1.0	0.5	6.8	22.5
<b>Tram 3</b>	2610.7	2.9	32.6	273.1	61.7	24.1	1.6	0.9	10.1	148.4
<b>Tram 4</b>	283.8	3.9	59.0	161.7	73.7	16.5	0.5	0.6	48.0	137.6
<b>Tram 5</b>	3300.8	15.3	45.9	2296.9	3.8	1.0	2.8	1.0	32.1	67.3
<b>Tram 6</b>	42.1	0.2	1.2	9.7	10.4	8.0	0.1	0.2	5.3	3.5

Per la majoria dels metalls, a excepció de l'Sn, Tl i Mo, al **Tram 6**, els AF van presentar valors clarament superiors a 1. Per tant els metalls tendien a bioacumular amb més facilitat en la biota i en el fitoplàncton. Al **Tram 4**, degut a l'efecte de la falca salina en els punts de mostreig de Pont de Moros i el Garxal, les concentracions de metalls en aigua van disminuir lleugerament, o bé es van trobar interferits per la presència de clorurs. Diferents investigadors han avaluat el risc per a la biota fluvial i els organismes que formen part de la base de la cadena alimentària de peixos. Kominkova i Benesova (2004) van estudiar algues unides a sediments, larves i diferents tipus de macròfits, que davant altes concentracions d'oligoelements com l'Al, el Fe, el Mn o el Zn i de metalls pesants: Pb, Cd i As, les bioacumulaven fins a duplicar gairebé la concentració trobada en els sediments. Tot i que els AFs són uns factors molt utilitzats, la majoria de les vegades es solen referir al fitoplàncton (Samecka-Cymerman i Kempers, 2001). Els factors d'acumulació de metalls en biota, en alguns estudis han estat utilitzats per a estimar les possibles concentracions en plantes aquàtiques bioacumuladores (Loredo i col·ls., 2006).

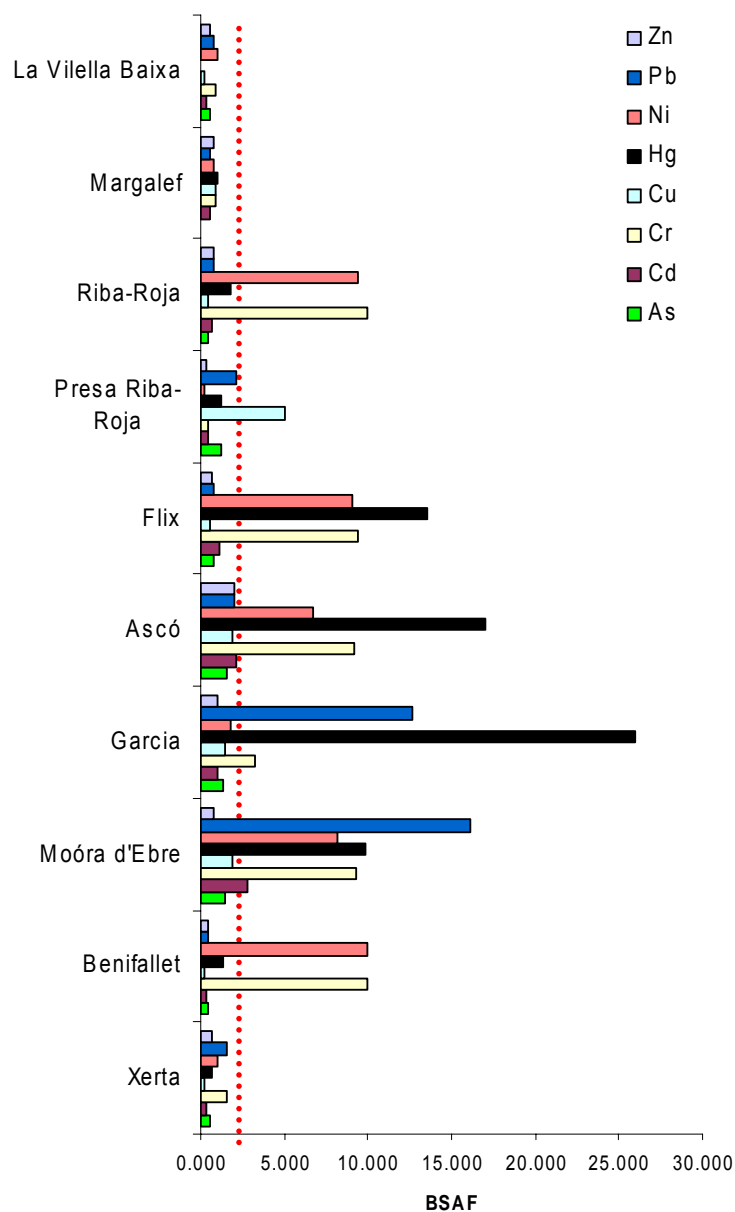


#### 4.4.2- FACTOR D'ACUMULACIÓ SEDIMENT BIOTA (BSAF)

Els factors d'acumulació sediment biota (BSFA) 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, 2004). 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, i que pot bioacumular una gran quantitat de metalls (Factor AF). D'entre tots els trams de mostreig, el Tram fluvial del riu Ebre va ser el que va presentar majors acumulacions en biota unida als sediments, destacant les bioacumulacions en Pb i Fe a Bellmunt del Priorat i Masroig. A la **Figura 60** es representen els BSAF per les poblacions de La Vilella i Margalef, al Priorat, i utilitzades com a blanc, amb valors de BSAF inferiors a 1 per l'As, el Cd, el Cr, el Cu, el Hg, el Ni, el Pb i el Zn.

A Riba-Roja, els BSFA pel Ni i pel Cr van ser superiors a 1, degut principalment a que els nivells d'aquest metalls van ser inferiors en els sediments que a la biota. Tal i com es recull en la **Taula 74**, la tendència de la biota en el **Tram 1** és a absorbir i acumular els metalls de l'aigua fluvial. A partir de Flix i aigües avall fins a Móra d'Ebre, els BSFA pel Hg i el Pb incrementen el seu valor fins a situar-se proper a 25. Per tant, el Hg, el Pb, el Cr, i el Ni en menor mesura es poden bioacumular en la biota, i per tant es troben en la fase més soluble o biodisponible. L'augment de les concentracions d'aquest metalls en biota podria produir canvis importants en l'estructura de la comunitat ecològica, ja que aquesta acumulació podria arribar a 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 (Chapman i col·ls., 1998).

Des dels anys 90, s'han realitzat estudis per determinar la presència de metalls en els sediments fluvials del riu Ebre (Schuhmacher i col·ls., 1993; 1995; Ramos i col·ls., 1999b) i en les comunitats fluvials del riu (Ruiz i Llorente, 1991; Terrado i col·ls., 2006; van Beusekom i col·ls., 2006). La mitjana de concentracions de Cd en els sediments va ser propera a 0.20 mg/kg, i superior a l'establerta com a llindar ecològic (Ramos i col·ls., 1999), per tant pot existir una contaminació significativa per aquest metall, que probablement tingués el seu origen a l'embassament de Flix. Les concentracions de Hg en sediments, van patir un creixement important des de 1995-99. En els estudis del 2005 van mostrar valors elevats, a Flix i Xerta. Durant el 2006, es va notar un augment de les concentracions d'aquest metall a Flix, a Ascó i a Garcia.



**Figura 60- Factors d'acumulació de metalls en biota a partir de les concentracions en sediments (BSFA).**

La biota fluvial i els microorganismes aquàtics es troben en contacte directe amb els sediments i amb les partícules en suspensió. Amb els estudis dels factors d'acumulació aigua-biota (AF) i sediments-biota (BSAF), es pot apreciar, que en general, l'acumulació de metalls es podrà donar fins a concentracions molt superiors a les detectades en els sediments (Samecka-Cymerman i Kempers, 1999; 2001; Kominkova i Benesova, 2004). Aquests elements es solen trobar en les seves formes més biodisponibles per la biota, el que afavoreix l'acumulació, i augmenten el risc de que es produeixin efectes potencialment



adversos que afectin a l'estructura de les comunitats aquàtiques (Samecka-Cymerman i Kempers, 2003).

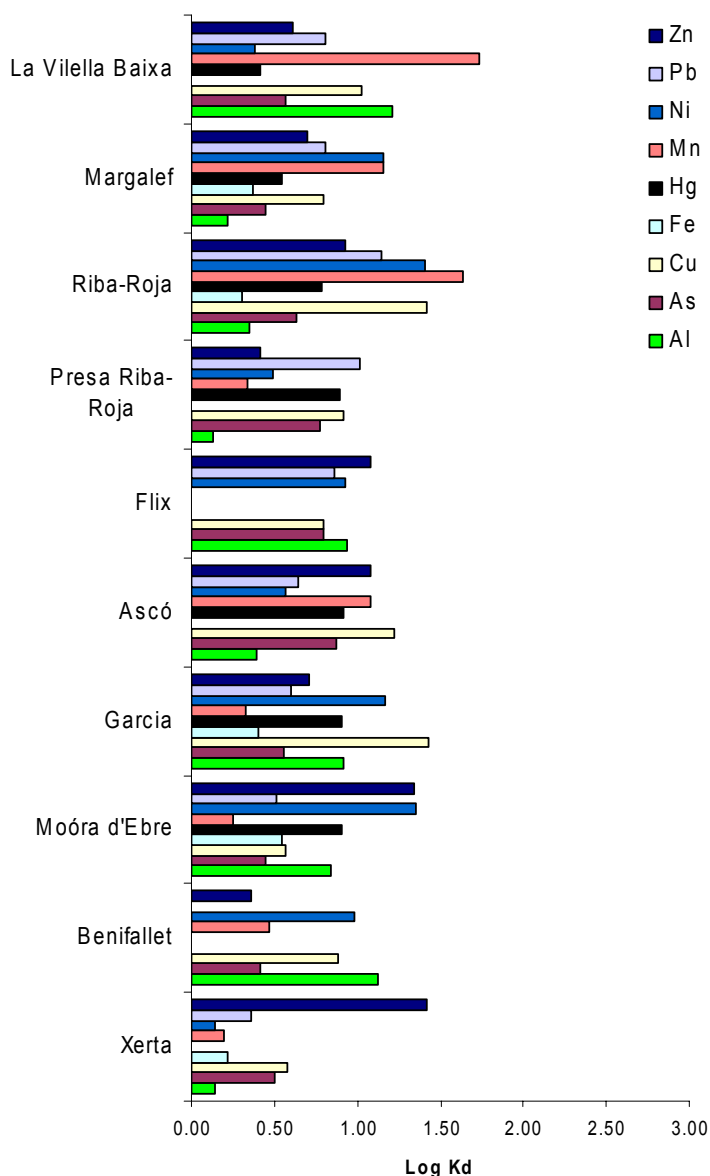
#### 4.4.3- COEFICIENT DE PARTICIÓ AIGUA-SEDIMENT (LOG Kd)

Els coeficients de partició experimental (log Kd) es van calcular amb concentracions de metalls aigua fluvial, que es presenten en l'**Annex 2**, i amb les concentracions de metalls de les partícules en suspensió que es recullen en l'**Annex 4**. Els log Kd avaluen 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). Normalment es relacionen els factors d'acumulació AF i BSFA com a mètode per estimar les càrregues de cada metall en la biota (Kominkova i Benesova, 2004).

