

Aplicació de diferents metodologies d'anàlisi i representació de dades per a l'avaluació de la qualitat ambiental d'una conca hidrogràfica

Marta Terrado Casanovas

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

APLICACIÓ DE DIFERENTS METODOLOGIES D'ANÀLISI I REPRESENTACIÓ DE DADES PER A L'AVALUACIÓ DE LA QUALITAT AMBIENTAL D'UNA CONCA HIDROGRÀFICA

Marta Terrado Casanovas
Barcelona, 2009



Universitat de Barcelona
Facultat de Geologia

Departament de Geoquímica, Petrologia i
Prospecció Geològica



Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC)
Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua
(IDÆA)

Departament de Química Ambiental

3. APLICACIÓ DE METODOLOGIES D'ANÀLISI DE DADES AMBIENTALS A L'ESTUDI DE DIFERENTS CONQUES HIDROGRÀFIQUES

3.1. Introducció

Les metodologies d'anàlisi descrites en el Capítol 2 d'aquesta Tesi han estat aplicades a tres casos d'estudi corresponents a àmbits de diferents característiques: la conca hidrogràfica del riu Ebre, una àrea més restringida corresponent al delta del riu Ebre, i finalment, la conca hidrogràfica del riu Llobregat. Algunes característiques d'aquests àmbits així com els aspectes estudiats en cadascun d'ells, recollits en els treballs que es presenten en aquest capítol, es mostren a la Taula 3.1.

	Conca Ebre	Delta Ebre	Conca Llobregat
Superfície de l'àmbit aprox. (Km²)	85.000	320	5.000
Organisme gestor *	CHE/ ACA	CHE/ ACA	ACA
Nº de comunitats autònomes	9	1 (Catalunya)	1 (Catalunya)
Substàncies contaminants estudiades	Metalls pesants Compostos orgànics Paràmetres fisicoquímics Fàrmacs	Compostos orgànics	Compostos orgànics
Compartiments ambientals avaluats	Aigües superficials i subterrànies Sediments Peixos Sòls	Aigües superficials	Aigües superficials
Metodologies d'anàlisi i representació aplicades	Metodologies quimiomètriques (PCA i MCR-ALS)	Metodologies quimiomètriques (PCA i MCR-ALS) i geostatístiques	Metodologies quimiomètriques (MCR-ALS) i deterministes
Marc de l'estudi (projecte) **	AquaTerra / CTQ	AquaTerra / CTQ	Modelkey / CTQ

* ACA: Agència Catalana de l'Aigua (www.gencat.net/aca) ; CHE: *Confederación Hidrogràfica del Ebro* (www.chebro.es)

** Projecte AquaTerra (www.eu-aquaterra.de): Projecte Europeu integrat dins el 6è Programa Marc, amb la finalitat d'establir les bases científiques per a una millora de la gestió a nivell de conca hidrogràfica a partir d'una millora del coneixement del sistema riu-sediment-sòl-aigua subterrània, a més d'integrar els aspectes naturals i socioeconòmics a diferents escales temporals i espacials.
Projecte Modelkey (www.modelkey.org): Projecte Europeu integrat dins el 6è Programa Marc, amb la finalitat de desenvolupar diagnòstics d'interrelació i verificació i eines predictives de modelització, així com mètodes innovadors de camp i de laboratori que siguin aplicables als ecosistemes marins i d'aigua dolça.

Projecte CTQ-2006-15052: Projecte Nacional per al desenvolupament i aplicació de processos quimiomètrics a la química bioanalítica i a la química ambiental

Taula 3.1. Característiques principals de les àrees estudiades en aquesta Tesi

3.2. Conca hidrogràfica del riu Ebre

La conca hidrogràfica del riu Ebre està situada al nord-oest d'Espanya. Gairebé la totalitat de la seva superfície es troba a l'estat espanyol i menys d'un 1% en territori andorrà i francès. La conca limita al nord amb la Serralada Cantàbrica i els Pirineus, al sud-oest amb el Sistema Ibèric, i amb la Serralada Litoral per l'est.

L'organisme encarregat de la gestió de la conca és la *Confederación Hidrográfica del Ebro* (CHE), la qual va ser la primera confederació creada a Espanya. Els seus inicis es remunten a l'any 1926, en què va ser aprovada per Reial Decret.

Hidrologia. El naixement del riu Ebre està situat al municipi de Fontibre (Cantàbria) i té la seva desembocadura al mar Mediterrani. El riu té una llargada de 910 Km, que transcorren per les comunitats autònomes de Castilla y León, La Rioja, Navarra, Aragón i Catalunya. No obstant, l'àmbit de la conca inclou també territori d'Euskadi, Castilla la Mancha i la Comunitat Valenciana (veure Figura 3.1). La xarxa fluvial té una longitud de 13.049 Km i està formada per més de 35 subconques. Les subconques del marge esquerre aporten un 88,5% de l'aigua (els afluents més importants són l'Aragón, el Gállego, el Cinca i el Segre), mentre que les del marge dret aporten un 11,5% (amb afluents com l'Iregua, el Jalón i el Guadalupe) (veure Figura 3.2). El règim fluvial del riu és molt fluctuant com és característic dels rius mediterranis, amb un fort estiatge. El cabal mitjà és d'uns $400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, amb oscil·lacions anuals entre els 75 i $675 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ [93]. El cabal de l'Ebre ha presentat una tendència a la baixa en les darreres dècades com a conseqüència de la construcció d'embassaments, la intensificació dels conreus, els transvasaments cap a zones industrials i urbanes, així com l'increment dels usos urbans de l'aigua del riu. Dins de l'àmbit de la conca de l'Ebre existeixen 187 embassaments que, encara que molts d'ells siguin petits (80 amb un volum inferior a 1 Hm^3), tenen una capacitat total de 7.580 Hm^3 [94]. Destaquen el *pantano del Ebro* a Cantàbria i el de Mequinensa al final del curs mitjà. A la part catalana de l'Ebre, els embassaments de Riba-roja d'Ebre i Flix acaben de regular els cabals provinents de l'eix Segre-Cinca.

Edafologia. Les característiques edàfiques dels sòls de la conca de l'Ebre varien com a conseqüència de la diversitat de processos que actuen sobre ells [94]. Així, de forma general, es pot parlar dels Fluvisòls (F. Eutric), que es troben als cursos mitjans i baixos tant de l'Ebre com dels seus afluents principals i del delta. Es tracta de sòls formats per materials arrossegats per l'aigua i constituïts de materials disgregats (sòls poc desenvolupats). La resta de característiques d'aquests sòls variaran en funció dels materials que els formen. La zona central està formada per Xerosòls (X. Gypsic, X. Càlcic), amb una capa superficial pobra en

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

humus i que a sota pot tenir un subsòl ric en argiles. Presenten aglomeracions de calç i guix a certa profunditat i es caracteritzen per un elevat contingut en sals. A la resta de la conca hi predominen els Cambisòls en una gran varietat de formes (C. Càlcic, C. Dystric, C. Eutric, C. Gleyia, C. Humia). Es tracta de sòls de color clar caracteritzats per un desenvolupament dèbil i que presenten canvis en la seva consistència com a conseqüència de l'exposició a la intempèrie.



Figura 3.1. Mapa de situació de la conca del riu Ebre i comunitats autònomes dins de l'àmbit de la conca

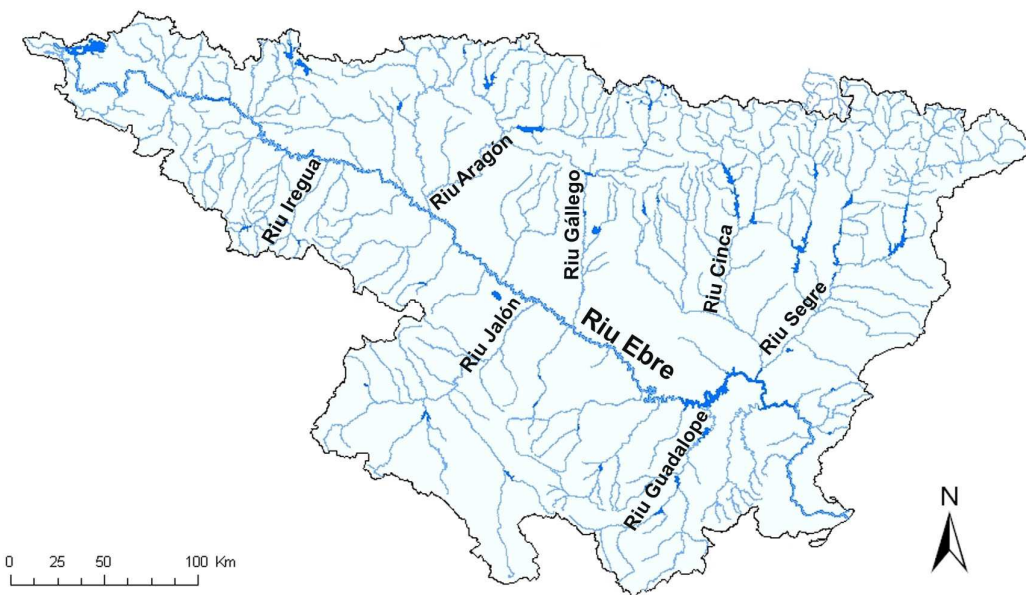


Figura 3.2. Mapa amb la identificació del riu Ebre i els principals afluents que aporten una major quantitat d'aigua. En color més fosc, es marquen els principals embassaments

Clima. A tota la conca s'observa una important variació de les temperatures mitjanes anuals, des dels 9°C al naixement del riu fins als 15°C a la desembocadura, la qual respon principalment a una diferència d'altituds. I la mateixa variació s'observa amb la precipitació. Mentre que la precipitació mitjana anual calculada a la conca de l'Ebre és de 656 mm, l'evapotranspiració anual mitjana arriba als 700 mm (segons dades de la CHE, 2005), de manera que s'observa un balanç negatiu. Segons l'índex de sensibilitat a la desertificació (SDI), la major part de la conca de l'Ebre es situa per sota del valor 1,25 (risc baix). No obstant, existeixen zones a la part central de la conca que presenten valors superiors a l'1,3 (risc moderat), que tot i no tractar-se de valors extrems ($> 1,4$) són els més elevats observats al sud d'Europa, segons dades de la *European Environmental Agency* (EEA), 2005.

Erosió. L'antic *Instituto para la Conservación de la Naturaleza* (ICONA) va elaborar el mapa d'erosió de la conca de l'Ebre l'any 1987, a partir del qual es calculen unes pèrdues totals de sòl a la conca de 238.937×10^6 Kg any⁻¹, i una pèrdua mitjana anual de 28 tones ha⁻¹ dia⁻¹ (CHE, 2005). Les zones amb majors pèrdues de sòl es troben a les proximitats del Mediterrani, on conflueixen pendents elevats amb una escassa coberta vegetal, així com en aquelles zones que han patit incendis seguits de precipitacions torrencials. Al centre de la depressió de l'Ebre l'erosió també és important degut a la presència de litologies toves (margues, arenisques i argiles). Altres factors que es produeixen a la conca de l'Ebre i que afavoreixen el fenomen de l'erosió són l'abandonament recent de terres de conreu i les pràctiques de replantació inadequades [94].

Salinitat. Les causes principals de la salinitat que es troba a la conca de l'Ebre són naturals i es troben en la seva component geològica. La conductivitat és un indicador de la salinitat dels sòls, i a la conca de l'Ebre aquesta varia entre 200 i 3.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. S'estima que gairebé la meitat de les sals transportades al mar són guixos. Els problemes que pot generar la salinitat natural s'han vist agreujats en alguns casos per l'acció humana degut a pràctiques de reg inadequades, o ascensos a les capes freàtiques causats per drenatges mal fets, etc. La superfície de cultiu afectada per sals a la conca de l'Ebre és de 3.100 Km², una part força important de la totalitat de terres cultivades [94].