A la **Figura 61** es presenten els coeficients de partició experimental calculats a partir de les mitjanes de les concentracions del 2005 i 2006 (log Kd). Els punts de mostreig de la Vilella Baixa i Margalef, al Priorat es van considerar com a blancs de l'estudi. Per les diferents localitzacions estudiades, tots els coeficients van presentar valors inferiors a 3, el que indicaria que els metalls es poden dissoldre fàcilment en l'aigua i que poden ser transportats pel riu i convertir-se en elements biodisponibles per la flora i la fauna aquàtica. Aquest fet suposaria un major risc per la vida aquàtica. Un estudi realitzat al riu Musi a la Índia, prop d'una mina d'extracció d'or i plata, va recollir conclusions similars per l'As, el Fe, el Ni i el Zn (Chandra Sekhar i col·ls., 2005). Altres estudis publicats van indicar resultats semblants en sistemes fluvials que rebien abocaments d'aigües residuals urbanes (Lakatos i col·ls., 2003; Nabelkova i Kominkova, 2006).

#### 4.4.4- CARACTERITZACIÓ DEL RISC PER L'ECOSISTEMA FLUVIAL

L'avaluació del risc per l'ecosistema fluvial es va efectuar mitjançant el *Quocient de risc (hazard quotient, HQ)*. Suter i col·laboradors (2003) comparava les concentracions en aigua fluvial amb els criteris toxicològics de la **Taula 16** dels Materials i Mètodes. Es van utilitzar les concentracions mitjanes dels anys 2005 i 2006 de cada punt del tram fluvial del riu Ebre, mentre que al Priorat es va utilitzar la mitjana de les concentracions de metalls en aigua fluvial durant el 2006 i 2007. A les **Taules** de la **75** a la **78** es recullen els resultats del HQ pels diferents metalls avaluats, així com el *Hazard Index*, (HI) com a suma ponderada per la quantitat de metalls avaluats, per tal de poder determinar un efecte conjunt dels metalls sobre els organismes (Clements i col·ls., 2002; Lee i col·ls., 2006).



**Figura 61- Coeficients de partició experimental (log Kd) entre l'aigua i les partícules en suspensió.**

En els peixos, només es van superar els criteris toxicològics en aigua per l'Al i el Cu. La font més important de metalls pels peixos és la ingesta de macròfits i de fitoplàncton contaminats amb metalls per bioacumulació, segons s'ha comentat en el factor d'acumulació sediment biota (BSAF). Lavado i col·laboradors (2006) va estudiar les concentracions de Cd, Cu, Hg, i Zn en múscles de carpes i els barbs, a Saragossa, Monzón, Flix i el Delta. Les majors concentracions de Cd i Hg es van detectar a Flix (2.64 mg/kg i 0.63 mg/kg, respectivament). Les carpes pescades al Delta de l'Ebre reduïen considerablement les concentracions d'aquests metalls fins a 0.53 i 0.20 mg/kg. En els macròfits i les plantes, pot existir un risc ecotoxicològic degut a l'excés de Cu i Ni a les aigües Fluvials (Taula 76 i 77),



tot i que caldria avaluar les concentracions que aquest organismes aquàtics bioacumulen per efecte de les partícules en suspensió i pels sediments, ja que actuen com a organismes filtradors (Fernandes, 1997; Lakatos i col·ls., 2003).

En general, per a tot el sistema aquàtic, inclosa la fauna i la flora, les altes concentracions de Cu i Ni poden afectar directament a la biota (zooplacton i plantes aquàtiques) i als organismes bentònics i peixos del riu (Lakatos i col·ls., 2003). Els estudis de risc ambiental han de basar-se doncs, en un coneixement exhaustiu dels perills reals que suposen les concentracions de metalls en els sediments, les partícules en suspensió i els metalls dissolts en aigua fluvial. Aquest estudi preliminar, hauria de complementar-se amb dades de concentracions en els organismes aquàtics de la xarxa tròfica del riu Ebre, i molt especialment en el fitoplàcton, zooplacton i en algunes de les espècies bioacumuladores o filtradores del tram fluvial del riu Ebre (musclo zebra), aigües avall fins a la Delta de l'Ebre, on hi ha grans viviers de musclos i cloïsses, que podrien bioacumular algun dels metalls (Mañosa i col·ls., 2001; Atauri Mezquida i col·ls., 2005).

Les quantitats absolutes de metalls dipositades al Pantà de Flix són molt elevades i representen un perill epotencial de contaminació massiva de tot el tram de l'Ebre situat aigües avall. En el cas del Hg es calculen entre 10 i 18 tones, i emmagatzemades a l'embassament en els sediments, és a dir, sota la influència de la seva aigua. Els sediments de l'Ebre entre el pantà de Flix i la desembocadura mostren una contaminació important per Hg, Cd, Cu, i Pb. Els nivells de contaminació són, molt més alts per alguns metalls que a Flix. Molts dels compostos metàl·lics són poc insolubles en aigua i només s'han dissolt a l'aigua en una part molt petita o en episodis molt puntuals. La matèria fina particulada, a la qual es poden absorbir els metalls pot ser transportada aigües avall, i es considera com la principal font de dispersió dels residus emmagatzemats a Flix, i pot suposar un risc potencial per a l'ecosistema.

Cal concloure doncs, que amb els resultats obtinguts en aquest estudi, i sempre pensant en que s'han utilitzat metodologies que no consideren el possible sinergisme entre els metalls, les concentracions detectades suposarien un risc potencial toxicològic per l'ecosistema fluvial i molt especialment pels organismes bentònics del riu Ebre. Cal remarcar que el risc absolut, com a sinergisme entre tots els metalls no es coneix i per això s'ha avaluat com la suma dels riscos individuals.

Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 75- Avaluació del risc pels peixos que habiten en el riu deguts a les concentracions de metalls en aigua fluvial.**

<b>Peixos</b>	<b>Margalef</b>	<b>Riba-Roja</b>	<b>Flix</b>	<b>Ascó</b>	<b>Garcia</b>	<b>Móra</b>	<b>Benifallet</b>	<b>Xerta</b>	<b>Tortosa</b>
<b>Al</b>	13.22	21.60	10.58	15.79	11.15	6.56	8.17	1.76	7.35
<b>As III</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>As V</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ba</b>									
<b>Be</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Cd</b>	0.08	0.15	0.05	0.11	0.07	0.03	0.01	0.01	0.03
<b>Co</b>									
<b>Cr III</b>	0.14	0.31	0.10	0.20	0.12	0.03	0.02	0.16	0.02
<b>Cr VI</b>	0.02	0.05	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
<b>Cu</b>	1.61	1.25	1.47	1.09	1.20	0.69	0.80	0.33	0.33
<b>Fe</b>	0.14	0.15	0.10	0.13	0.10	0.08	0.13	0.04	0.09
<b>Hg</b>	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.47	0.06
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
<b>Mo</b>	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ni</b>	0.98	2.06	0.69	1.33	0.83	0.23	0.25	0.12	0.26
<b>Pb</b>	0.00	0.03	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
<b>Sb</b>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	0.05
<b>Se</b>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
<b>Sn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Tl</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>V</b>	0.05	0.06	0.06	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04
<b>Zn</b>	0.51	0.34	2.11	0.26	0.33	0.16	0.33	0.05	0.26
<b>HI</b>	0.77	1.19	0.70	0.87	0.64	0.36	0.45	0.14	0.39

Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 76- Avaluació del risc pels macròfits que habiten en el riu deguts a les concentracions de metalls en aigua fluvial.**

<b>Dàfnids</b>	<b>Margalef</b>	<b>Riba-Roja</b>	<b>Flix</b>	<b>Ascó</b>	<b>Garcia</b>	<b>Móra</b>	<b>Benifallet</b>	<b>Xerta</b>	<b>Tortosa</b>
<b>Al</b>	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
<b>As III</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>As V</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ba</b>									
<b>Be</b>	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
<b>Cd</b>	0.87	1.75	0.61	1.20	0.80	0.31	0.17	0.17	0.32
<b>Co</b>									
<b>Cr III</b>	0.22	0.49	0.15	0.31	0.19	0.04	0.04	0.25	0.03
<b>Cr VI</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Cu</b>	26.61	20.73	24.25	18.05	19.81	11.35	13.28	5.51	5.51
<b>Fe</b>									
<b>Hg</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.01
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
<b>Mo</b>									
<b>Ni</b>	6.87	14.43	4.80	9.34	5.79	1.60	1.74	0.86	1.85
<b>Pb</b>	0.00	0.04	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>Sb</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Se</b>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
<b>Sn</b>									
<b>Tl</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>V</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Zn</b>	0.40	0.26	1.65	0.21	0.26	0.12	0.26	0.04	0.20
<b>HI</b>	1.75	1.89	1.58	1.46	1.35	0.68	0.78	0.35	0.40



Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 77- Avaluació del risc per les plantes aquàtiques del riu deguts a les concentracions de metalls en aigua fluvial.**

<b>Plantes</b>	<b>Margalef</b>	<b>Riba-Roja</b>	<b>Flix</b>	<b>Ascó</b>	<b>Garcia</b>	<b>Móra</b>	<b>Benifallet</b>	<b>Xerta</b>	<b>Tortosa</b>
<b>Al</b>	0.09	0.15	0.08	0.11	0.08	0.05	0.06	0.01	0.05
<b>As III</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>As V</b>	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>Ba</b>									
<b>Be</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Cd</b>	0.07	0.13	0.05	0.09	0.06	0.02	0.01	0.01	0.02
<b>Co</b>									
<b>Cr III</b>	0.02	0.05	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00
<b>Cr VI</b>	0.81	1.78	0.56	1.13	0.70	0.16	0.14	0.91	0.12
<b>Cu</b>	6.12	4.77	5.58	4.15	4.56	2.61	3.05	1.27	1.27
<b>Fe</b>									
<b>Hg</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
<b>Mn</b>									
<b>Mo</b>									
<b>Ni</b>	6.87	14.43	4.80	9.34	5.79	1.60	1.74	0.86	1.85
<b>Pb</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Sb</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Se</b>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
<b>Sn</b>									
<b>Tl</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>V</b>									
<b>Zn</b>	0.62	0.41	2.57	0.32	0.40	0.19	0.40	0.06	0.31
<b>HI</b>	0.67	0.99	0.62	0.69	0.53	0.21	0.25	0.15	0.17

Núria Ferré Huguet  
 ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

**Taula 78- Avaluació del risc per organismes aquàtics de l'ecosistema fluvial per exposició a metalls en aigua fluvial.**

<b>Tots els organismes</b>	<b>Margalef</b>	<b>Riba-Roja</b>	<b>Flix</b>	<b>Ascó</b>	<b>Garcia</b>	<b>Móra</b>	<b>Benifallet</b>	<b>Xerta</b>	<b>Tortosa</b>
<b>Al</b>	0.09	0.15	0.08	0.11	0.08	0.05	0.06	0.01	0.05
<b>As III</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>As V</b>	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>Ba</b>									
<b>Be</b>	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
<b>Cd</b>	0.87	1.75	0.61	1.20	0.80	0.31	0.17	0.17	0.32
<b>Co</b>									
<b>Cr III</b>	0.22	0.49	0.15	0.31	0.19	0.04	0.04	0.25	0.03
<b>Cr VI</b>	0.81	1.78	0.56	1.13	0.70	0.16	0.14	0.91	0.12
<b>Cu</b>	26.61	20.73	24.25	18.05	19.81	11.35	13.28	5.51	5.51
<b>Fe</b>	0.14	0.15	0.10	0.13	0.10	0.08	0.13	0.04	0.09
<b>Hg</b>	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.47	0.06
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
<b>Mo</b>	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ni</b>	6.87	14.43	4.80	9.34	5.79	1.60	1.74	0.86	1.85
<b>Pb</b>	0.00	0.04	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>Sb</b>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	0.05
<b>Se</b>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
<b>Sn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Tl</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>V</b>	0.04	0.06	0.05	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03
<b>Zn</b>	0.62	0.41	2.57	0.32	0.40	0.19	0.40	0.06	0.31
<b>HI</b>	1.66	1.83	1.52	1.40	1.28	0.64	0.74	0.39	0.39



**5- CONCLUSIONS**



Després d'avaluar els resultats obtinguts en aquest estudi, es poden extreure les següents conclusions:

- 1- En l'avaluació de les propietats físico-químiques de l'aigua, per tots els trams de mostreig en la conca catalana del riu Ebre i els seus afluents, el pH de l'aigua fluvial es troba en la zona bàsica, amb un valor proper al 8.0 dins dels límits permissibles per la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre, i que desafavoreix l'intercanvi per dissolució de metalls entre els sediments i l'aigua fluvial.
- 2- La conductivitat en el tram fluvial del Delta de l'Ebre presenta valors propis de les zones marines per efecte de la falca salina. A Móra d'Ebre, els nivells de conductivitat detectats suggereixen l'abocament d'aigües residuals urbanes al riu.
- 3- Les concentracions de nitrats, nitrits, amoni i fosfats en les aigües superficials fluvials no superen els valors màxims admissibles establerts segons la legislació per l'aigua destinada a consum humà en els rius del Priorat, tot i la possible incidència de l'agricultura i ramaderia de la comarca.
- 4- Flix sobrepassa el nivell d'amoni establert per la legislació en l'aigua de l'embassament, si és potencialment utilitzada com a aigua de consum. Els estudis realitzats en l'aigua de boca han revelat conductivitats que depassen el requisits legals.
- 5- En l'evolució temporal de les concentracions de metalls en aigua en el tram fluvial del riu Ebre durant els anys 2005 i 2006, en general, es va observar una disminució en les concentracions de gairebé tots els metalls.
- 6- No s'han pogut correlacionar els augment en les concentracions de Cu i Hg en aigua superficial fluvial amb la possible contaminació generada pel sector agrari o ramader a la conca de l'Ebre, mentre que al Priorat, les pràctiques agrícoles i els efectes de la sequera han estat considerats com a fonts difoses de metalls a l'aigua fluvial.
- 7- Les concentracions de metalls detectades en les aigües de consum donen compliment al RD 140/2003, i són aptes per al consum humà. Al Priorat, els nivells de Mn



detectats en els embassaments suposen una disminució de la qualitat organolèptica de l'aigua.

8- Les quantitats absolutes de metalls dipositades a l'embassament de Flix en els sediments, suposen un escapament de material particulat, i per tant de contaminació potencial del tram de l'Ebre situat aigües avall. S'han detectat acumulacions superiors als límits establerts pel Hg i el Cd fins a la ciutat de Tortosa.

9- Els sediments de l'Ebre entre l'embassament de Flix i la desembocadura mostren una contaminació important per Hg, Cd, Cu, i Pb. Els nivells de contaminació són molt més baixos que a Flix. La matèria fina particulada que pot absorbir els metalls s'ha considerat com el mecanisme de transport d'aquests contaminants aigües avall i es considera com la principal font de dispersió dels residus emmagatzemats a Flix.

10- Al Priorat, les concentracions de Pb i Zn detectades en sediments han indicat la presència de fonts antropogèniques per erosió dels materials de l'antiga mina de galena i han identificat les característiques hidrogeològiques de la zona com a font difosa de metalls en els sediments fluvials.

11- Les concentracions de metalls en sòls de l'àrea de ribera són estadísticament diferents als sòls de les poblacions de la conca catalana del riu Ebre, tot i la seva proximitat. Al Tram Alt (trams 1 i 2), s'ha identificat a la fàbrica d'Erkimia com la causant de l'augment en les concentracions d'As, Cr, Hg i Zn en sòls urbans.

12- Al Priorat, les concentracions d'As, Pb, i Co dels sòls superficials han sobrepassat els criteris provisionals de qualitat del sòl a Catalunya per a sòls no industrials, tot i que es tracta d'una contaminació natural.

13- En general, les mostres de sòls i sediments del Priorat, presenten concentracions similars, existint una correlació entre les concentracions de metalls detectades en ambdues matrius.

14- La biota fluvial és capaç de bioacumular grans concentracions de metalls dels sòls i els sediments. Les concentracions de Hg en biota aigües avall de la presa de Flix presenten



un perfil similar als sediments. Al Priorat, les altes concentracions de Mn i Pb en els sediments són també una font de metalls biacumulables per a la biota.

15- En l'avaluació de les concentracions de metalls que poden suposar un risc per a la salut de la població, a la comarca del Priorat els nivells de Mn no superen els límits de seguretat establerts en aigua de consum per una potencial intoxicació crònica en adults.

16- En general, les exposicions estimades per ingesta, inhalació i absorció dèrmica de metalls a partir de l'aigua de consum o dels sòls, són superiors en nens que en adults.

17- Al tram de mostreig Alt i al Priorat, la ingesta d'aigua podria suposar un risc potencial de tipus no cancerigen pels nens, degut a un excés d'As i Fe a les aigües de boca. L'ús perllongat de l'aigua en el bany no suposa un risc de tipus no cancerigen addicional.

18- El risc no cancerigen associat a les concentracions d'As en sòls supera el valor recomanat per la US EPA en tots els trams de mostreig. L'exposició predita en nens per ingesta de partícules de sòls sobrepasa a les dosis de referència oral per l'As, el Fe, i el Pb per tots els trams de mostreig, mentre que el Mn al Tram Alt la sobrepasa en gairebé un 36% i al Priorat en més d'un 87%.

19- Per inhalació de partícules de sòls, el Cr (VI) i el Mn, per tots els trams de mostreig, tant en nens com en adults, superen les dosis de referència. Tanmateix els efectes de tipus no cancerígens solen donar-se principalment per exposicions laborals i/o cròniques.

20- En l'avaluació del risc cancerigen total per exposició a aigua, la presència d'alts nivells d'As pot incrementar significativament el nombre addicional de casos de càncer. En aquest estudi s'ha considerat que tot l'As present en les aigües és de tipus inorgànic. En pròxims estudis, caldria determinar exclusivament l'As inorgànic i repetir l'avaluació del risc de tipus cancerigen.

21- El risc associat als diferents metalls cancerígens per totes les vies estudiades és similar en tots els trams de mostreig. Els casos addicionals de càncer en adults són inferiors als factors de risc dels nens associats a la ingesta i inhalació de sòls.



22- La presència d'As i Cr, i en el cas del Priorat el Cd, pot incrementar el nombre de càncers en la població resident a la conca catalana del riu Ebre. Aquest risc no pot ser considerat com a assumible segons els estàndards internacionals. Caldria determinar l'especiació de l'As i del Cr, ja que en tots els casos s'ha partir de la suposició de que tot l'As detectat en sòls és As inorgànic, i que la relació entre el Cr total analitzat i el Cr (VI ) és de 1 a 6. Amb els resultats de l'especiació, s'hauria de tornar a avaluar el risc i la variabilitat associada a aquest risc.

23- L'aplicació informàtica *HRA Metales Pesados*, que es va dissenyar pensant en usuaris amb coneixements mínims sobre avaluació del risc, té un grau important d'ajust amb la metodologia aplicada en aquesta Tesi: gairebé un 80%.

24- Amb els estudis dels factors d'acumulació aigua biota i sediments biota, s'ha establert que l'acumulació de metalls es podrà donar fins a concentracions molt superiors a les trobades en els sediments, ja que els metalls es detecten en les seves formes més biodisponibles per la biota.

25- Al comparar els nivells detectats de metalls en aigua amb els criteris ecotoxicològics establerts, s'ha arribat a la conclusió de que caldria avaluar les concentracions reals dels organismes aquàtics bioacumuladors.

26- En general, per a tot el sistema aquàtic, inclosa la fauna i la flora, les altes concentracions de Cu i Ni poden afectar directament a la biota (zooplacton i plantes aquàtiques) i als organismes bentònics i peixos del riu. Caldria considerar aquest estudi com a preliminar, complementant-se posteriorment amb dades de concentracions en els organismes aquàtics de la xarxa tròfica del riu Ebre, i molt especialment en el fitoplàncton, zooplàncton i en algunes de les espècies bioacumuladores o filtradores del tram fluvial del riu Ebre fins al Delta.

En conclusió, la quantitat de metalls dipositats en el pantà de Flix és molt elevada i representa un perill potencial de contaminació de tot el tram fluvial del riu Ebre, situat aigües avall. L'excés d'alguns metalls en els sòls i en l'aigua de consum, deguts a fonts naturals i/o antropogèniques, poden suposar un augment del risc potencial, tant cancerigen com no cancerigen en nens i adults residents a la zona d'estudi.