Pressions ambientals. A la Taula 3.2. es recullen les principals pressions ambientals que existeixen a la conca del riu Ebre:

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Factor	Pressió	Impacte
Agricultura	Augment de la producció Abandó de zones agrícoles en àrees de muntanya	Abastiment d'aigua Qualitat del sòl
	Augment de la producció de cultius no destinats a consum humà	Ús del sòl Abastiment d'aigua
	Augment de l'aplicació de productes fitosanitaris	Qualitat de l'aigua Qualitat del sòl
	Augment de la superfície d'irrigació	Abastiment d'aigua Qualitat del sòl
Indústria	Augment de la producció d'energia hidroelèctrica	Abastiment d'aigua aigües avall Càrrega de sediments
	Existència d'indústries químiques, del metall i manufactures	Abastiment d'aigua Qualitat de l'aigua
Urbanització	Concentració de la població en àrees urbanes en detriment de les àrees rurals	Abastiment d'aigua Qualitat de l'aigua

Taula 3.2. Resum de les pressions i els impactes ambientals existents sobre el territori de la conca del riu Ebre

Agricultura i ramaderia

L'agricultura varia segons el relleu i el clima particular de cada zona. En general, a les parts altes dels rius de la conca i a les zones muntanyoses hi predominen les activitats ramaderes, i a mesura que es baixa a la plana s'hi troba un aprofitament agrícola, de secà a les zones més seques i interiors, i de regadiu a les zones més pròximes a la xarxa fluvial, al delta i a la zona compresa entre les ciutats de Huesca i Lleida (veure Figura 3.3).

A la zona nord de la conca, on predominen boscos i pastures, és on es concentra la major part de la ramaderia bovina i ovina. Apart de Cantàbria, on bàsicament existeix ramaderia bovina, la conca està dominada per la ramaderia ovina i porcina, amb més de 5,5 milions d'exemplars. Mentre que els porcs es troben principalment a la part d'Aragó, Catalunya i la Comunitat Valenciana, les ovelles es localitzen a la zona central de la conca. També existeix la ramaderia caprina i l'aviram, però en una proporció molt menor.

El cultiu que predomina a la conca són les espècies herbàcies, ocupant un 84,1% de la superfície agrària útil [94]. Els cereals com el blat, el blat de moro i la civada dominen la producció, juntament amb les praderies destinades a la ramaderia. També destaquen els alfals, el centè i el gira-sol (cultius industrials). Els arbres fruiters contribueixen amb un 7,3% (Euskadi i Catalunya) i l'olivera amb un 4,1% (Catalunya). La vinya, amb un 4%, es troba principalment a Euskadi, La Rioja, Navarra i Catalunya. Tot i la baixa superfície dedicada a aquest cultiu respecte a d'altres, cal remarcar que la seva contribució a la producció agrícola de la conca és molt significativa. També existeixen cultius d'horta extensius (com el tomàquet, el pebrot, la

Capítol 3

ceba, els pèsols, etc.) però representen una part petita de l'agricultura de la conca. Per últim, cal destacar la important producció d'arròs que existeix al delta de l'Ebre ($70 \times 10^6 \text{ Kg any}^{-1}$), que correspon a un 20% de la producció espanyola.

La superfície irrigada a la conca de l'Ebre és de 7.836 Km^2 , que representa el 9,2% de la superfície total de la conca (CHE, 2005). Tota aquesta agricultura de regadiu representa un 23% de les terres irrigades a Espanya i consumeix un 25% dels recursos hídrics espanyols.

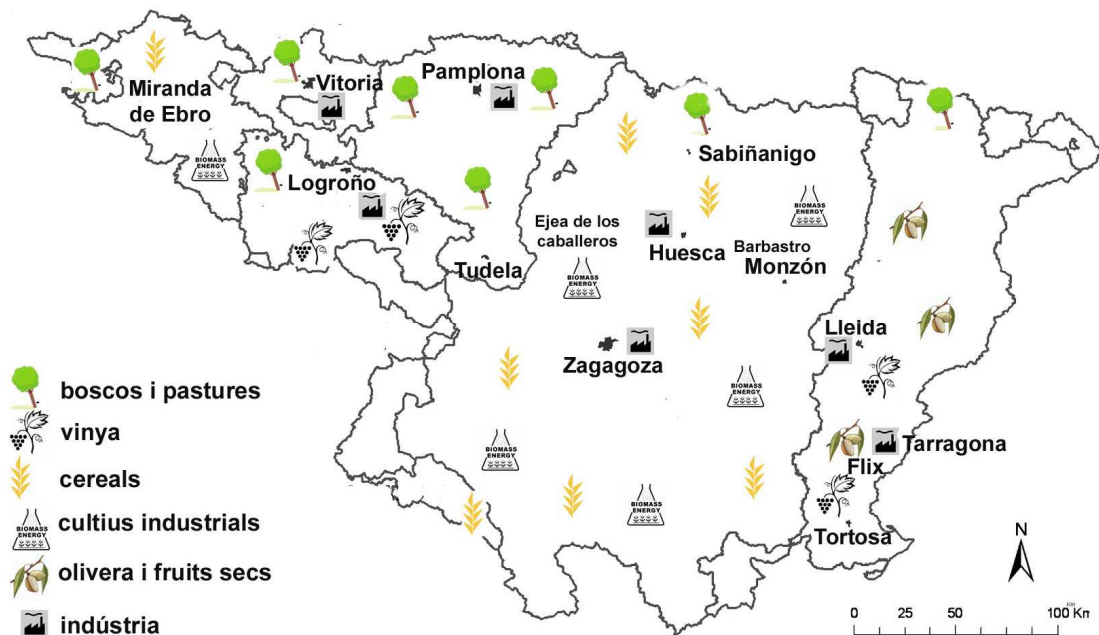


Figura 3.3. Mapa de localització de les principals pràctiques agrícoles i dels centres industrials i urbans més importants a la conca hidrogràfica del riu Ebre

Indústria

Com a pressions industrials es poden considerar els nombrosos polígons que es troben al llarg de la conca, principalment situats prop del riu Ebre i dels seus principals afluents. Els polígons industrials més importants són els de Vitoria (al riu Zadorra), Logroño (Ebre), Pamplona (Arga), Ejea de los Caballeros (Arba), la ciutat de Zaragoza i els seus voltants (Ebre), Barbastro (Cinca), Lleida i els seus voltants (Segre) i, finalment, Flix (Ebre) (veure Figura 3.3).

D'aquests centres industrials cal destacar la indústria química, responsable en gran mesura de la contaminació ambiental més perillosa. La indústria química de la conca es troba situada principalment a Zaragoza (sílice i productes derivats del cautxú, entre d'altres), Monzón (compostos clorats com el clorur de polivinil (PVC) i les resines, on s'utilitzen tributilestanys. També es fabrica dicofol, que té com a subproducte el DDT [95]) i Flix (compostos clorats, dissolvents clorats, sosa, HCB, etc [96]). A la conca també hi existeixen altres tipus d'indústries com la metal·lúrgica, la tèxtil, l'automobilística, la indústria de la maquinària o l'alimentària, que

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

es concentren a la part nord. La mineria (relacionada principalment amb el carbó) també ha estat present en algunes zones de la conca, tot i que en els darrers anys ha patit un descens continuat. Finalment, també cal destacar la producció d'energia elèctrica per a la qual és necessària una gran quantitat d'aigua.

Urbanització

Sobre el territori de la conca hidrogràfica de l'Ebre hi viuen 2.955.000 habitants (dades de l'any 2004) repartits en diferents localitats, de les quals 5 es troben per sobre dels 100.000 habitants (Zaragoza, Vitoria, Pamplona, Logroño i Lleida) (veure Figura 3.3). Aquestes ciutats reuneixen el 45% de la població total existent a la conca. Aquesta concentració de població comporta unes fortes necessitats d'abastiment d'aigua així com d'infraestructures hidràuliques i, al seu torn, genera aigües residuals i altres residus que tenen un gran impacte sobre el medi. A la conca existeixen 186 estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) (dades de l'any 2004) amb tecnologies de depuració molt variades, sent les més comunes els fangs activats i els filtres percoladors. Aquestes EDARs depuren les aigües residuals d'un 62,8% de la conca, però només 5 d'elles serveixen als més d'1.200.000 habitants que es concentren a les 5 ciutats més importants. Aquest fet sumat a les aigües que van a parar al riu sense tractar és el responsable d'una qualitat de l'aigua més baixa al voltant dels nuclis més poblats.

3.2.1. Resultats de l'aplicació de mètodes quimiomètrics a l'estudi de la contaminació a la conca del riu Ebre

Des de l'any 1980, la CHE ha estat realitzant un control de la qualitat ambiental de la conca del riu Ebre, primer, a través de la *Red Integrada de Calidad de Aguas* (xarxa ICA, actualment desapareguda), i des del 1992, amb la *Red de Control de Sustancias Peligrosas* (RCSP) [97]. La RCSP va ser creada amb l'objectiu d'analitzar diversos compostos prioritaris a la conca de l'Ebre en base a la directiva comunitària 76/464/CEE [98]. Al 1992 la xarxa constava de 4 punts de presa de mostra, els quals s'han anat ampliant fins als 18 actuals (veure Taula 3.3 i Figura 3.4). Els punts estan repartits per tot el territori de la conca hidrogràfica, focalitzats en aquelles zones que es consideren potencialment contaminades degut a l'emissió de substàncies perilloses. A cada punt es recullen mostres d'aigua, sediments i biota (peixos), però en cadascuna de les matrius ambientals i fins i tot de vegades a cada localització, s'hi analitzen compostos diferents, la quantitat dels quals varia entre 21 i 44. Aquest fet dona lloc a un conjunt de dades poc homogeni, ja que al llarg dels diferents anys, no només les localitzacions

Capítol 3

mesurades no són les mateixes sinó que els compostos analitzats a cada localització i la seva freqüència tampoc coincideixen.