Núria Ferré Huguet

ISBN: 978-84-691-0371-5 /DL: T.2189-2007

## 5- CONCLUSIONS





**6- BIBLIOGRAFIA**



- Abderahman N, Abu-Rukah Y (2006) An assessment study of heavy metal distribution within soil in upper course of Zarqa River basin/Jordan. *Environmental Geology* 49: 1116-1124.
- ACA (2005). Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants, Agència Catalana de l'Aigua. Disponible a : [http://mediambient.gencat.net/aca/documents/ca/aigues\\_superficials/resum\\_executiu.pdf](http://mediambient.gencat.net/aca/documents/ca/aigues_superficials/resum_executiu.pdf)
- ACA (2006a). Rius, rieres i torrents: Consulta de la qualitat. Agència Catalana de l'Aigua. Generalitat de Catalunya. Disponible a : [http://mediambient.gencat.net/aca/ca/aiguamedi/rius/consulta\\_qualitat.jsp](http://mediambient.gencat.net/aca/ca/aiguamedi/rius/consulta_qualitat.jsp)
- ACA (2006b). Consulta de les dades d'aigües subterrànies generades a l'Àrea d'Inspecció i Control. Agència Catalana de l'Aigua. Generalitat de Catalunya. Disponible a : <http://mediambient.gencat.net/aca/ca/aiguamedi/subterrànies/consulta.jsp>
- Acosta V, Lodeiros C, Senior W, Martínez G (2002) Niveles de metales pesados en sedimentos *Interciencia* 27: 686-690.
- Agramunt Gràcia MC (2002). Exposició laboral a compostos orgànics i metalls en la planta incineradora de residus especials del Camp de Tarragona., Departament de Ciències Mèdiques Bàsiques. Universitat Rovira i Virgili, Reus.
- Aguilar J, Dorronsoro C, Fernández E, Fernández J, García I, Martín F, Simón M (2004) Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution* 132: 395–401.
- Al-Khashman OA (2004) Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. *Atmospheric Environment* 38: 6803-6812.
- Al-Khashman OA, Shawabkeh RA (2006) Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. *Environmental Pollution* 140: 387-394.
- Al Rmalli SW, Haris PI, Harrington CF, Ayub M (2005) A survey of arsenic in foodstuffs on sale in the United Kingdom and imported from Bangladesh. *Science of The Total Environment* 337: 23-30.
- Anton A, Castells F, Montero JI, Huijbregts M (2004) Comparison of toxicological impacts of integrated and chemical pest management in Mediterranean greenhouses. *Chemosphere* 54: 1225-1235.
- APHA-AWWA-WPCF (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.
- APHA-AWWA-WPCF (2005a). 4500-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Nitrogen (Nitrate), Nitrate Electrode Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public



Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.

- APHA-AWWA-WPCF (2005b). 4500-H+ pH Value. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.
- APHA-AWWA-WPCF (2005c). 2550 Temperature . Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.
- APHA-AWWA-WPCF (2006). 1060 Collection and Preservation of Samples. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.
- Arin L, Estrada M, Salat J, Cruzado A (2005) Spatio-temporal variability of size fractionated phytoplankton on the shelf adjacent to the Ebro river (NW Mediterranean). Continental Shelf Research 25: 1081-1095.
- ASA (1996). Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods Soil Science Society of America ed. American Society of Agronomy
- Atauri Mezquida JA, De Lucio Fernandez JV, Munoz Yanguas MA (2005) A framework for designing ecological monitoring programs for protected areas: a case study of the Galachos del Ebro Nature Reserve (Spain). Environmental Management 35: 20-33.
- ATSDR (1992). Toxicological Profile for Antimony. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (1995). Toxicological Profile for Thallium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (1999a). Toxicological Profile for Mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (1999b). Toxicological Profile for Vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (1999c). Toxicological Profile for Zinc Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (1999d). Toxicological Profile for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2000a). Toxicological Profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2000b). Draft Toxicological Profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.



- ATSDR (2000c). Toxicological Profile for Manganese Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2002). Toxicological Profile for Beryllium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2003). Toxicological Profile for Selenium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2004a). Toxicological Profile for Copper Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2004b). Toxicological Profile for Cobalt. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2005a). Toxicological Profile for Nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2005b). Toxicological Profile for Lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2005c). Toxicological Profile for Barium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2005d). Draft Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- ATSDR (2006). Toxicological Profile for Aluminum. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public.
- Audry S, Blanc G, Scháfer J (2004a) Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) - Temporal variability and a model for flux estimation. *Science of the Total Environment* 319: 197-213.
- Audry S, Scháfer J, Blanc G, Jouanneau JM (2004b) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132: 413-426.
- Audry S, Scháfer J, Blanc G, Bossy C, Lavaux G (2004c) Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19: 769-786.
- Baron S, Carignan J, Ploquin A (2006) Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozère, France). *Environmental Science and Technology* 40: 5319-5326.
- Batista J, Schuhmacher M, Domingo JL, Corbella J (1996) Mercury in hair for a child population from Tarragona Province, Spain. *Science of the Total Environment* 193: 143-148.



- Baumann T, Fruhstorfer P, Klein T, Niessner R (2006) Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research* 40: 2776-2786.
- Bech J, Tobías F, Roca N (1995). Nivells basals de metalls pesants i elements traça a sòls de Catalunya- Sòls contaminats-Dossiers agraris. ICEA, Institució Catalana d'Estudis Agraris, Cabrils.
- Bech J, Tume P, Longan L, Reverter F (2005) Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 108: 309–322.
- Bengtsson H, Alvenas G, Nilsson SI, Hultman B, Oborn I (2006) Cadmium, copper and zinc leaching and surface run-off losses at the Ojebyn farm in Northern Sweden--Temporal and spatial variation. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 113: 120-138.
- Bi X, Feng X, Yang Y, Qiu G, Li G, Li F, Liu T, Fu Z, Jin Z (2006) Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China. *Environment International* 32: 883-890.
- Bibby RL, Webster-Brown JG (2005) Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. *Science of The Total Environment* 343: 177-197.
- Bibby RL, Webster-Brown JG (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry* 21: 1135-1151.
- Bidone ED, Laybauer L, Castilhos ZC, Maddock JL (2001) Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 73: 277-286.
- Bocio A (2004). Nivells de dioxines i altres contaminants orgànics Persistents en aliments. Ingesta dietètica per la població de Catalunya Departament de Medicina i Cirurgia. Universitat Rovira i Virgili, Reus (Tarragona).
- Bocio A, Nadal M, Domingo JL (2005a) Human exposure to metals through the diet in Tarragona, Spain: temporal trend. *Biological Trace Element Research* 104: 193-201.
- Bocio A, Nadal M, Garcia F, Domingo JL (2005b) Monitoring metals in the population living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: concentrations in autopsy tissues. *Biological Trace Element Research* 106: 41-50.
- BOE (1980). Directiva 80/778/CEE. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del Estado* 117: 20211.



- BOE (1988). Real decreto 927/1988. Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica (RAPAPH) , en desarrollo de los Títulos II y III de la Ley de Aguas. Boletín Oficial del Estado.
- BOE (1998). Orden del 28 de Mayo de 1998 sobre Fertilizantes y Afines. Boletín Oficial del Estado 227: 40295
- BOE (2000). Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes. Boletín Oficial del Estado 147: 21558.
- BOE (2002) Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. Boletín Oficial del Estado 260: 38020-38033.
- BOE (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Boletín Oficial del Estado.
- BOE (2005). Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado 15: 1833-1843
- Boffetta P, Nyberg F (2003) Contribution of environmental factors to cancer risk. British Medical Bulletin 68: 71-94.
- Boluda R, Andreu V, Moraleda M, Sanchez J (1989) Singularidades edafológicas en la comarca La Plana de Requena-Utiel (Valencia). Anales de Edafología y Agrobiología 48: 49-59.
- Boluda R, Quintanilla JF, Bonilla JA, Saez E, Gamon M (2002) Application of the Microtox test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain). Chemosphere 46: 355-369.
- Bouma JJ, Francois D, Troch P (2005) Risk assessment and water management. Environmental Modelling & Software 20: 141-151.
- Bruce King R (1997). Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Ed. John Wiley and Son ed. Sussex.
- Bukowiecki N, Gehrig R, Hill M, Lienemann P, Zwicky CN, Buchmann B, Weingartner E, Baltensperger U (2007) Iron, manganese and copper emitted by cargo and passenger trains in Zurich (Switzerland): Size-segregated mass concentrations in ambient air. Atmospheric Environment 41: 878-889.
- Busquet E (1997). Elaboració dels Criteris de Qualitat del Sòl a Catalunya. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Junta de Residus.



- Buszewski B, Kowalkowski T (2006) A new model of heavy metal transport in the soil using nonlinear artificial neural networks. *Environmental Engineering Science* 23: 589-595.
- Cabrera F, Clemente L, Diaz Barrientos E, Lopez R, Murillo JM (1999) Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *Science of the Total Environment* 242: 117-129.
- Caeiro S, Costa MH, Ramos TB, Fernandes F, Silveira N, Coimbra A, Medeiros G, Painho M (2005) Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators* 5: 151-169.
- Campbell C, Chapman P, Beverley A (2006) Risk Assessment of Metals in the Environment. *Issues in Environmental Science and Technology* 22: 102-131.
- Campos ML, Pierangeli MP, Guilherme L, Marques JJ, Curi N (2003) Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34: 547 - 557
- Capuano F, Cavalchi B, Martinelli G, Pecchini G, Renna E, Scaroni I, Bertacchi M, Bigliardi G (2005) Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads. *Chemosphere* 58: 1563-1569.
- Carbonell G, Ramos L, Pablos M, Ortiz J, JV T (2000) System dynamic model for the assessment of different exposure routes in aquatic ecosystems. *Science of Total Environment* 247.
- Causape J, Quilez D, Aragues R (2006) Irrigation efficiency and quality of irrigation return flows in the Ebro River Basin: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment* 117: 451-461.
- Claver A, Ormad P, Rodriguez L, Ovelleiro JL (2006) Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64: 1437-1443.
- Clemente L, Cabrera L, García L, Cara J (2003) Reconocimiento de suelos y estudio de su contaminación por metales pesados en el valle del Guadiamar. *Edafología* 7-3: 337-349.
- Clemente R, Paredes C, Bernal MP (2007) A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118: 319-326.
- CNTC (2004). *Metals in the Environment*. Canadian Network of Toxicology Centres, Ontario.
- Cortes A (1995). *Estudi sobre els valors de fons de sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Junta de Residus.



- Cots-Folch R, Martínez-Casasnovas JA, Ramos MC (2006) Land terracing for new vineyard plantations in the north-eastern Spanish Mediterranean region: Landscape effects of the EU Council Regulation policy for vineyards' restructuring. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 115: 88-96.
- Cruse AM, Lyons TW (2004) Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chemical Geology* 206: 319-345.
- CSI, UAB, ACA, CIRIT (2004). Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants. Consell Superior d'Investigacions Científiques, CSIC, i la Universitat Autònoma de Barcelona, UAB, per encàrrec de l'Agència Catalana de l'Aigua, ACA, del Departament de Medi Ambient i Habitatge amb el suport de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Tecnologia, CIRIT, Barcelona.
- CSSC (1993). *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Lewis Publisher, Ottawa, Canada.
- Chandra Sekhar K, Chary NS, Kamala CT, Venkateswara Rao J, Balaram V, Anjaneyulu Y (2003) Risk assessment and pathway study of arsenic in industrially contaminated sites of Hyderabad: a case study. *Environment International* 29: 601-611.
- Chandra Sekhar K, Chary NS, Kamala CT, Shanker, Frank H (2005) Environmental Pathway and Risk Assessment Studies of the Musi River's Heavy Metal Contamination. A Case Study. *Human and Ecological Risk Assessment* 11: 1217 - 1235
- Chapman P, Wang F, Janssen C, Persoone G, Allen H (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55: 2221-2243.
- Chapman PM, Wang F, Janssen CR, Goulet RR, Kamunde CN (2003) Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 641-697.
- CHE (1998). Estudio Ecológico Integral del río Ebro. Limnos para el Área de Calidad de las Aguas de la Confederación Hidrográfica del Ebro.
- CHE (2000). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2000. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2001). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2001. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2002a). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2002. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.