Codi estació*	Localització
R1 (SP7)	Riu Ebre a Miranda de Ebro (Burgos)
T2 (SP18)	Riu Zadorra a Salvatierra (Álava)
T3 (SP8)	Riu Zadorra a Vitoria Trespuestas (Álava)
R4 (SP11)	Riu Ebre a Conchas de Haro (La Rioja)
T5 (SP17)	Riu Najerilla a Nájera (aigües avall) (La Rioja)
R6 (SP12)	Riu Ebre a Logroño (aigües avall) (La Rioja)
T7 (SP13)	Riu Ega a Arinzano (Navarra)
T8 (SP10)	Riu Araquil a Alsasua (Navarra)
T9 (SP6)	Riu Arga a Puente la Reina (Navarra)
T10 (SP16)	Riu Jalón a Grisén (Zaragoza)
T11 (SP15)	Riu Huerva a Fuente de la Junquera (Zaragoza)
T12 (SP1)	Riu Gállego a Jabarrella (Huesca)
T13 (SP14)	Riu Gállego a Villanueva de Gállego (Zaragoza)
R14 (SP2)	Riu Ebre a Presa de Pina (Zaragoza)
T15 (SP5)	Riu Cinca a Monzón (aigües avall) (Huesca)
T16 (SP4)	Riu Segre a Torres de Segre (Lleida)
R17 (SP3)	Riu Ebre a Ascó (Tarragona)
R18 (SP9)	Riu Ebre a Tortosa (Tarragona)

Taula 3.3. Identificació dels punts de presa de mostra de la RCSP

* SP – Nomenclatura de la RCSP; R i T – Nomenclatura utilitzada dins el Projecte AquaTerra. “R” es refereix a punts que es troben en el riu principal mentre que “T” a punts que es troben en algun dels seus afluents

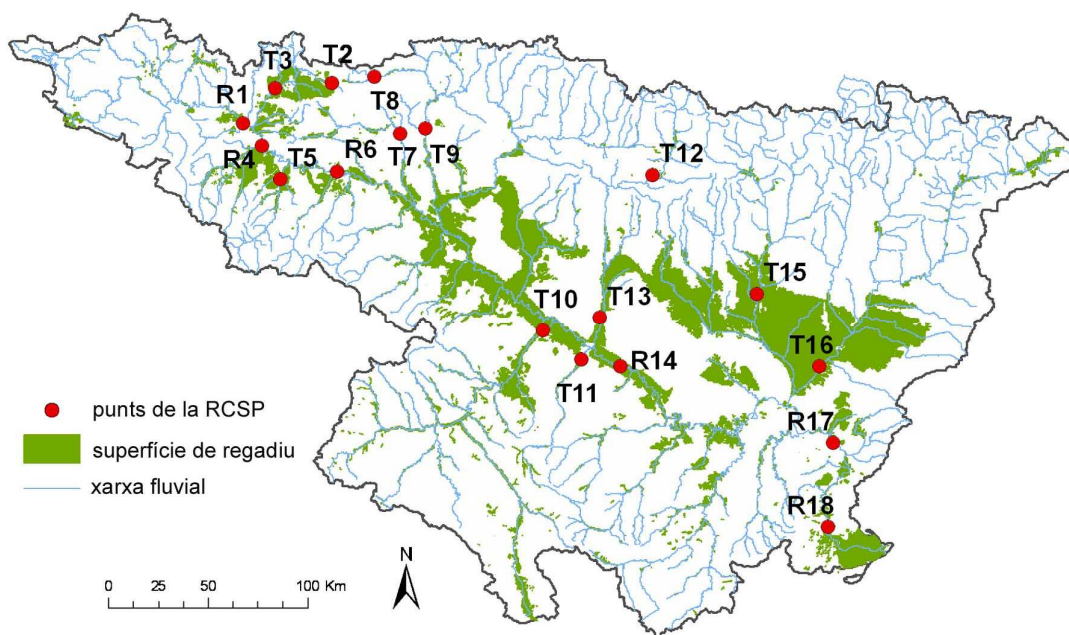


Figura 3.4. Localització dels punts de presa de mostra de la RCSP a la conca de l'Ebre

En l'article científic número 2 d'aquesta Tesi s'ha portat a terme una recopilació de les dades de la RCSP de la CHE, per als diferents compartiments ambientals, des de l'any 1996 fins al 2003, amb l'objectiu d'analitzar i extreure aquella informació útil i ambientalment rellevant de les

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

dades que permeti descriure les principals fonts de contaminació que històricament han afectat l'àmbit de la conca hidrogràfica de l'Ebre. Una part molt important del temps dedicat a aquest estudi ha estat invertida en l'arranjament de les diferents taules o matrius de dades per a la seva posterior anàlisi. Cal obtenir taules de dades on a les columnes s'hi trobin les diferents variables mesurades, mentre que les files recullin les diferents localitzacions o punts de presa de mostra. Seran excloses de l'anàlisi aquelles variables o mostres per a les quals gairebé no existeixin mesures o bé quan aquestes es trobin, en la majoria de casos, per sota del límit de detecció. El mètode quimiomètric d'anàlisi de components principals (PCA) (veure apartat 2.1.2.4 d'aquesta Tesi), ha estat aplicat a les dades històriques per tal d'identificar les principals fonts de contaminació existents a la conca, així com la seva distribució espacial i temporal. En aquest treball s'han considerat tant compostos orgànics (en sediments i peixos), com metalls (en els 3 compartiments) i paràmetres fisicoquímics (només en aigües superficials). Posteriorment a la identificació de les principals fonts de contaminació a la conca del riu Ebre, la seva distribució sobre el territori (emmagatzemada a la matriu d'*scores* obtinguda a partir de l'anàlisi de PCA) és transferida a un sistema d'informació geogràfica (veure apartat 1.3.3 d'aquesta Tesi) per tal de ser representada gràficament sobre el mapa de la conca.

Com a resultat de l'anàlisi de les dades històriques, s'han pogut delimitar, de manera general, tres àrees geogràfiques dins de la conca, d'acord amb la distribució de les fonts de contaminació identificades. En primer lloc, una àrea caracteritzada per una elevada contribució de fonts de contaminació industrial i urbana, ha estat identificada a la part alta de la conca. Una segona zona, que engloba la part central de la conca, es troba afectada per fonts de contaminació que descriuen un important efecte de salinització, degut a la geologia de la zona però també a les intensives pràctiques agrícoles que hi tenen lloc. Aquesta zona central presenta una menor contribució de les fonts industrials i urbanes identificades a la part alta. Finalment, una tercera àrea a la part baixa del riu, presenta una important contribució per part de fonts de contaminació d'origen industrial (descrites sobretot per contaminants orgànics i metalls pesants), encara que l'agricultura també presenta una contribució important en aquesta part baixa.

En els darrers anys, i amb la intenció de portar a terme una presa de mostra més homogènia que permeti comparar diverses localitzacions en diferents campanyes, s'ha desenvolupat un estudi dins el marc del Projecte Europeu AquaTerra (6è Programa Marc de la UE) [99]. En aquest estudi, s'han dut a terme 6 campanyes de presa de mostra durant tres anys, del 2004 al 2006, en les quals s'han analitzat 4 compartiments ambientals (aigües superficials, aigües subterrànies, sediments i sòls), que no coincideixen exactament amb els de la RCSP. La

Capítol 3

descripció exhaustiva del procediment de presa de mostra així com de la metodologia analítica utilitzada es pot trobar a Navarro, 2009 [94] (per aigües superficials i sediments) i a Hildebrandt, 2008 [100] (per aigües subterrànies i sòls).

En l'estudi de les aigües superficials i sediments s'hi inclouen 23 punts de presa de mostra repartits al llarg de tota la conca hidrogràfica de l'Ebre; 11 d'aquests situats al riu Ebre i els altres 12 en algun dels seus afluents (veure Taula 3.4 i Figura 3.5). Aquesta xarxa va ser dissenyada en base als punts inclosos a la RCSP de la CHE i se n'hi van afegir 5 més, per tal de millorar la RCSP en zones on s'hi detectava una manca de control. Així, els punts afegits van ser: (i) un punt a la zona del naixement del riu Ebre, R0 (inicialment seleccionat per actuar com a blanc), (ii) dos punts a la zona del delta (localitzats a Amposta, R19, i a Deltebre, R20) i finalment, (iii) 2 punts més en zones que quedaven poc caracteritzades (Tudela, R7, i Sástago, R15).

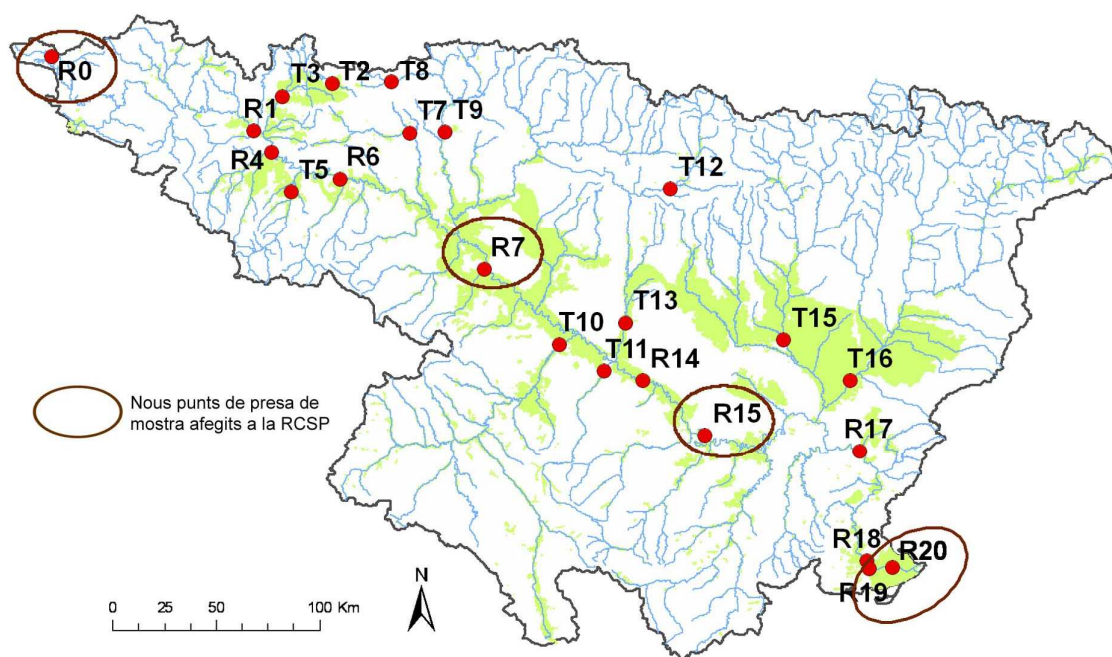


Figura 3.5. Localització dels punts de presa de mostra d'aigües superficials i sediments a la conca del riu Ebre

Codi estació	Localització	Ús *
R0	Riu Ebre a Reinosa (Cantabria)	Font
R1	Riu Ebre a Miranda de Ebro (Burgos)	I
T2	Riu Zadorra a Audinaka (Álava)	I
T3	Riu Zadorra a Villodas (Álava)	U, I, A
R4	Riu Ebre a Haro (La Rioja)	U, A
T5	Riu Najerilla a Nájera (La Rioja)	A
R6	Riu Ebre a Logroño (La Rioja)	I, U, A
T7	Riu Ega a Estella (Navarra)	I
R7	Riu Ebre a Tudela (Navarra)	U, A
T8	Riu Araquil a Alsasua (Navarra)	I

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

T9	Riu Arga a Puente la Reina (Navarra)	I
T10	Riu Jalón a Grisén (Zaragoza)	I, A
T11	Riu Huerva a Zaragoza (Zaragoza)	I, U
T12	Riu Gállego a Caldearenas (Huesca)	A
T13	Riu Gállego a San Mateo de Gállego (Zaragoza)	A, I
R14	Riu Ebre a Presa de Pina (Zaragoza)	U, A, I
R15	Riu Ebre a Sástago (Zaragoza)	I, A
T15	Riu Cinca a Alcolea de Cinca (Huesca)	A
T16	Riu Segre a Torres de Segre (Lleida)	A
R17	Riu Ebre a Flix (Tarragona)	I, A
R18	Riu Ebre a Campredó (Tarragona)	U, A, I
R19	Riu Ebre a Amposta (Tarragona)	A
R20	Riu Ebre a Deltebre (Tarragona)	A, desembocadura

* A: agrícola, I: industrial, U: urbà (usos extrets de Navarro, 2009)

Taula 3.4. Identificació dels punts de presa de mostra d'aigües superficials i sediments

En l'estudi de les aigües subterrànies i sòls s'hi van incloure un total de 17 punts de presa de mostra, també repartits per tota la conca hidrogràfica de l'Ebre (veure Taula 3.5 i Figura 3.6). Els punts van ser seleccionats en tots els casos en sòls de tipus agrícola, ja que la finalitat inicial de l'estudi era la vigilància ambiental de plaguicides [100].