- CHE (2002b). Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca Hidrográfica del Ebro (SAIH Ebro). Confederación Hidrográfica de l'Ebre.
- CHE (2003). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2003. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2004). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2004. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2005a). Red de control de sustancias peligrosas- Informe RCSP año 2005. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2005b). Caracterització de la demarcació i registre de zones protegides. Implantació de la DMA. Confederació Hidrogràfica de l'Ebre.
- CHE (2006). Dominio Ibérico Maestrazgo - Catalánides. Confederación Hidrográfica del Ebro.
- CHE (2007a). Control de calidad de las aguas en el Bajo Ebro. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2007b). Control de calidad de las aguas subterráneas, Red Básica (RBAS) y Red de Nitratos (RNIT) Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE (2007c). Red de control de sustancias peligrosas. Confederación Hidrográfica del Ebro, Ministerio de Medio Ambiente.
- CHE S (2007d). SAHI Ebro. Confederación Hidrográfica del Ebro
- Chen J, Wei F, Zheng C, Wu Y, Adriano D (1991) Background concentrations of elements in soils of China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58: 699-712.
- DARP (2002). Registre Únic Europeu i la Guia de Productes Fitosanitaris Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca; Generalitat de Catalunya.
- DARP (2006a). Xarxa Agrometereològica de Catalunya. Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca; Generalitat de Catalunya
- DARP (2006b). Xarxa agrometereològica de Catalunya (XAC), Mas Bové, Constantí. Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca. Generalitat de Catalunya. Disponible a: [http://www.gencat.net/servmet/marcs/marcos\\_observacio/marcs\\_dades.htm](http://www.gencat.net/servmet/marcs/marcos_observacio/marcs_dades.htm).
- Davydova S (2005) Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal* 79: 133-136.
- Dawson EJ, Macklin MG (1998) Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain. *Environmental Geochemistry and Health* 20: 67-76.



- De Miguel E, Iribarren I, Chacón E, Ordoñez A, Charlesworth S (2007) Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere* 66: 505-513.
- Dearwent SM, Mumtaz MM, Godfrey G, Sinks T, Falk H (2006). Health effects of hazardous waste, *Annals of the New York Academy of Sciences*.
- Delistraty D, Yokel J (2007) Chemical and ecotoxicological characterization of Columbia River sediments below the Hanford site (USA). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66: 16-28.
- Demirak A, Yilmaz F, Levent Tuna A, Ozdemir N (2006) Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere* 63: 1451-1458.
- Deumlich D, Kiesel J, Thiere J, Reuter HI, Volker L, Funk R (2006) Application of the Site Comparison Method (SICOM) to assess the potential erosion risk -- a basis for the evaluation of spatial equivalence of agri-environmental measures. *CATENA* 68: 141-152.
- Diawara DM, Litt JS, Unis D, Alfonso N, Martinez LA, Crock JG, Smith DB, Carsella J (2006) Arsenic, cadmium, lead, and mercury in surface soils, Pueblo, Colorado: Implications for population health risk. *Environmental Geochemistry and Health* 28: 297-315.
- DOCE (1976) Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de Mayo de 1976, relativa a la Contaminación causada por determinadas Sustancias Peligrosas vertidas en el Medio Acuático de la Comunidad. *Diario Oficial de la Unión Europea* 260: DOCE 129/L.
- DOCE (1980) Directiva 80/778/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de la Unión Europea* 260: DOCE 229/L.
- DOCE (2000). Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, 23 d'octubre de 2000. *Parlamento Europeo y del Consejo*.
- DOCE (2005) Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. *Diario Oficial de la Unión Europea* 260: L 23/23-L 23/16.
- DOG (1996). Decreto 83/1996, de 5 de marzo, sobre medidas de regularización del saneamiento de las aguas residuales. *Diario Oficial de la Generalitat de Catalunya*.
- Domingo JL (1994) Metal-induced developmental toxicity in mammals: a review. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 42: 123-141.
- Dudka S, Markert B (1992) Baseline concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. *Science of the Total Environment* 122: 279-290.



- EC (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment. Chapter 2 Risk Assessment for Human Health. EUR 20418 EN/1
- Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau (ECB). European Communities.
- Eckert D, Thomas Sims J, Wolf A (1995). Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States University of Delaware, Newark, DE.
- Efrogmson R, Suter G, Sample B, Jones D (1997). Preliminary Remediation Goals for Ecological Endpoints, in: ES/ER/TM-162/R2 (Ed.). U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Tennessee.
- Efrogmson R, Sample B, Suter G (2004) Bioaccumulation of inorganic chemicals from soil by plants: Spiked soils vs. field contamination or background. Human and Ecological Risk Assessment 10: 1117-1127.
- Ekosse GIE, Fouche PS, Mashatola B (2006) Total organic carbon in soils and its relation with manganese concentrations in soils and vegetation close to an abandoned manganese mine. International Journal of Environmental Science and Technology 3: 15-24.
- EPER (2007). Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER-España). Ministerio de Medio Ambiente.
- Falco G, Llobet JM, Bocio A, Domingo JL (2006) Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54: 6106-6112.
- FAO (2003). Global and National Soil and Terrain Digital Database (SOTER). Global Soil and Terrain Database (SOTER).
- Fasola M, Ruiz X (1996) The Value of Rice Fields as Substitutes for Natural Wetlands for Waterbirds in the Mediterranean Region Colonial Waterbirds, 19: 122-128.
- Fergusson JE (1990). The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, England.
- Fernández-Turiel JL, Gimeno D, Rodríguez JJ, Carnicero M, Valero F (2003) Spatial and Seasonal Variations of Water Quality in a Mediterranean Catchment: The Llobregat River (NE Spain). Environmental Geochemistry and Health 25: 453-474.
- Fernandez JA, Carballeira A (2001) A comparison of indigenous mosses and topsoils for use in monitoring atmospheric heavy metal deposition in Galicia (northwest Spain). Environmental Pollution 114: 431-441.
- Fernandez M, Cuesta S, Jimenez O, Garcia MA, Hernandez LM, Marina ML, Gonzalez MJ (2000) Organochlorine and heavy metal residues in the water/sediment system of the Southeast Regional Park in Madrid, Spain. Chemosphere 41: 801-812.



- Fernandez MD, Vega MM, Tarazona JV (2006) Risk-based ecological soil quality criteria for the characterization of contaminated soils. Combination of chemical and biological tools. *Science of The Total Environment* 366: 466-484.
- Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J (2006a) Environmental Impact and Human Health Risks of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Vicinity of a New Hazardous Waste Incinerator: A Case Study. *Environmental Science & Technology* 40: 61 - 66
- Ferré-Huguet N, Ocampo-Duque W, Schuhmacher M, Domingo J, 2006b. Trends in the Levels of Metals in the comarca of Priorat (Catalonia, Spain). "Rovira i Virgili" University.
- Ferré-Huguet N, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Borrajo M, Domingo J (En Premsa) Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*.
- Ferrer A (2003) Intoxicación por metales. *Anales Sis San Navarra* 26: 141-153.
- Franco A, Schuhmacher M, Roca E, Luis Domingo J (2006) Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: Estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartment model. *Environment International* 32: 724-732.
- FSANZ (2003). The 20th Australian Total Diet Survey, A total diet survey of pesticide residues and contaminants. Food Standards Australia New Zealand, Canberra.
- Gadepalle VP, Ouki SK, Van Herwijnen R, Hutchings T (2007) Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites. *Soil and Sediment Contamination* 16: 233-251.
- Gallo M, Trento A, Alvarez A, Beldoménico H, Campagnoli D (2006) Dissolved and particulate heavy metals in the Salado River (Santa FE, Argentina). *Water, Air, and Soil Pollution* 174: 367-384.
- Gammons C, Slotton D, Gerbrandt B, Weight W, Young C, McNearny R, Cámac E, Calderon R, Tapia H (2006) Mercury concentrations in fish, water, and stream sediment in the Rio Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru. *Science of the Total Environment* 368: 637-648.
- Giammanco S, Ottaviani M, Valenza M, Veschetti E, Principio E, Giammanco G, Pignato S (1998) Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily). *Water Research* 32: 19-30.
- Gil C, Boluda R, Ramos J (2004) Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). *Chemosphere* 55: 1027-1034.



- Gimeno-García E, Andreu V, Boluda R (1999) Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution* 92: 19-25.
- Goel S (2006) Health risk assessment for a contaminated site: A case study. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 10: 216-225.
- Granero S, Domingo JL (2002) Levels of metals in soils of Alcala de Henares, Spain: human health risks. *Environment International* 28: 159-164.
- Grimm J, Bessarabov D, Sanderson R (1998) Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115: 285-294.
- Guitart R, Mañosa S, Mateo R (1998) El plumbisme en ocells aquàtics als Països Catalans: diagnosi d'una situació censurable. *Butlletí de la Institució Catalana d'Història Natural* 66.
- Gustin J-L (2005) Safety of chlorine production and chlorination processes. *Chemical Health and Safety* 12: 5-16.
- Han B, Jeng WL, Chen RY, Fang GT, Hung TC, Tseng RJ (1998) Estimation of target hazard quotients and potential health risks for metals by consumption of seafood in Taiwan. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology* 35: 711-720.
- Hare L, Tessier A, Borgmann U (2003) Metal Sources for Freshwater Invertebrates: Pertinence for Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 779-793.
- Hatje V, Apte SC, Hales LT, Birch GF (2003) Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin* 46: 719-730.
- Hawley JK (1985) Assessment of health risk from exposure to contaminated soil. *Risk Analysis* 5: 289-302.
- Heiri O, Lotter A, Lemcke G (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25: 101-110.
- Hernando MD, Mezcuca M, Fernandez-Alba AR, Barcelo D (2006) Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69: 334-342.
- Herrero Hernandez E, Valentini MC, Discalzi G (2002) T1-weighted hyperintensity in basal ganglia at brain magnetic resonance imaging: are different pathologies sharing a common mechanism? *Neurotoxicology* 23: 669-674.
- Herrero Hernandez E, Discalzi G, Dassi P, Jarre L, Pira E (2003) Manganese intoxication: the cause of an inexplicable epileptic syndrome in a 3 year old child. *Neurotoxicology* 24: 633-639.