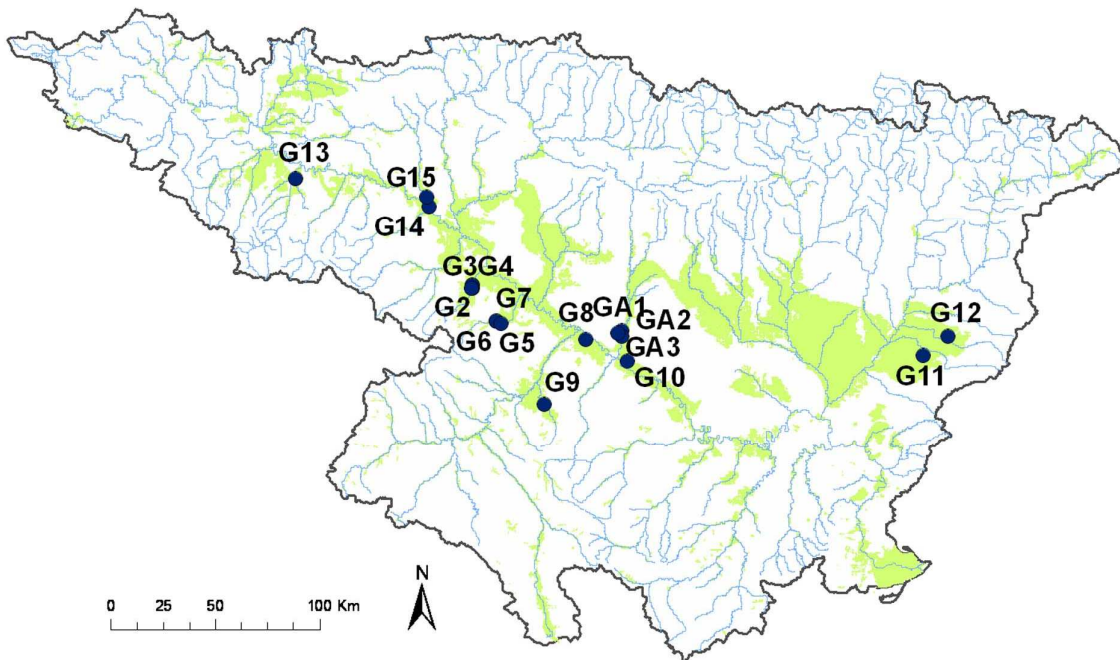


Figura 3.6. Localització dels punts de presa de mostra d'aigües subterrànies i sòls a la conca del riu Ebre

Codi estació	Localització
G1	Cascante (Navarra)
G2	
G3	
G4	
	Monteagudo (Navarra)

G5	Maleján (Zaragoza)
G6	
G7	Ainzón (Zaragoza)
G8	Sobradíel (Zaragoza)
G9	Alfamén (Zaragoza)
G10	Movera (Zaragoza)
G11	Mollerussa (Lleida)
G12	Tornabous (Lleida)
G13	Uruñuela (La Rioja)
G14	San Adrián (Navarra)
G15	Andosilla (Navarra)
GA1	
GA2	Villanueva de Gállego (Zaragoza)
GA3	

Taula 3.5. Identificació dels punts de presa de mostra d'aigües subterrànies i sòls

En l'article científic número 3 d'aquesta Tesi s'han analitzat les dades obtingudes de les 6 campanyes de presa mostra realitzades durant els anys 2004-06, intentant fer una integració de la informació extreta en cadascun dels diferents compartiments ambientals. En aquest cas, el mètode quimiomètric aplicat ha estat la resolució multivariant de corbes (MCR) (veure apartat 2.1.2.5) per tal d'identificar les diferents fonts de contaminació per compostos orgànics a la conca. En aquells casos en què ha estat possible gràcies a la coincidència de les variables, alguns dels compartiments ambientals han estat analitzats conjuntament per tal d'obtenir una major integració de les dades que permeti una millor interpretació ambiental.

Com a resultat de l'anàlisi de les campanyes 2004-06, les pràctiques agrícoles han estat identificades com la principal font de contaminació orgànica de les aigües superficials i subterrànies a la conca del riu Ebre. Diverses pautes de contaminació amb una important contribució de triazines presenten una àmplia distribució sobre tot el territori de la conca, a més de ser el grup de productes fitosanitaris més intensivament aplicat. Degut a la seva lixivibilitat, les triazines constitueixen la principal amenaça de contaminació, ja que es detecten fins i tot a les aigües subterrànies, un compartiment que presenta un efecte acumulatiu, emmagatzemant una contaminació que ha anat acumulant al llarg del temps. Una altra pauta de contaminació descrita per alquilfenols (APs) també es detecta a nivells elevats, tot i que no és tant ubíqua com els productes utilitzats en l'agricultura. Aquesta pauta de contaminació (APs) mostra una tendència a la disminució durant les darreres campanyes.

La crema de males herbes i de residus vegetals és una pràctica força comuna a la zona estudiada, i constitueix una font d'hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) que, en aquest cas, afecta tant als sediments com als sòls. La contaminació per PAHs es detecta principalment en aquelles mostres localitzades en el curs alt del riu i, en general, se'ls atribueix un origen pirolític. Pel que fa als sòls, aquests tendeixen a acumular aquells PAHs més pesants (amb 5 o 6 anells). La pauta identificada de PAHs en els sòls agrícoles de la conca de l'Ebre no presenta

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

un augment en el temps durant el període analitzat, però sí en la seva distribució sobre el territori de la conca de l'Ebre. Finalment, els compostos organoclorats (OCs) també s'identifiquen com una font de contaminació de sediments, compartiment que acostuma a acumular un tipus de contaminació relacionada amb les activitats industrials, sovint responsables d'abocaments a les aigües superficials. La font d'OCs es detecta principalment en el curs baix del riu, com a resultat d'un problema de contaminació històrica àmpliament conegut, causat per la indústria química existent a la zona de Flix, propera a la desembocadura del riu Ebre.

Article científic 2

Article 2: Identification and distribution of contamination sources in the Ebro River basin by chemometric modelling coupled to geographical information systems

Marta Terrado, Damià Barceló and Romà Tauler

Talanta 70 (2006) 691-704

Article científic 3

Article 3: [MCR-ALS modelling of organic pollution patterns in the Ebro River surface water-groundwater-sediment-soil system](#)

Marta Terrado, Damià Barceló and Romà Tauler

Analytica Chimica Acta 657 (2010) 19-27

Anàlisi de fàrmacs en aigües superficials

Durant molt de temps, la comunitat científica s'ha centrat gairebé exclusivament en el monitoratge de la presència dels contaminants prioritaris convencionalment regulats a les aigües naturals, els quals han estat llargament reconeguts com un factor de risc per a la salut humana degut a la seva toxicitat, efectes carcinògens i mutagènics, i a la seva persistència en el medi ambient. No obstant, a banda de les substàncies tradicionalment mesurades en els estudis de seguiment ambiental, en els darrers anys, l'ús de productes farmacèutics ha experimentat un important creixement. Aquestes substàncies es troben classificades dins del grup de contaminants emergents i el seu increment ha donat lloc a un nou problema de contaminació ambiental que mereix especial atenció. Les plantes de tractament d'aigües residuals (EDARs) són la principal font de productes farmacèutics al medi. Degut al seu elevat consum, els productes farmacèutics, juntament amb els seus metabòlits, són constantment abocats a les aigües residuals, ja sigui a través de l'excreció, l'eliminació de medicaments caducats o no utilitzats, o directament a través de l'abocament per part de les indústries farmacèutiques. L'eliminació d'alguns productes farmacèutics durant els processos que tenen lloc a les plantes de tractament és força lenta i, com a resultat d'això, aquestes substàncies es detecten tant a les aigües superficials com subterrànies pròximes a les zones urbanes més poblades o bé a aquelles zones amb una important activitat ramadera.

A baixes dosis, les substàncies farmacèutiques ja presenten efectes farmacològics i fisiològics. Tot i que la majoria no tenen una toxicitat aguda, poden afectar negativament al metabolisme de determinats organismes i a la salut dels ecosistemes. De fet, alguns estudis apunten que aquestes substàncies poden presentar comportaments similars als d'altres xenobiòtics perjudicials, ja que tenen la capacitat d'acumular-se en sediments de rius i fins i tot en organismes aquàtics (peixos) [101]. No obstant, encara existeix una manca d'informació sobre si la distribució dels agents antimicrobians en el medi ambient contribueix al desenvolupament de resistències bacterianes, o fins a quin punt els productes farmacèutics poden afectar als humans a través de la biomagnificació dins de la cadena alimentària. Tenint en compte aquest desconeixement, és important portar a terme programes de seguiment ambiental que permetin realitzar una caracterització exhaustiva d'aquells compostos farmacèutics que s'acostumen a detectar en matrius d'aigües ambientals així com dels seus nivells.

Tenint en compte les concentracions trobades en altres estudis, mentre que els nivells de fàrmacs detectats en aigües residuals acostumen a ser de l'ordre de $\mu\text{g/L}$ [102], per aigües de riu superficials i subterrànies les concentracions són inferiors i, generalment, es troben dins d'un rang entre 10 i 100 ng/L . Els nivells més elevats, poden ser atribuïts a les àrees que reben

Capítol 3

les descàrregues de les EDARs. En aquests casos, per tal de comparar estudis diferents i predir les concentracions ambientals, és essencial tenir en compte el factor de dilució existent quan els productes farmacèutics arriben a les aigües de riu. Malgrat que existeixen pocs estudis que descriguin la distribució espacial i temporal d'aquestes substàncies en rius que reben efluent de depuradora, s'estima que en una part important de països europeus, l'efluent es veu diluït per un factor entre 10 i 100 [103].

La presència de 73 substàncies farmacèutiques d'ús principalment humà i veterinari ha estat mesurada a la conca del riu Ebre durant 3 anys en què s'han portat a terme 4 campanyes diferents de presa de mostra (Juny i Novembre 2006, Octubre 2007 i Juliol 2008). La distribució d'aquestes substàncies en aigües superficials ha estat avaluada utilitzant l'anàlisi de components principals (PCA), per tal d'assolir una millor síntesi i interpretació de les dades. Ja que es disposa de diferents tipus de mostres (unes corresponents a influents i efluent de depuradora, altres corresponents a aigües de riu, i finalment, algunes mostres corresponents a aigües de riu en punts on existeixen abocaments de depuradora), aquestes han estat agrupades per a la seva posterior anàlisi seguint tres estratègies diferents:

- (i) Matriu de dades (57 mostres x 17 variables) amb la concentració de 17 grups terapèutics diferents de fàrmacs en 57 mostres d'aigua de riu (R) durant 4 campanyes de presa de mostra (2006-08). En les campanyes de juny 2006, octubre 2007 i juliol 2008, 15 mostres han estat analitzades, mentre que a la campanya corresponent al mes de novembre 2006, només s'han analitzat 12 mostres. La concentració de cadascun dels grups, ha estat obtinguda mitjançant la suma de les concentracions individuals de cadascun dels compostos pertanyents al grup en cadascuna de les localitzacions (veure Taula 3.6 per a la identificació dels diferents grups terapèutics i Taula 3.7 per a la identificació de les mostres).
- (ii) Matriu de dades (29 mostres x 53 variables) que conté la concentració de 53 fàrmacs diferents, i on es barregen 7 mostres d'influent (I), 7 mostres d'efluent (E), 8 mostres de riu (R) i 7 mostres de riu que rep abocaments de depuradora (R_Edar), en una de les campanyes de presa de mostra corresponent a l'any 2008 (veure Taules 3.6 i 3.7 per a la identificació de les variables i les mostres).
- (iii) Matriu de dades (57 mostres x 14 variables) amb la concentració de 14 fàrmacs corresponents al grup dels antibiòtics analitzats en aigües de riu (R) durant les 4 campanyes de presa de mostra (2006-08). Igual que en el cas anterior (i), en les campanyes de juny 2006, octubre 2007 i juliol 2008, 15 mostres han estat analitzades, mentre que a la campanya de novembre 2006, només s'han analitzat 12 mostres.

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

En els tres casos, el pretractament utilitzat abans de l'aplicació de l'anàlisi ha estat l'autoescalat de les dades (sostracció de la mitjana i divisió de la variable per la seva desviació estàndard).

Grup terapèutic	Fàrmac
Antibiòtics sulfonamides	1- Sulfadiazina 2- Sulfametazina 3- Sulfametoxazol
Antibiòtics fluoroquinolones	4- Norfloxacina 5- Ciprofloxacina 6- Enrofloxacina 7- Ofloxacina
Antibiòtics tetraciclins	8- Tetraciclina 9- Oxitetraciclina
Antibiòtics macròlids	10- Roxitromicina 11- Claritromicina 12- Eritromicina 13- Azitromicina 14- Josamicina 15- Tilosina 16- Espiramicina
Altres antibiòtics	17- Metronidazol 18- Trimetoprim 19- Cloramfenicol
Diürètic	20- Hidroclorotiazida
Antihipertensiu	21- Enalapril
Medicaments psiquiàtrics	22- Carbamazepina 23- Fluoxetina 24- Paroxetina
Broncodilatador (β -agonista)	25- Salbutamol
Antagonistes dels receptors d'histamines H_1 i H_2	26- Famotidina 27- Ranitidina 28- Cimetidina
Medicament antidiabètic	29- Glibenclàmida
Bloquejadors β	30- Nadolol 31- Atenolol 32- Sotalol 33- Metoprolol 34- Propranolol 35- Timolol
Reguladors lipídics i medicaments per reduir el colesterol	36- Fenofibrat 37- Bezafibrat 38- Àcid clofibrilic 39- Gemfibrozil 40- Pravastatina 41- Atorvastatina
Analgèsics i antiinflamatoris	42- Fenazona 43- Propifenazona 44- Codeïna 45- Ketoprofèn

	46- Naproxèn
	47- Ibuprofèn
	48- Indometacina
	49- Diclofenac
	50- Àcid mefenàmic
	51- Acetaminofèn
	52- Àcid acetilsalicílic
Diürètic	53- Furosemida

Taula 3.6. Identificació dels fàrmacs analitzats en aigües superficials de la conca del riu Ebre i grup terapèutic al qual pertanyen

Tipus de mostra	Codi	Mostra
Influent Edar	I_MIR	EDAR de Miranda de Ebro (Burgos)
	I_TUD	EDAR de Tudela (Navarra)
	I_LOG	EDAR de Logroño (La Rioja)
	I_PAM	EDAR de Pamplona (Navarra)
	I_ZAR	EDAR de Zaragoza
	I_LLE	EDAR de Lleida
	I_TOR	EDAR de Tortosa (Tarragona)
Efluent Edar	E_MIR	EDAR de Miranda de Ebro
	E_TUD	EDAR de Tudela
	E_LOG	EDAR de Logroño
	E_PAM	EDAR de Pamplona
	E_ZAR	EDAR de Zaragoza
	E_LLE	EDAR de Lleida
	E_TOR	EDAR de Tortosa
Riu+Edar	R4	Riu Ebre a Haro (La Rioja)
	TUD	Riu Ebre aigües avall de Tudela
	LOG	Riu Ebre aigües avall de Logroño
	PAM	Riu Ebre aigües avall de Pamplona
	R14	Riu Ebre a Presa de Pina (Zaragoza)
	T16	Riu Segre a Torres de Segre (Lleida)
	R18	Riu Ebre a Campredó (Tarragona)
Riu	R1	Riu Ebre a Miranda de Ebro
	R7	Riu Ebre a Tudela
	T3	Riu Zadorra a Villodas (Álava)
	R6	Riu Ebre a Logroño
	T11	Riu Huerva a Zaragoza
	T9	Riu Arga a Puente la Reina (Navarra)
	T15	Riu Cinca a Alcolea de Cinca (Huesca)
	T13	Riu Gállego a San Mateo de Gállego (Zaragoza)

Taula 3.7. Identificació de les mostres recollides a la conca del Riu Ebre per a l'anàlisi de fàrmacs classificades en diferents tipus

(i) Resultat del PCA per grups terapèutics de fàrmacs en mostres d'aigua de riu a la conca de l'Ebre durant 4 campanyes, del 2006 al 2008

Com a resultat de l'anàlisi de PCA per grups terapèutics, 3 components principals han estat seleccionats, els quals descriuen diferents pautes de contaminació a les aigües de riu de l'Ebre durant el període 2006-08, que expliquen conjuntament al voltant del 75% de la variància de les

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

dades. Els *loadings* d'aquests components, que descriuen la possible composició de les pautes de contaminació identificades, es mostren a la Figura 3.7, on a l'eix X s'indiquen els diferents grups terapèutics, mentre que a l'eix Y es representen les contribucions de cadascun d'aquests grups a cada component.

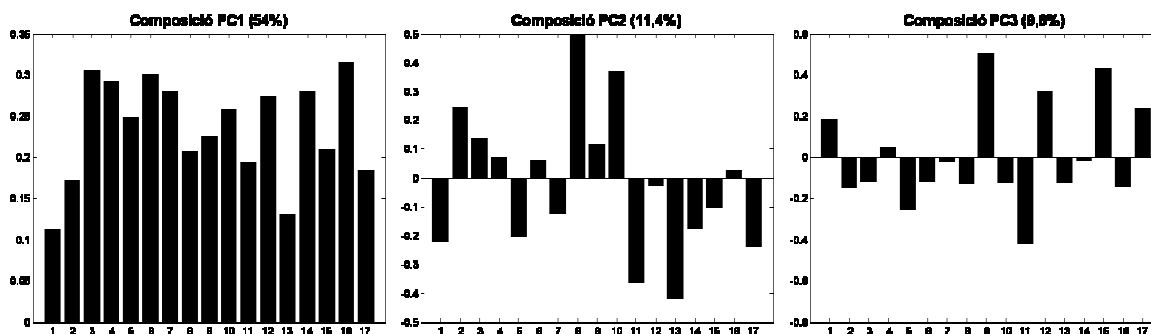


Figura 3.7. *Loadings* dels components principals seleccionats amb la contribució dels diferents grups de fàrmacs investigats a les aigües de riu de la conca de l'Ebre. Identificació dels grups terapèutics: 1, sulfonamides; 2, fluoroquinolones; 3, macròlids; 4, altres antibiòtics (trimetoprim); 5, diürètics; 6, benzodiazepines; 7, carbamazepina; 8, inhibidors de resposta de la serotonina; 9, salbutamol; 10, antagonistes dels receptors de la histamina H₂; 11, glibenclàmida; 12, bloquejadors β ; 13, reguladors lipídics; 14, medicaments per reduir el nivell de colesterol; 15, analgèsics tipus fenazona; 16, codeïna; 17, analgèsics i antiinflamatoris

Tot i ser un analgèsic, la codeïna (variable 16 en els gràfics de *loadings* de la Figura 3.7) s'ha representat per separat, ja que pertany a una família química (opiàcies) que és diferent de la resta dels analgèsics considerats en aquest estudi. El primer component (PC1) té contribucions de tots els grups terapèutics i, per tant, indica una possible font de contaminació general de fàrmacs (veure gràfic corresponent a la composició de PC1 de la Figura 3.7). En canvi, en el segon component principal (PC2 de la Figura 3.7) s'hi indiquen dues tendències; per una banda, una possible pauta de contaminació majoritàriament descrita pels inhibidors de resposta de la serotonina i els antagonistes dels receptors de la histamina H₂, i per l'altra, una pauta amb una contribució sobretot de la glibenclàmida i els reguladors lipídics. Dues tendències diferenciades s'identifiquen també en el tercer component principal (PC3 de la Figura 3.7); una pauta de contaminació descrita principalment per salbutamol i els grups de bloquejadors β i analgèsics, la qual es troba correlacionada negativament amb una segona possible pauta de contaminació descrita per una elevada contribució de la glibenclàmida i dels diürètics (aquests darrers, en un grau menor).

A la Figura 3.8, es representa la contribució de la primera pauta de contaminació de fàrmacs identificada a la conca de l'Ebre (composició de PC1 a la Figura 3.7) a les mostres de les diferents campanyes analitzades. A l'eix Y de la Figura 3.8, la contribució zero de la pauta de contaminació a les mostres s'indica amb una línia de punts. Per sobre d'aquesta línia (part positiva), les mostres es troben afectades per aquesta pauta de contaminació general de

fàrmacs, i per sota, la contribució d'aquesta pauta de contaminació a les mostres és nul·la (ja que en aquest cas tots els *loadings* de les variables que descriuen PC1 són positius per tots els grups terapèutics).

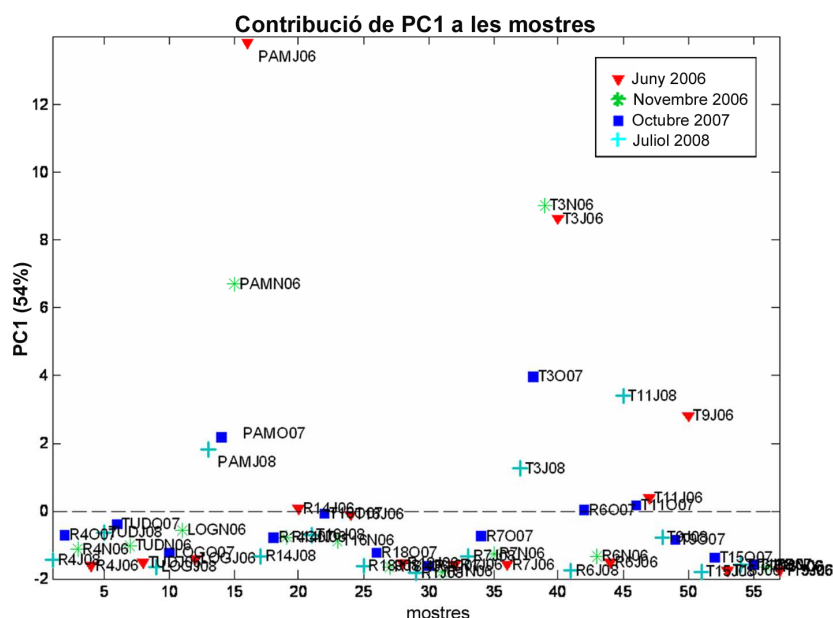


Figura 3.8. Scores descrivint les diferents contribucions de les mostres d'aigua superficial de la conca de l'Ebre durant el període 2006-08

Les mostres que apareixen més afectades per la font de contaminació general de fàrmacs (PC1) són PAM, T3 i T11 (veure Figura 3.8). Pel que fa a PAM i T3, que es troben situades al voltant de nuclis d'elevada població a la part nord-oest del riu, s'observa un decreixement dels nivells de contaminació en els darrers anys (veure a la Figura 3.8, com aquelles mostres amb una contribució més elevada de PC1 corresponen a les campanyes efectuades l'any 2006, mentre que a mesura que la contribució de PC1 es fa més petita i s'apropa al valor zero de l'eix Y, es comencen a trobar les mostres de l'any 2007, i després les del 2008).