- Herrero Hernandez E, Discalzi G, Valentini C, Venturi F, Chio A, Carmellino C, Rossi L, Sacchetti A, Pira E (2006) Follow-up of patients affected by manganese-induced Parkinsonism after treatment with CaNa<sub>2</sub>EDTA. *Neurotoxicology* 27: 333-339.
- Higuera P, Oyarzun R, Lillo J, Sanchez-Hernandez JC, Molina JA, Esbri JM, Lorenzo S (2006) The Almaden district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of The Total Environment* 356: 112-124.
- Hildebrandt A, Lacorte S, Barcelo D (2007) Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387: 1459-1468.
- Hispagua (2006). Ríos de la Costa mediterránea/ Depresión del Ebro. El Sistema Español de Información sobre el Agua. Ministerio de Medio Ambiente. Disponible a: <http://hispagua.cedex.es/>.
- Hogervorst J, Plusquin M, Vangronsveld J, Nawrot T, Cuypers A, Van Hecke E, Roels HA, Carleer R, Staessen JA (2007) House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population. *Environmental Research* 103: 30-37.
- Holemann JA, Schirmacher M, Prange A (2005) Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet. *Global and Planetary Change* 48: 112-125.
- Hope BK (2006) An examination of ecological risk assessment and management practices. *Environment International* 32: 983-995.
- Hoskins B, Ross D (1995). Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States University of Delaware, Newark, DE.
- Hudson-Edwards KA, Jamieson HE, Charnock JM, Macklin MG (2005) Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Rios Agrio-Guadiamar, Aznalcollar, Spain. *Chemical Geology* 219: 175-192.
- Huijbregts MAJ (2005) Human-Toxicological Effect and Damage Factors of Carcinogenic and Noncarcinogenic Chemicals for Life Cycle Impact Assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management* 1: 181-244.
- IARC (2007). Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans. Agents reviewed by the IARC Monographs. IARC, International Agency for Research on Cancer
- ICC (2006). Mapes continuus. Institut Cartogràfic de Catalunya. Disponible a : <http://www.icc.es/homeang.html>.
- IDESCAT (2006). Base de dades de municipis i comarques. Institut d'Estadística de Catalunya.



- Isidoro D, Quilez D, Aragues R (2006) Environmental impact of irrigation in la violada district (Spain): I. Salt export patterns. *Journal of Environmental Quality* 35: 766-775.
- Jang H-N, Seo Y-C, Lee J-H, Hwang K-W, Yoo J-I, Sok C-H, Kim S-H (2007) Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: Anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. *Atmospheric Environment* 41: 1053-1063.
- Johansson C, Johansson P-A (2003) Particulate matter in the underground of Stockholm. *Atmospheric Environment* 37: 3-9.
- John J, Marianne P (2006). *Ecological Risk Assessment of Contaminated Soil*.
- Johnson D, MacDonald D, Hendershot W, Hale B (2003) Metals in Northern Forest Ecosystems: Role of Vegetation in Sequestration and Cycling, and Implications for Ecological Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 749-766.
- Jones DS, Suter GW, Hul RN (1997). *Toxicological Benchmarks or Screening Contaminants of Potential Concern for Effects on Sediment-Associated Biota: 1997 Revision, ES/ER/TM-95/R4*. U.S. Department of Energy Office of Environmental Management.
- Kakkar P, Jaffery N (2005) Biological markers for metal toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 19: 335-349.
- Kidd PS, Domínguez-Rodríguez MJ, Díez J, Monterroso C (2007) Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. *Chemosphere* 66: 1458-1467.
- Kominkova D, Benesova L (2004a) Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in the Kacoba Rives. *Acta Universitatis Carolinae, Environmentalica* 18: 65-81.
- Kominkova D, Benesova L (2004b) Evaluation of the impact (in terms of heavy metals) of highway Prague-Pribram (central Bohemia) on aquatic ecosystems of small streams. *Acta Universitatis Carolinae, Environmentalica* 18: 83-93.
- Koukal B, Dominik, Vignati D, Philippe Arpagaus S, Santiago B, Ouddane L (2004) Assessment of water quality and toxicity of polluted rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental pollution* 131.
- Kraus U, Wiegand J (2006) Long-term effects of the Aznalcollar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Science of the Total Environment* 367: 855-871.
- Lacalle Pareja B, Fernández del Pino Navarro P, González García P, Romero Limón A (2000) Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados. *Edafología* 7: 251-265.



- Lacalle Pareja B, Fernández del Pino P, González P, Romero Limón A (2003) Estudio de la variabilidad estacional en la movilidad de los metales pesados en suelos de cultivo mediante técnicas liximétricas. *Edafología* 7-3: 55-64.
- Lavado R, Urená R, Martin-Skilton R, Torreblanca A, Del Ramo J, Ralduá D, Porte C (2006) The combined use of chemical and biochemical markers to assess water quality along the Ebro River. *Environmental Pollution* 139: 330-339.
- Lee J, Chon H, Kim K (2005a) Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 185–191.
- Lee JY, Choi JC, Lee KK (2005b) Variations in heavy metal contamination of stream water and groundwater affected by an abandoned lead-zinc mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 237-257.
- Lee SW, Lee BT, Kim JY, Kim KW, Lee JS (2006) Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment* 119: 233-244.
- López J, Navarro M, Gonzalez S (2000) Tratamiento de Descontaminación de Materia Organica Residual: Límites Alcanzados en Metales Pesados. *Edafología* 7: 151-157.
- Loredó J, Ordóñez A, Álvarez R (2006) Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Munon Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials* 136: 455-467.
- Luque C, Castellanos E, Castillo J, González M, Vilches M, Figueroa M (2003) Distribución de Metales Pesados en sedimentos de las Marismas de Odiel (Huelva, SO, España) *Cuaternario y Geomorfología* 12: 77-85.
- Luster J, Zimmermann S, Zwicky CN, Lienemann P, Blaser P (2006). Heavy metals in Swiss forest soils: Modification of lithogenic and anthropogenic contents by pedogenetic processes, and implications for ecological risk assessment, *Geological Society Special Publication*.
- Llobet JM, Granero S, Schuhmacher M, Domingo JL (1999) Temporal variation in metal concentrations in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicological and Environmental Chemistry* 71: 63-73.
- Llobet JM, Schuhmacher M, Domingo JL (2000) Observations on metal trends in soil and vegetation samples collected in the vicinity of a hazardous waste incinerator under construction (1996-1998). *Toxicological and Environmental Chemistry* 77: 119-129.
- Llobet JM, Schuhmacher M, Domingo JL (2002) Spatial distribution and temporal variation of metals in the vicinity of a municipal solid waste incinerator after a modernization





of the flue gas cleaning systems of the facility. *Science of the Total Environment* 284: 205-214.

- Llobet JM, Falco G, Casas C, Teixido A, Domingo JL (2003) Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 838-842.
- Ma L, Tan F, Harris W (1997) Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *Journal of Environmental Quality* 26: 769-775.
- Mañosa S, Mateo R, Guitart R (2001) A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife. *Environment Monitor Assessment* 71: 187-205.
- Marchese M, Ezcurra de Drago I (1999) Use of benthic macroinvertebrates as organic pollution indicators in lotic environments of the Paraná River drainage basin. *Hydrobiologia* 46: 233-255.
- Margui E, Queralt I, Carvalho ML, Hidalgo M (2007) Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution* 145: 179-184.
- Mari M, Ferré-Hugué N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2007) Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: Human health risks. *Human and Ecological Risk Assessment* 13: 447-472
- Marins RV, de Andrade JB, Pereira PA, Paiva EC, Paraquetti HH (2000) Sampling techniques for the assessment of anthropogenic vapour and particulate mercury in the Brazilian Amazon atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring* 2: 325-328.
- Martin JM, Guan DM, Elbaz-Poulichet F, Thomas AJ, Gordeev VV (1993) Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River estuary (Russia). *Marine Chemistry* 43: 185-199.
- Martinez G, Senior W, Márquez A (2006) Heavy metal speciation in the surface water dissolved fraction of the low watershed and plume of the Manzanares River, Sucre State, Venezuela. *Ciencias Marinas* 32: 239-257.
- Mateo R, Gamez A, Guitart R (1998) Organochlorine residues in hunted wild mallards in the Ebro Delta, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60: 134-141.



- McLaren RG, Clucas, LM, Taylor, MD, Hendry, T, (2004) Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metalspiked sewage sludge 2. Leaching of metals. Australian Journal of Soil Research 42: 459–471.
- Mendoza JA, Barmen G (2006) Assessment of groundwater vulnerability in the Río Artiguas basin, Nicaragua. Environmental Geology 50: 569-580.
- Meneses Benítez M (2002). Model d'Avaluació del Risc sobre la Salut. Aplicació als residents a les rodalies de la incineradora de Montcada i Reixac, Departament d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Meneses M, Llobet JM, Granero S, Schuhmacher M, Domingo JL (1999) Monitoring metals in the vicinity of a municipal waste incinerator: Temporal variation in soils and vegetation. Science of the Total Environment 226: 157-164.
- Meteocat (2007). La Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques (XEMA)- Servei Meteorològic de Catalunya Disponible a: [http://www.meteocat.com/marcs/marc\\_dades.html](http://www.meteocat.com/marcs/marc_dades.html).
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron R, Colin J, Rousselot O, Hervé D, de Pontevès C, Grosbois C, Thévenot D (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). Science of the Total Environment 375: 204–231.
- Miller JR, Hudson-Edwards KA, Lechler PJ, Preston D, Macklin MG (2004) Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia. Science of The Total Environment 320: 189-209.
- Morillo J, Usero J, Gracia I (2002) Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environment International 28: 263-271.
- Morselli L, Passarini F, Bartoli M (2002) The environmental fate of heavy metals arising from a MSW incineration plant. Waste Management 22: 875-881.
- Morselli L, Bartoli M, Passarini F, Bernardi E, Brighetti A (2003). Heavy metals as indicators for an integrated environmental monitoring system, in: International Conference on Heavy Metals in the Environment No12, G., FRANCE (26/05/2003) Journal De Physique. IV : JP, II ed. EDP sciences, Les Ulis, FRANCE (1991) (Revue), Grenoble (França).
- Munk J, Faure G (2004) Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County. Applied Geochemistry 19: 1065-1074.
- Munksgaard NC, Parry DL (2001) Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. Marine Chemistry 75: 165-184.



- Nadal M, Espinosa G, Schuhmacher M, Domingo JL (2004a) Patterns of PCDDs and PCDFs in human milk and food and their characterization by artificial neural networks. *Chemosphere* 54: 1375-1382.
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004b) Probabilistic human health risk of PCDD/F exposure: A socioeconomic assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 6: 926-931.
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004c) Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *Science of the Total Environment* 321: 59-69.
- Nadal M, Bocio A, Schuhmacher M, Domingo JL (2005a) Trends in the levels of metals in soils and vegetation samples collected near a hazardous waste incinerator. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49: 290-298.
- Nadal M, Bocio A, Schuhmacher M, Domingo JL (2005b) Monitoring metals in the population living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: levels in hair of school children. *Biological Trace Element Research* 104: 203-213.
- Nagel I, Lang F, Kaupenjohann M, Pfeffer KH, Cabrera F, Clemente L (2003) Guadiamar toxic flood: Factors that govern heavy metal distribution in soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 143: 211-224.
- Navarro A, Carbonell M (2007) Evaluation of groundwater contamination beneath an urban environment: The Besòs river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Environmental Management* En Premsa.
- Navas A, Machín J (2002) Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): Controlling factors and environmental implications *Applied Geochemistry* 17: 961-973
- Navas A, Lindhorfer H (2003) Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environment International* 29: 61-68.
- Neriére E, Guegan H, Bordigoni B, Hautemaniere A, Momas I, Ladner J, Target A, Lameloise P, Delmas V, Personnaz M-B (2007a) Spatial heterogeneity of personal exposure to airborne metals in French urban areas. *Science of The Total Environment* 373: 49-56.
- Neriére E, Guegan H, Bordigoni B, Hautemaniere A, Momas I, Ladner J, Target A, Lameloise P, Delmas V, Personnaz M-B, Koutrakis P, Zmirou-Navier D (2007b) Spatial heterogeneity of personal exposure to airborne metals in French urban areas. *Science of The Total Environment* 373: 49-56.
- Norwood WP, Borgmann U (2003) Effects of Metal Mixtures on Aquatic Biota: A Review of Observations and Methods. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 795-811.
- NRC (1999). *Arsenic in Drinking Water*. National Academy Press Washington, DC.