En el gràfic de PC2 respecte a PC3 de la Figura 3.9, es mostra la contribució d'aquestes dues pautes de contaminació (descrites a la Figura 3.7) a les diferents mostres analitzades al llarg de les 4 campanyes. Així, la mostra PAM, analitzada durant la campanya de juny del 2006, es troba principalment afectada per la pauta positiva identificada en el segon component principal, descrita pels inhibidors de resposta de la serotonina i antagonistes dels receptors de l'histamina H₂. Una major contribució d'una font ben diferent és identificada, en aquest mateix punt, durant la campanya de novembre, on es detecta principalment una pauta de contaminació descrita per salbutamol, bloquejadors β i analgèsics. Aquesta mateixa pauta de contaminació ha estat igualment detectada en un elevat nombre de mostres corresponents a la campanya de juny de l'any 2006 (T3, T9, T16 i T11). Per altra banda, la mostra T3, ha estat identificada a les

Capítol 3

repetició de la informació (ja que en l'apartat anterior (i) es mostrava la composició de les pautes de contaminació dels mateixos compostos (agrupats per famílies terapèutiques), i en segon lloc, degut la dificultat d'obtenir una representació clara de la contribució de 53 variables a la font de contaminació.

A la Figura 3.10, es mostra la contribució a les mostres dels components o pautes de contaminació de fàrmacs identificades. Com era d'esperar, s'obté un comportament força diferent entre els diferents grups de mostres (ja que cada tipus d'aigua té una composició diferent). Així, mentre les mostres de riu (tant les que pateixen abocaments de depuradora com les que no), gairebé no es veuen afectades per les pautes de contaminació identificades en aquesta anàlisi (veure que en la Figura 3.10 apareixen superposades les unes amb les altres a l'esquerra del gràfic), les mostres de depuradora apareixen clarament diferenciades segons es tracti d'influent o d'efluent. Tenint en compte el primer component que representa una contaminació general per fàrmacs, s'observa com la mostra més contaminada correspon a la localització I_TOR (a la part inferior dreta de la Figura 3.10), una mostra d'influent recollida a Tortosa. Es tracta doncs, d'un resultat esperable, pel fet de ser la depuradora que es troba a la part més baixa del riu, després que aquest hagi anat recollint els contaminants al llarg de tota la conca. A més a més, es tracta d'una mostra d'influent, i per tant, encara no ha patit cap procés de tractament.

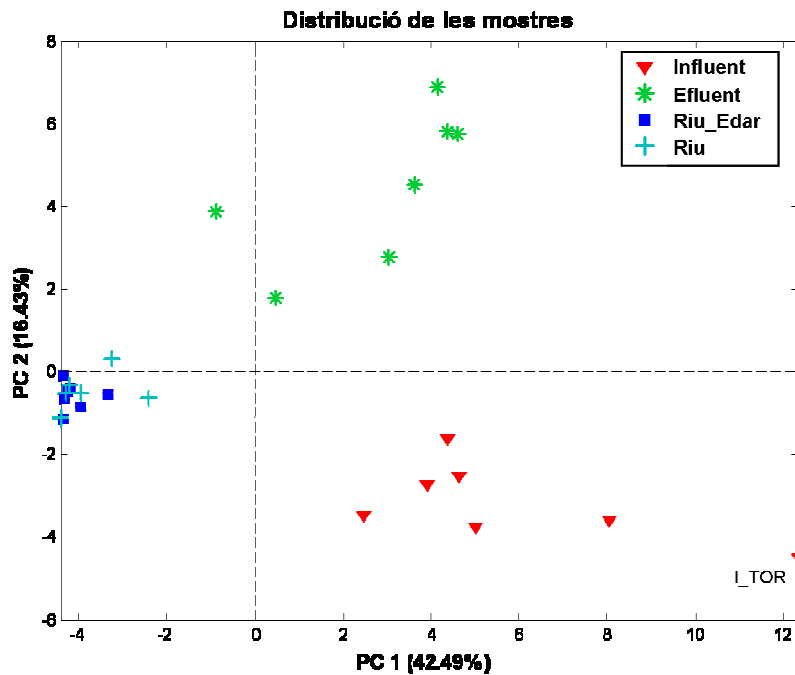


Figura 3.10. Representació dels scores de PC1 respecte a PC2 de les mostres de fàrmacs en diferents tipus d'aigües de riu i de depuradora analitzades a la conca del riu Ebre durant el període 2006-08

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Probablement, la divisió entre les mostres d'influent i efluent que s'observa a la Figura 3.10, indica una menor contribució a l'efluent d'aquells compostos que es troben majorment eliminats pel tractament de la depuradora. Per tant, mentre que a l'influent aquests compostos (l'enalapril, els reguladors lipídics i els analgèsics i antiinflamatoris) tenen una contribució important pel fet de trobar-s'hi en concentracions més elevades que la resta de compostos, la seva contribució disminueix a l'efluent, i altres grups de compostos hi prenen importància pel fet que han estat menys eliminats i que, per tant, s'hi troben a majors concentracions. No obstant, això es tracta d'una suposició, la qual hauria de ser comprovada per mitjà d'una anàlisi de l'eliminació de fàrmacs quan aquests són tractats per les depuradores en qüestió.

(iii) Resultat del PCA per antibiòtics en mostres d'aigua de riu a la conca de l'Ebre durant 4 campanyes, del 2006 al 2008

Els antibiòtics són les substàncies detectades a uns nivells més elevats dins de la conca de l'Ebre degut a que corresponen al grup que s'utilitza en major mesura. En aquest apartat, l'anàlisi de PCA ha estat aplicat sobre dades que corresponen a les concentracions de les substàncies pertanyents a aquest grup terapèutic a diferents localitzacions. Per tal de veure si existeix algun tipus de relació entre la distribució d'aquests compostos i els usos que existeixen dins del territori de la conca de l'Ebre, les diferents mostres han estat classificades en funció de l'ús principal assignat a la seva localització. Així, s'han establert quatre usos: 1, industrial; 2, rural; 3, urbà; 4, barreja (difícil d'assignar un ús concret). L'assignació dels usos a les diferents localitzacions ha estat realitzada en base a les dades contingudes a la Taula 3.4 d'aquesta Tesi). Per breuetat, en aquest apartat només es mostra el resultat del primer component principal, que ja ha permès identificar algunes relacions entre l'ús del sòl i el tipus de fàrmacs detectats a les aigües superficials (veure Figura 3.11).

Els *scores* i *loadings* del primer component principal (Figura 3.11), mostren un contrast entre una pauta de contaminació principal (representada majoritàriament pels *loadings* positius), que es troba composta per la major part dels antibiòtics analitzats, amb especial contribució de l'ofloxacina, claritromicina, eritromicina, azitromicina, espiramicina i trimetoprim, i una altra pauta composta exclusivament per sulfametazina, roxitromicina i josamicina (representada pels *loadings* negatius). Tots els antibiòtics analitzats en aquest apartat corresponen a substàncies d'ús humà i, en alguns casos, aquests també poden aplicar-se en animals. És especialment rellevant el fet que els antibiòtics identificats en la pauta representada pels *loadings* negatius corresponen a antibiòtics emprats també en aquest darrer cas (animals).

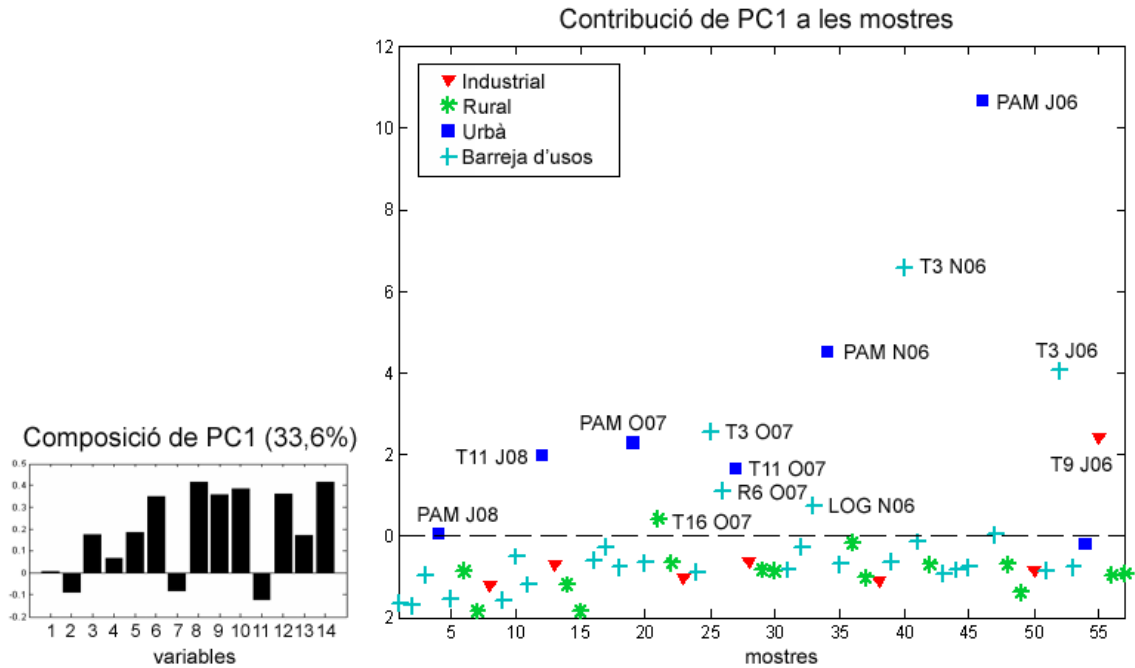


Figura 3.11. *Loadings* i *scores* de PC1, descrivint la composició i la contribució de la primera pauta de contaminació d'antibiòtics identificada a les mostres d'aigua superficial de la conca de l'Ebre durant el període 2006-08. Identificació de les variables: 1, sulfadiazina; 2, sulfametazina; 3, sulfametoxazol; 4, norfloxacina; 5, ciprofloxacina; 6, ofloxacina; 7, roxitromicina; 8, claritromicina; 9, eritromicina; 10, azitromicina; 11, josamicina; 12, espiramicina; 13, metrodinazol; 14, trimetoprim

A la representació dels *scores* de PC1 (gràfic a la dreta de la Figura 3.11), s'observa clarament la diferenciació d'aquelles mostres que es troben localitzades en zones de gran concentració de població (ús urbà), les quals es troben especialment afectades per la pauta de contaminació descrita pels *loadings* positius de PC1. En canvi, les mostres de zones amb presència d'indústria no es veuen afectades per aquesta pauta de contaminació en gairebé cap cas (a excepció de la mostra T9 a la campanya de juny 2006), i presenten una contribució força baixa de la pauta de sulfametazina, roxitromicina i josamicina. Aquestes mostres corresponents a localitzacions amb ús industrial, es troben situades per sota del valor zero de l'eix Y en el gràfic de contribució de PC1 a les mostres. Com era d'esperar i degut al possible ús d'aquests compostos en animals, aquest tipus de contaminació afectarà sobretot a mostres de zones rurals, on s'acostumen a trobar les activitats ramaderes. Per tant, es podria dir que aquest primer component principal diferencia, probablement, diferents aplicacions que tenen els antibiòtics.

3.3. Delta del Riu Ebre

El delta de l'Ebre és un territori que es troba situat al sud de Catalunya i que forma part de les comarques del Montsià i del Baix Ebre. Està format per terres d'al·luvió (sorres i llims) dipositades a la desembocadura com a conseqüència de la pròpia dinàmica d'erosió, transport i sedimentació del riu.

El delta és una zona humida, o sigui, un lloc on es troben aiguamolls, llacunes, salobrars, arenals, i altres ambients naturals caracteritzats per l'acumulació d'aigües dolces i salades. Aquest paisatge tan peculiar és un hàbitat de gran valor ecològic, que acull una important flora i fauna (cal destacar les aus aquàtiques). Per tot això, el delta ha estat considerat un espai a protegir per les diferents administracions: parc natural, zona ZEPA (zona especial de protecció per a les aus) i zona Ramsar (convenció relativa a les zones humides d'importància internacional especialment com hàbitat d'aus aquàtiques).

El delta té una forma típicament triangular, amb un extrem penetrant dins del mar uns 25 Km. El riu Ebre ocupa la part central i als extrems nord i sud apareixen barreres arenoses que li donen l'aspecte de punta de fletxa (veure Figura 3.12). Té una superfície d'uns 320 Km², 186 dels quals es troben a l'hemidelta dret (part corresponent a l'àrea d'estudi d'aquesta Tesi). Aproximadament uns 235 Km² estan dedicats a conreus, 25 corresponen als llacs i erms que els envolten, 15 més a altres erms aïllats, 30 estan ocupats per les puntes deltaïques (anomenades el Fangar i la Banyà) i uns 15 més corresponen a la superfície ocupada per les illes (Buda, Gràcia, Sant Antoni i Sapinya). La superfície deltaica és uniformement plana. Les alçades màximes (4 m) corresponen als marges naturals del riu i a les dunes. Tanmateix, la meitat de la seva superfície s'eleva només 50 cm per sobre del nivell del mar.

Erosió. La quantitat de sediments aportats pel riu cap al delta ha davallat des de 20 milions de T any⁻¹ el 1940 fins a només 3 milions a de T any⁻¹ a l'actualitat. La manca de cabal sòlid (degut sobretot a la construcció d'embassaments al llarg del curs del riu) origina dues dinàmiques degeneratives: (a) l'erosió, regressió i redistribució al front deltaic i (b) la subsidència o enfonsament de la plana deltaica.

Clima. Clima típicament mediterrani, de caràcter suau a causa de la influència litoral. Les temperatures tenen una mitjana anual de 17°C amb una reduïda oscil·lació tèrmica. Plugues variables i concentrades a la primavera i a la tardor. Humitat força alta durant tot l'any, originant temperatures de confort força inferiors a les reals i constituent, juntament amb el vent, el factor

Capítol 3

meteorològic determinant. Els vents es caracteritzen per la seva duresa i persistència. Poden arribar a ser especialment intensos a l'hivern, superant en ocasions els 100 Km h^{-1} .

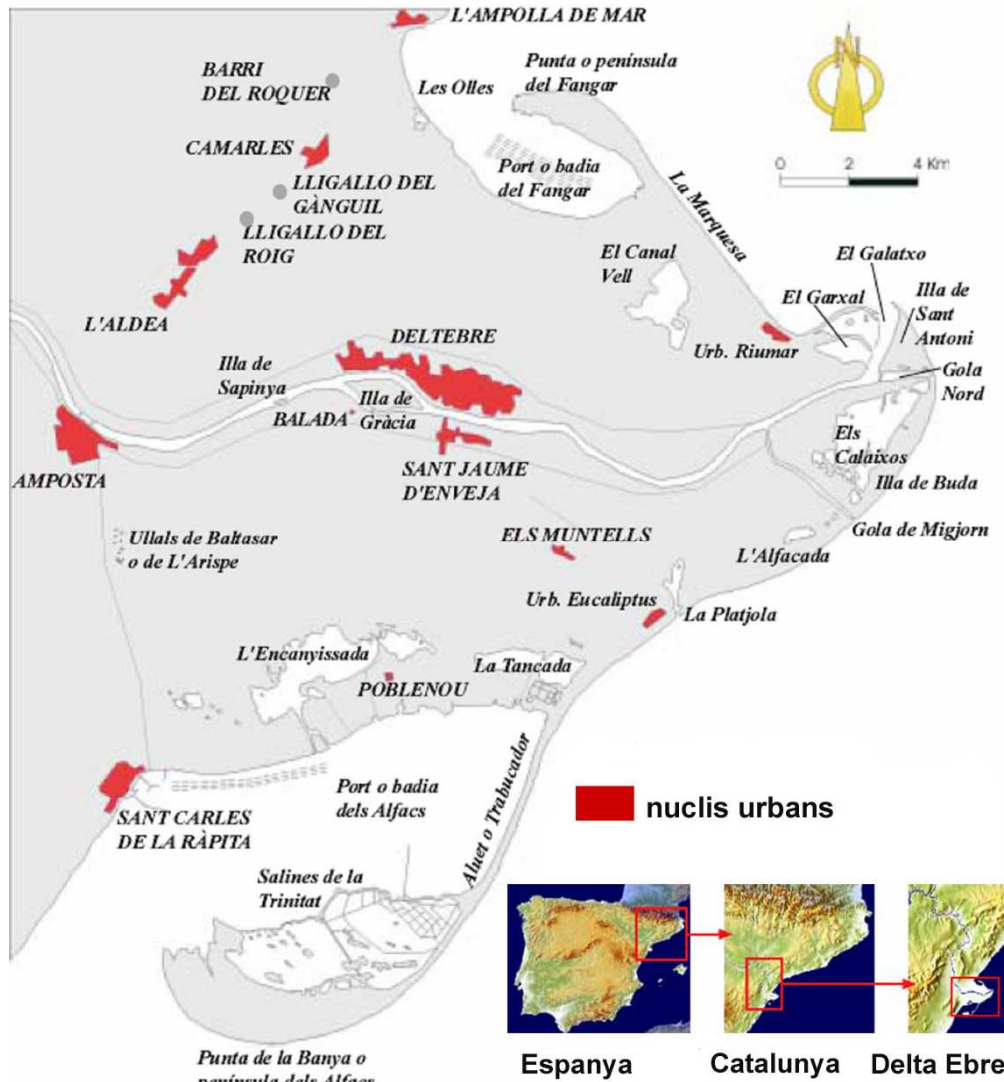


Figura 3.12. Mapa de situació del delta de l'Ebre amb els principals nuclis urbans i zones humides d'interès natural (Gencat, www.xtec.net/cda-delta)

Els ambients naturals. El riu Ebre ha canviat de llit en el seu recorregut per la plana deltaica, formant illes fluvials i sortint al mar per diferents goles o boques. Les basses o llacunes litorals estan formades a partir del tancament de barres sorrenques litorals, i reben l'aigua dolça dels arrossars i la salada del mar, per tant, varien la salinitat al llarg de l'any. Actualment, al delta hi ha 7 basses litorals: l'Encanyissada, la Tancada, la Platjola, l'Aufacada i els Calaixos de Buda (a l'hemidelta dret), i el Canal Vell i les Olles (a l'hemidelta esquerre) (veure Figura 3.12).

Una característica del delta de l'Ebre és la formació de dues penínsules arenoses a banda i banda de la plana deltaica que tanquen les dues badies. Aquestes penínsules presenten un

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

excepcional grau de conservació i constitueixen uns dels ambients que es troben internacionalment reconeguts. Les badies posseeixen un gran valor productiu i biològic, a més d'un intens aprofitament pesquer, mariscador i per als cultius marins.

Salinitat. La manca de relleu al delta de l'Ebre fa que el grau de salinitat al sòl sigui elevat. És per aquest motiu que l'arròs es conrea en règim de monocultiu, ja que la salinitat fa que l'àrea sigui inadequada per altres tipus de conreus.

Pressions ambientals. Degut a les seves característiques de medi fluctuant i complex i a la interrelació que existeix amb els ecosistemes veïns, les zones humides són ecosistemes extremadament fràgils que han estat històricament alterats per l'acció de l'home. Tot i la declaració de Parc Natural, hi ha una sèrie d'impactes ambientals que afecten en major o menor mesura el delta de l'Ebre.

Agricultura

La xarxa de reg, construïda a partir de finals del segle passat per a fer possible el conreu de l'arròs (constituïda de més de 500 Km de canals, sèquies i desguassos que solquen el delta), ha originat un canvi important en el paisatge deltaic. Actualment, un 70% de la superfície deltaica està ocupada per conreus, dels quals n'és absolutament majoritari l'arròs. Els canals d'irrigació porten aigua fins als camps d'arròs, la qual és posteriorment recollida pels canals de desguàs. Tot el cicle hidrològic actual del delta es troba controlat per l'home, mitjançant embassaments i mètodes de canalització de l'aigua. Fins l'any 1981, l'aigua que sortia dels camps era recollida per un sistema de canals de desguàs que s'ocupaven del transport de l'aigua cap a les llacunes litorals. Posteriorment, es van construir canals circulars al voltant de les llacunes per tal de recollir l'aigua i dirigir-la directament al mar [104]. Dos canals principals, un a cada banda del riu Ebre, porten l'aigua des de Xerta, població situada 25 Km riu amunt, fins al sistema de cultiu de l'arròs al delta.

La disminució d'espai natural per transformar-lo en camps de conreu, i l'arribada de l'agricultura intensiva amb l'ús massiu de productes fitosanitaris, ha repercutit de manera negativa sobre moltes espècies animals (contaminació, no nidificació de determinades espècies d'ocells, mort de peixos, etc), i vegetals (eutrofització, reducció de la diversitat, potenciació d'espècies resistents als herbicides, etc). Darrerament, l'aqüicultura, de la mateixa manera que l'agricultura, ha esdevingut també una font de contaminació de les aigües.

Urbanització

Els ambients humanitzats o artificialitzats constitueixen el paisatge predominant del delta. Només a les zones litorals hi romanen els antics ambients naturals d'abans de la colonització, protegits sota la figura de Parc Natural. Els ambients humanitzats més destacables són els pobles, les urbanitzacions, la xarxa de camins i carreteres, la xarxa de reg, els conreus d'horta i, majoritàriament, l'arrossar. En total, unes 15.000 persones viuen a l'interior de la plana deltaica de l'Ebre i es calcula que unes 5.000 més hi treballen temporalment.

3.3.1. Resultats de l'aplicació de mètodes quimiomètrics i geostatístics a l'estudi de la contaminació al delta del Riu Ebre

Una gran part dels estudis existents a la conca del riu Ebre es refereixen a l'àrea del delta, considerada una zona elevadament vulnerable a les pressions agrícoles i industrials que rep [104-106]. Aquesta zona presenta una elevada importància tant econòmica (degut al cultiu de l'arròs i a la cria de mol·luscs) com ecològica (zona important per a les aus aquàtiques).

Existeixen diversos estudis que descriuen la presència d'elevats nivells de productes fitosanitaris en els canals de drenatge dels principals països europeus dedicats al cultiu de l'arròs [107-108]. De la mateixa manera, l'article científic número 4 d'aquesta Tesi es troba enfocat a l'estudi de la contaminació deguda a l'aplicació de productes fitosanitaris al delta de l'Ebre durant la principal estació de creixement del cultiu de l'arròs (mesos de maig a agost), concretament durant l'any 2005. La presa de mostra s'ha efectuat en un total de 14 estacions distribuïdes en una zona de cultiu de l'arròs situada a l'hemidelta dret (veure Figura 3.13 i Taula 3.8). L'anàlisi experimental es troba descrita a Kuster et al. 2008 [109]. Els productes fitosanitaris analitzats es troben identificats a la Taula 3.9. A l'article científic número 4, l'anàlisi de dades s'ha efectuat mitjançant l'anàlisi de components principals (PCA), per tal d'identificar les principals fonts de contaminació de productes fitosanitaris que existeixen al delta, així com per a discernir aquella contaminació deguda a la pràctica del cultiu de l'arròs de la contaminació provinent d'altres fonts.

Des d'un punt de vista metodològic, aquest estudi permet la comparació de dos aspectes diferents que formen part del procediment utilitzat en l'anàlisi de dades: d'una banda, s'avalua l'efecte de l'escalat individual de les matrius de dades enfront de l'escalat conjunt d'aquestes (després de la seva concatenació), en aquells casos en què es treballa amb més d'una matriu de dades (en aquest cas, s'analitzen 4 matrius, una per cada mes); i de l'altra banda, es compara la utilització de dos mètodes quimiomètrics d'anàlisi de dades, ja que els resultats obtinguts de l'anàlisi de PCA (presentats a l'article científic número 4) s'han pogut comparar

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

amb els obtinguts analitzant les mateixes dades per MCR-ALS (presentats a l'article científic número 1).