- Ocampo-Duque W, Ferre-Huguet N, Domingo JL, Schuhmacher M (2006) Assessing water quality in rivers with fuzzy inference systems: a case study. *Environment International* 32: 733-742.
- Oehmen A, Viegas R, Velizarov S, Reis MAM, Crespo JG (2006) Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor. *Desalination* 199: 405-407.
- Olivares-Rieumont S, De La Rosa D, Lima L, Graham DW, D'Alessandro K, Borroto J, Martínez F, Sánchez J (2005) Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments - Havana City, Cuba. *Water Research* 39: 3945-3953.
- Ollé Aguilera J (2006). Guia metodològica per l'anàlisi de risc ecològic (ERA) en sòls i aigües subterrànies contaminades per metalls pesants, Enginyeria química. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Ordóñez, Kheraiwish D, Polo MJ, Giráldez J, González P (2005) Influencia del Encalado sobre la Movilidad de Metales en un suelo contaminad en el Valle del río Guadamar (Sevilla) *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VII*. F.J. Samper Calvete y A. Paz González, 2005 VII: 29-32.
- Ordóñez Fernández R, Giráldez Cervera JV, Vanderlinden K, Carbonell Bojollo R, González Fernández P (2007) Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. post cleaning effects. *Water, Air, and Soil Pollution* 178: 229-243.
- Oscoz J, Leunda PM, Miranda R, Escala MC (2005) Biological water quality in the River Erro (Navarre, N. Spain) (2001-2002). *Calidad biológica de las aguas en el Río Erro (Navarra, N España) (2001-2002)*: 59-74.
- Otero N, Vitoria L, Soler A, Canals A (2005) Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry* 20: 1473-1488.
- Ouyang T, Zhu Z, Kuang Y, Huang N, Tan J, Guo G, Gu L, Sun B (2006a) Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental Geology* 49: 733-742.
- Ouyang TP, Zhu ZY, Kuang YQ, Huang NS, Tan JJ, Guo GZ, Gu LS, Sun B (2006b) Dissolved trace elements in river water: Spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental Geology* 49: 733-742.
- Overesch M, Rinklebe J, Broll G, Neue HU (2007) Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at Central Elbe river floodplains (Germany). *Environmental Pollution* 145: 800-812.



- Palanques A, Plana F, Maldonado A (1990) Recent influence of man on the Ebro margin sedimentation system, northwestern Mediterranean Sea. *Marine Geology* 95: 247-263.
- Palanques A, Puig P, Guillen J, Querol X, Alastuey A (1999) Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain). *Science of the Total Environment* 242: 211-220.
- Pastorok RA, Akcakaya HR, Regan H, Ferson S, Bartell SM (2003) Role of Ecological Modeling in Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 939-972.
- Paustenbach DJ (2003) Human and Ecological Risk Assessment: Theory and Practice. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 1089-1972.
- Pekey H, Karakas D, Ayberk S, Tolun L, Bakoglu M (2004) Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. *Marine Pollution Bulletin* 48: 946-953.
- Perán González J, Herrero J (2001). Detección y localización de fallos en un grupo hidroeléctrico mediante redes neuronales, Congreso Nacional de ingeniería de Proyectos. CARTIF; Centro de Automatización, Robótica, Tecnologías de la Información y de la Fabricación.
- Pérez L, Moreno A, Gonzalez J (2000) Valoración de la Calidad de un suelo en función del Contenido y Disponibilidad de Metales pesados. *Edafología*. 7: 65-73.
- Perrodin Y, Babut M, Bedell J-P, Bray M, Clement B, Delolme C, Devaux A, Durrieu C, Garric J, Montuelle B (2006) Assessment of ecotoxicological risks related to depositing dredged materials from canals in northern France on soil. *Environment International* 32: 804-814.
- Petersen R, Calvin L (1986). *Methods of Soil Analysis*, 2nd ed. Ed. Agronomy
- Poch M (2001). STREAMES: Human effects on nutrient cycling in fluvial ecosystems: The development of an Expert System to assess stream water quality management at reach scale. Institut de Medi Ambient de la Universitat de Girona (IMA-UdG).
- Proctor DM, Otani JM, Finley BL, Paustenbach DJ, Bland JA, Speizer N, Sargent EV (2002) Is hexavalent chromium carcinogenic via ingestion? A weight-of-evidence review. *J Toxicol Environ Health A* 65: 701-746.
- Pruvot C, Douay F, Herve F, Waterlot C (2006) Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas. *Journal of Soils and Sediments* 6: 215-220.
- Querol X, Alastueya A, Viana M, Rodriguez S, Artiñano B, Salvador P, Garcia do Santos S, Fernandez Patier R, Ruiz C, de la Rosa J, Sanchez de la Campae A, Menendezf



M, Gilf J (2004) Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Aerosol Science* 35 (2004) 35: 1151–1172.

- Querol X, Minguillon MC, Alastuey A, Monfort E, Mantilla E, Sanz MJ, Sanz F, Roig A, Renau A, Felis C (2007) Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment* 41: 1026-1040.

- Ramos L, Fernández MA, González MJ, Hernández LM (1999a) Heavy metal pollution in water, sediments, and earthworms from the Ebro River, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 305-311.

- Ramos L, González MJ, Hernández LM (1999b) Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro river (Spain): Relationship with levels detected in earthworms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 62: 301-308.

- Ribas-Fito N, Sunyer J, Sala M, Grimalt JO (2003) Changes in concentrations of organochloride compounds in women from Flix, Tarragona [Spain]. *Gaceta Sanitaria* 17: 309-311.

- Rimmer DL, Vizard CG, Pless-Mullooli T, Singleton I, Air VS, Keatinge ZAF (2006) Metal contamination of urban soils in the vicinity of a municipal waste incinerator: One source among many. *Science of The Total Environment* 356: 207-216.

- RNB (2005). Surface water quality network- Réseau national de bassin (Surface water quality network). Ministère de l'environnement - Agence de l'Eau Seine -Normandie. Disponible a [www.eau-seinenormandie.fr](http://www.eau-seinenormandie.fr)

- Rodrigues M, Formoso M (2005a) Exposure to Selected Heavy Metals Through Water Ingestion in an Area Under the Influence of Tanneries. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 397-408.

- Rodrigues MLK, Formoso MLL (2005b) Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the influence of tanneries. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 397-408.

- Rodriguez A, Carral Gonzalez M, Martinez Villar R, Alvarez Gonzalez A, Artirena J (2000) Contenido en metales pesados y calidad de suelos en cultivos frutales de la Rioja (España) *Edafología* 7-3: 313-318.

- Rodriguez Martin JA, Arias ML, Grau Corbi JM (2006) Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geochemical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution* 144: 1001-1012.

- Rosas H (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. UPC, Universitat Pública de Catalunya.



- Ross D (1995). Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States University of Delaware, Newark, DE.
- Rowbotham AL, Levy LS, Shuker LK (2000) Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* 3: 145-178.
- Rufo L, Rodríguez N, Amils R, de la Fuente V, Jiménez-Ballesta R (2007) Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, Spain). *Science of the Total Environment* 378: 223–227.
- Ruiz X, Llorente G (1991) Seasonal variation of DDT and PCB accumulation in muscle of carp (*Cyprinus carpio*) and eels (*Angilla anguilla*) from the Ebro Delta, Spain. *Vie et Milieu* 41: 133-140.
- Sadiq R, Husain T, Bose N, Veitch B (2003) Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: an ecological risk assessment. *Environmental Modelling & Software* 18: 451-461.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (1996) Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macrophytes around Wroclaw, Poland. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 35: 242-247.
- Samecka-Cymerman A, Marczonek A, Kempers AJ (1997) Bioindication of heavy metals in soil by liverworts. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 33: 162-171.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (1999a) Bioindication of heavy metals by *Mimulus guttatus* from the Czeska Struga stream in the Karkonosze Mountains, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 65-72.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (1999b) Bioindication of heavy metals in the town Wroclaw (Poland) with evergreen plants. *Atmospheric Environment* 33: 419-430.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (2001a) Bioindication of heavy metals with aquatic macrophytes: The case of a stream polluted with power plant sewages in Poland. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A* 62: 57-67.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (2001b) Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *Science of the Total Environment* 281: 87-98.
- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (2003) Biomonitoring of water pollution with *Elodea canadensis*. A case study of three small polish rivers with different levels of pollution. *Water, Air, and Soil Pollution* 145: 139-153.



- Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (2004) Toxic metals in aquatic plants surviving in surface water polluted by copper mining industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59: 64-69.
- Samecka-Cymerman A, Kolon K, Kempers AJ (2005) Bioaccumulation of heavy metals in aquatic bryophytes from streams in the Sudeten Mountains (Poland, Czech Republic) and the source area of the Ebro (Spain). *Ecohydrology and Hydrobiology* 5: 205-213.
- Sarica J, Amyot M, Hare L (2004) An easy method to measure total particulate Hg in water without chemical digestion. *Water, Air, and Soil Pollution* 151: 3-10.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Bosque MA, Corbella J (1992) Heavy metals in marine species from the Tarragona Coast, Spain. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering* 27: 1939-1948.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Corbella J (1993) Evaluation of the effect of temperature, pH, and bioproduction on Hg concentration in sediments, water, molluscs and algae of the delta of the Ebro river. *Science of the Total Environment Suppl Pt 1*: 117-125.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Corbella J (1995) Variations of heavy metals in water, sediments, and biota from the delta of Ebro river, Spain. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control* 30: 1361-1372.
- Schuhmacher M, Belles M, Rico A, Domingo JL, Corbella J (1996) Impact of reduction of lead in gasoline on the blood and hair lead levels in the population of Tarragona Province, Spain, 1990-1995. *Science of the Total Environment* 184: 203-209.
- Schuhmacher M, Granero S, Llobet JM, de Kok HAM, Domingo JL (1997a) Assessment of baseline levels of PCDD/F in soils in the neighbourhood of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere* 35: 1947-1958.
- Schuhmacher M, Xifro A, Llobet JM, de Kok HA, Domingo JL (1997b) PCDD/Fs in soil samples collected in the vicinity of a municipal solid waste incinerator: human health risks. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 33: 239-246.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Sunderhauf W, Muller L (1998a) Temporal variation of PCDD/F concentrations in vegetation samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator (1996-1997). *Science of the Total Environment* 218: 175-183.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Granero S, Llobet JM, Eljarrat E, Rivera J (1999) Soil monitoring in the vicinity of a municipal solid waste incinerator: Temporal variation of PCDD/Fs. *Chemosphere* 39: 419-429.





- Schuhmacher M, Meneses M, Xifro A, Domingo JL (2001) The use of Monte-Carlo simulation techniques for risk assessment: study of a municipal waste incinerator. *Chemosphere* 43: 787-799.
- Schuhmacher M, Bocio A, Agramunt MC, Domingo JL, de Kok HA (2002) PCDD/F and metal concentrations in soil and herbage samples collected in the vicinity of a cement plant. *Chemosphere* 48: 209-217.
- Schuhmacher M, Agramunt MC, Bocio A, Domingo JL, de Kok HA (2003) Annual variation in the levels of metals and PCDD/PCDFs in soil and herbage samples collected near a cement plant. *Environment International* 29: 415-421.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Garreta J (2004) Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood. *Environmental Research* 95: 198-206.
- Schuhmacher M, Domingo JL (2005) Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environment International* 213-224.
- SedNet (2004). The SedNet Booklet - Final Version: Contaminated Sediments in European River Basins, in: EVK1-CT-2001-20002 (Ed.). SEDNET - European Sediment Research. Network.
- Segura-Munoz S, Bocio A, Trevilato TM, Takayanagui AM, Domingo JL (2004) Metal concentrations in soil in the vicinity of a municipal solid waste landfill with a deactivated medical waste incineration plant, Ribeirao Preto, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 73: 575-582.
- Segura-Muñoz S, Beltramini Trevilato T, Takayanagui A (2003) Metales pesados en agua de bebederos de presión. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 53: 59-64.
- Sekizawa J, Tanabe S (2005) A comparison between integrated risk assessment and classical health/environmental assessment: Emerging beneficial properties. *Toxicology and Applied Pharmacology* 207: 617-622.
- Semenzin E, Temminghoff EJM, Marcomini A Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environmental Pollution* In Press, Corrected Proof.
- Sexton K (1992) The role of scientific research in risk assessment and risk management decisions. *Otolaryngol Head Neck Surg* 106: 635-641.
- Sexton K, Callahan MA, Bryan EF (1995) Estimating exposure and dose to characterize health risks: the role of human tissue monitoring in exposure assessment. *Environmental Health Perspectives* 103 Suppl 3: 13-29.



- Shan C, Javandel I (2005) A multilayered box model for calculating preliminary remediation goals in soil screening. *Risk Analysis* 25: 339-349.
- Shiller AM (1997) Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 4321-4330.
- Sierra C, Martínez F, Roca A, Mamani A, Saura L (2000) Análisis de la Materia Orgánica, Hierro y manganeso en los suelos del Karst Sierra Gorda-Zafarraya (Granada-España) *Edafología*. 7: 65-73.
- Smith R (1994) Use of Monte Carlo Simulation for Human Exposure Assessment at a Superfund Site *Risk Analysis* 14: 433-439.
- Smith RL (1996) Risk-based concentrations: prioritizing environmental problems using limited data. *Toxicology* 106: 243-266.
- Sonnemann GW, Schuhmacher M, Castells F (2003) Uncertainty assessment by a Monte Carlo simulation in a life cycle inventory of electricity produced by a waste incinerator. *Journal of Cleaner Production* 11: 279-292.
- Srivastava A, Jain VK (2007) A study to characterize the suspended particulate matter in an indoor environment in Delhi, India. *Building and Environment* 42: 2046-2052.
- Sullivan J, Krieger G (2001). *Environmental Sciences: Pollutant Fate and Transport in the Environment*. Clinical Environmental Health and Toxic Exposures. Lippincott William and Wilkins, Philadelphia.
- Suter G, Tsao C (1996). *Toxicological Benchmarks for Screening Potential Contaminants of Concern for Effects on Aquatic Biota*, ES/ER/TM-96/R2. U.S. Department of Energy Office of Environmental Management, Tennessee.
- Suter GW, Vermeire T, Munns WR, Sekizawa J (2003) Framework for the Integration of Health and Ecological Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 281-301.
- Szymanowska A, Samecka-Cymerman A, Kempers AJ (1999) Heavy metals in three lakes in West Poland. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 43: 21-29.
- Tack F, Verloo M, Vanmechelen L, Van Ranst E (1997) Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Science of the Total Environment* 201: 113-123.
- Tahri M, Benyaïch F, Bounakhla M, Bilal E, Gruffat JJ, Moutte J, Garcia D (2005) Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (Central Morocco). *Environmental Monitoring and Assessment* 102: 405-417.



- Tamasi G, Cini R (2004) Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Science of The Total Environment* 327: 41-51.
- Terrado M, Barcelo D, Tauler R (2006) Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70: 691-704.
- Tobias FJ, Bech J, Algarra PS (1997) Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Science of The Total Environment* 206: 255-265.
- Tokalloglu S, Kartal S (2006) Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment* 40: 2797-2805.
- Toribio M, Romana J (2006) Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Science of the Total Environment* 363: 11-21.
- Torrecilla N, Galvé J, Zaera L, Retamar J, Alvarez N (2005) Nutrient sources and dynamics in a Mediterranean fluvial regime (Ebro River, NE Spain) and their implications for water management *Journal of hydrology* 304: 166-182
- UE Commission, 2006. Technical Guidance Document, edition 2, Part I, Human Health., in: Bureau, E.C. (Ed.), EUR 20418 EN/1. Institute for Health and Consumer Protection.
- UNSCEAR (2000). Sources, effects and risks of ionizing radiation., UNSCEAR 2000 report to the General Assembly. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York,.
- US EPA (1989a). Exposure Factors Handbook. EPA/600/P-03/002A. National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (1989b). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A), EPA/540/1-89/002. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (1992a). Secondary Drinking Water Regulations: Guidance for Nuisance Chemicals EPA 810/K-92-001. Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (1992b). Dermal Exposure Assessment: Principles and Applications. EPA/600/8-91/011B. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.



- US EPA (1993). Great Lakes Water Quality Initiative Criteria documents for the protection of aquatic life in ambient water (February 1993 Draft). B93-154656. National Technical Information Service, Springfield.
- US EPA (1996). Quantitative Uncertainty Analysis of Superfund Residential Risk Pathway Models for Soil and Groundwater: White Paper. U.S. Department of Energy, US Environmental Protection Agency, Oak Ridge, Tennessee.
- US EPA (1998a). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume II. Environmental Evaluation Manual. Interim Final, EPA/540/1-89/001. US EPA.
- US EPA (1998b). EPA Ecological Related Guidance. The Risk Assessment Information System (RAIS), EPA/630/R-95/002F. US EPA.
- US EPA (1998c). Rapid Bioassessment Protocols for use in Streams and Rivers, EPA 841-D-97-002. US Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (1999). Guidance for Conducting Risk Assessments and Related Risk Activities for the DOE-ORO Environmental Management Program, BJC/OR-271. US EPA.
- US EPA (2001a). Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part D). Publ 285.7-47, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USA EPA (2001b). Framework for cumulative risk assessment. Review draft, NCEA-F-1098. Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (2002a). Risk assessment and modeling overview document. In Great Lakes National Program Office – ARCS Program, Assessment and remediation of contaminated sediments. Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (2002b). Draft Action Plan for the Development of a Framework for Metals Assessment and Guidance for Characterizing and Ranking Metals (External Review Draft), EPA/630/P-02/003A U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC,.
- US EPA (2003a). List of Drinking Water Contaminants & MCLs (EPA 816-F-03-016). Environmental Protection Agency.
- US EPA (2003b). Sediment Quality Guidelines. Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (2004a). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. 822-R-04-005. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (2004b). Preliminary Remediation Goals. Disponible a : <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.html> .
- US EPA (2004c) Framework for Inorganic Metals Risk Assessment (External Review Draft). EPA/630/P-04/068B .U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.



- US EPA (2005a). The Risk Assessment Information System. RAIS. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- US EPA (2005b). Ecological Soil Screening Level (Eco-SSL) Guidance. United States Environmental Protection Agency. OSWER Directive 9285.7-55. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, D.C. , EPA/540/1-89/001. US EPA.
- US EPA (2006a). Tools for Human Health Risk Assessment. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (2006b). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories 2006, EPA 822-R-06-013. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USA EPA (2007). Integrated Risk Information System, NCEA-F-1098. Environmental Protection Agency, Washington.
- van Beusekom OC, Eljarrat E, Barcelo D, Koelmans AA (2006) Dynamic modeling of food-chain accumulation of brominated flame retardants in fish from the Ebro River Basin, Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25: 2553-2560.
- Vericat Querol D (2005). Transport de sediment i processos associats en un riu altament regulat. El tram baix del riu Ebre, NE Península Ibérica, MACS Medi Ambient i Ciències del Sòl- Universitat de Lleida, Lleida.
- Vesanto J, Himberg J, Alhoniemi E, Parhankangas J (1999). Self-organizing map in Matlab: the SOM Toolbox, Proceedings of the MatLab DSP Conference. November 16-17, Espoo, Finland.
- Vidal M, Melgar J, López M, Santoalla M (2000) Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater. *Journal of Environmental Management* 60: 215–225.
- Villarés R (2003) Heavy metals in sandy sediments of the Rias Baixas ( NW Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 83: 129-144.
- Viñas A (2006). El temps a Porrera (Priorat- Tarragona-Catalunya), Disponible a: <http://previsions.webcindario.com/index.html> ,
- Wang TY, Lu YL, Luo W, Shi YJ (2006) Heavy metal and pesticide residues in soils around the Guanting Reservoir and environmental risk assessment. *Journal of Ecology and Rural Environment* 22: 57-61.
- Wanga X, Satoa T, Baoshan X, Taob S (2005) Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Science of the Total Environment* 350: 28– 37.



- WDRN (2003). Consensus-Based Sediment Quality Guidelines, Recommendations for Use & Application, Interim Guidance, WT-732 2003. Wisconsin Department of Natural Resources, Madison.
- OMS (2004). Manganese in Drinking-water, WHO/SDE/WSH/03.04/104. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- OMS (2005). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, Air quality guidelines. Organización Mundial de la Salud - World Health Organization Ginebra (Suïssa).
- Woodruff TJ, Caldwell J, Cogliano VJ, Axelrad DA (2000) Estimating cancer risk from outdoor concentrations of hazardous air pollutants in 1990. Environ Res 82: 194-206.
- XEMA (2007). La Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques (XEMA). Disponible a [http://www.meteocat.com/marcs/marc\\_xemec.html](http://www.meteocat.com/marcs/marc_xemec.html)
- Xiaoli C, Shimaoka T, Xianyan C, Qiang G, Youcai Z Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation. Journal of Hazardous Materials In Press, Corrected Proof.
- XVPCA (2007). Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de Catalunya. Generalitat de Catalunya- Departament de MediAmbient i Habitage.
- Zauyah S, Juliana B, Noorhafizah R, Fauziah C, Rosenani A (2004). Concentration and Speciation of Heavy Metals in Some Cultivated and Uncultivated Ultisols and Inceptisols in Peninsular Malaysia, SuperSoil 2004 Sydney (Australia).
- Zhao B, Maeda M, Zhang J, Zhu A, Ozaki Y (2006) Accumulation and chemical fractionation of heavy metals in andisols after a different, 6-year fertilization management. Environmental Science and Pollution Research 13: 90-97.