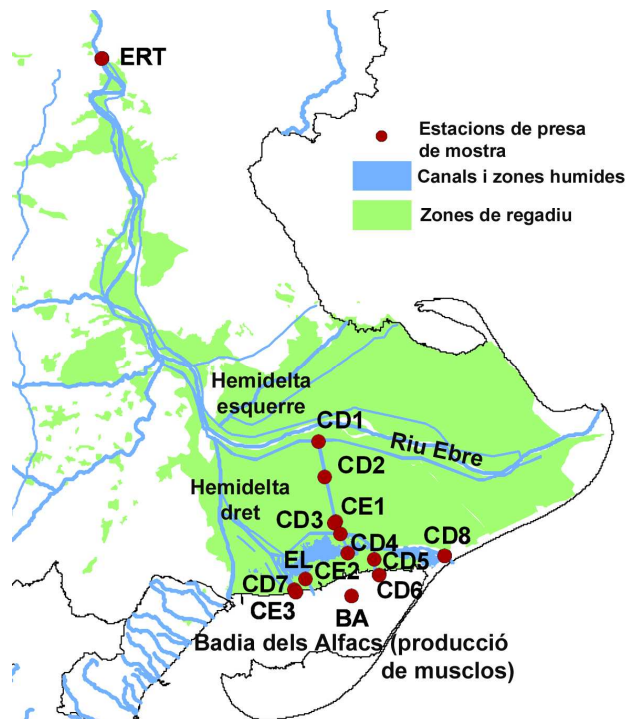


Figura 3.13. Situació de les estacions de presa de mostra en els canals d'irrigació i drenatge del delta del riu Ebre

Codi estació	Localització
ERT	Riu Ebre a Tivenys
CD1	Canal de drenatge 1
CD2	Canal de drenatge 2
CD3	Canal de drenatge 3
CD4	Canal de drenatge 4
CD5	Sèquia de l'Ala (després de les comportes)
CD6	Sèquia de l'Ala (abans de les comportes)
CD7	Sèquia de Campredó
CD8	Sèquia de Baladres
CE1	Canal d'irrigació 1
CE2	Canal d'irrigació 2
CE3	Canal d'irrigació 3
EL	Llac de l'Encanyissada
BA	Badia dels Alfacs

Taula 3.8. Identificació de les estacions de presa de mostra al delta de l'Ebre

ID	Producte fitosanitari
1	MCPA
2	Mecoprop
3	2,4-D
4	Bentazona
5	Simazina
6	Isoproturon
7	Clortoluron
8	Atrazina
9	Diuron
10	Propanil
11	Molinat
12	Alaclor
13	Metolaclor
14	Fenitrotrion
15	Diazinon

Taula 3.9. Identificació de les variables analitzades a les mostres del delta de l'Ebre

Capítol 3

A partir dels resultats obtinguts en l'anàlisi quimiomètrica, s'han identificat dues tendències generals, una espacial i l'altra temporal a les dades. Pel que fa a la distribució espacial, es distingeix una font de productes fitosanitaris procedent del riu Ebre (descrita per productes amb un ús general en l'agricultura), d'una altra font originada en els canals d'irrigació i drenatge del delta (descrita per productes específicament aplicats sobre el cultiu de l'arròs). D'altra banda, pel que fa a la distribució temporal, un comportament marcadament diferent de les pautes de contaminació ha estat detectat durant els mesos de maig i juliol, degut a diferents pràctiques agrícoles que tenen lloc durant aquests mesos sobre el cultiu de l'arròs. Mentre que el mes de maig es caracteritza per l'aplicació d'un important grup de productes fitosanitaris sobre els camps, ja que tenen lloc les primeres etapes del cultiu, durant el mes de juliol s'apliquen tractaments puntuals amb insecticides i altres tipus de productes dirigits a finalitats més específiques. A banda d'això, durant el mes de juliol, la quantitat d'aigua als canals d'irrigació acostuma a ser escassa, i l'aigua dels canals de drenatge és utilitzada per regar els camps. Aquesta aigua, però, ja es troba contaminada per productes fitosanitaris, la qual cosa repercutirà en l'augment de la concentració mesurada d'aquests productes en els canals del delta.

Pel que fa a la comparació entre el tipus d'escalat aplicat sobre les matrius de dades originals (en aquest cas autoescalat), a la Figura 3.14 es presenten els *scores* i *loadings* obtinguts pel primer component principal en el cas de: (a) l'autoescalat individual de les matrius de dades abans de la seva concatenació i formació de la matriu augmentada per columnes, i (b) la concatenació prèvia de les 4 matrius de dades per formar la matriu augmentada per columnes, seguida de l'autoescalat conjunt d'aquestes. D'aquesta comparació se'n conclou que quan les matrius són autoescalades individualment abans de la seva augmentació i anàlisi quimiomètrica, es posen principalment de manifest les diferències entre els punts de presa de mostra (diferències espacials), mentre que amb l'autoescalat conjunt es dona més pes a les diferències que existeixen entre les campanyes de presa de mostra (diferències temporals), quedant menys marcades les diferències entre localitzacions. Així, en el gràfic d'*scores* obtingut mitjançant l'autoescalat individual de les matrius (Figura 3.14a), s'identifica un tipus diferent de contribució de productes fitosanitaris en aquelles estacions que es troben fora o bé a l'inici (part alta) del sistema d'irrigació (ERT, CD1, i canals d'irrigació CE1, CE2 i CE3, veure Figura 3.13) quan aquesta és comparada amb la contribució identificada en els canals de drenatge (CD2 a CD8) i en els llacs i badies que reben l'aigua d'aquests (EL i BA). Aquesta diferenciació espacial s'observa al llarg de les 4 campanyes analitzades. Mentre que la pauta de contaminació identificada a l'inici i a l'exterior del sistema d'irrigació es troba descrita per productes fitosanitaris no específics del cultiu de l'arròs, la pauta identificada en els canals de drenatge presenta una contribució d'aquells productes específicament aplicats sobre aquest cultiu.

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Amb l'escalat conjunt de les matrius de dades (un cop ja s'han concatenat per formar la matriu augmentada per columnes) es continua observant aquesta tendència espacial, però de manera menys marcada. No obstant, en aquest cas, es detecten millor les diferències entre les campanyes realitzades en els diferents mesos. Així, la contribució de productes fitosanitaris que es presenta en els canals del delta durant els mesos de maig i juny, és força diferent de la contribució identificada durant juliol i agost (veure Figura 3.14b), indicant una diferent utilització d'aquests productes, segurament en funció dels requeriments del cultiu en cadascuna de les seves etapes de creixement.

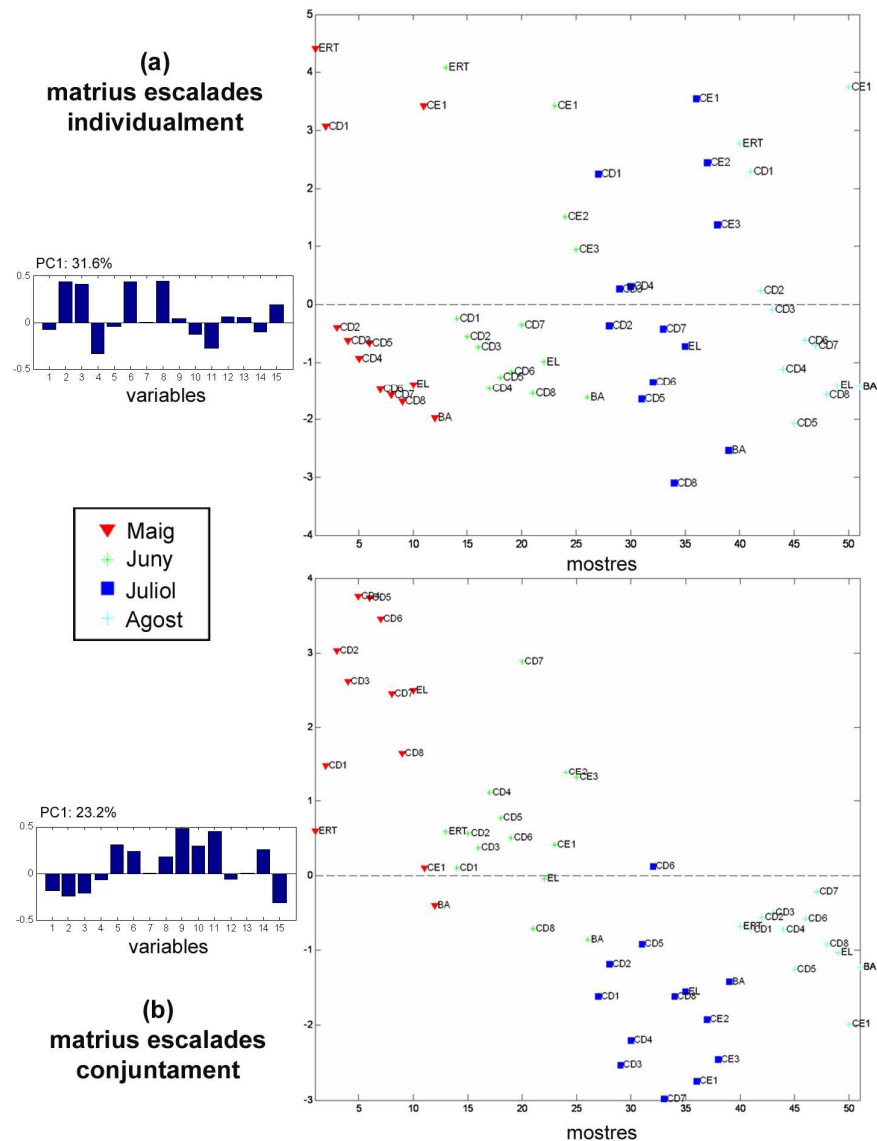


Figura 3.14. Loadings (gràfics de l'esquerra) i scores (gràfics de la dreta) identificats pel primer component principal (PC) mitjançant l'aplicació de PCA. (a) escalat aplicat a cada matriu individualment. (b) concatenació per columnes i posterior escalat de les 4 matrius conjuntament. Identificació de les variables a la Taula 3.9

Capítol 3

Aquest estudi ha permès realitzar també una comparació entre els resultats obtinguts mitjançant l'aplicació dels mètodes quimiomètrics PCA i MCR-ALS sobre les dades del delta. D'aquesta comparació se'n dedueix que els resultats obtinguts per PCA no són tan fàcilment interpretables com els obtinguts mitjançant MCR-ALS. A partir de l'anàlisi amb MCR-ALS, s'identifiquen tres pautes diferents de contaminació de productes fitosanitaris, la composició de les quals es mostra a la part esquerra de la Figura 3.15. Una d'aquestes pautes prové del flux principal del riu Ebre, i es troba principalment descrita per productes fitosanitaris d'ús força generalitzat i no específics de l'agricultura de l'arròs; una altra pauta és deguda al cultiu de l'arròs al delta, amb la contribució de productes fitosanitaris específicament aplicats sobre els camps d'arròs (en aquest cas, descrita majoritàriament pel grup dels herbicides i el diazinon); i finalment, una altra pauta constituïda per una barreja de contaminació considerada de fons i de contaminació originada a causa de l'agricultura de l'arròs (amb la contribució de productes fitosanitaris que no apareixien a la pauta anterior, descrita pels herbicides i el diazinon).

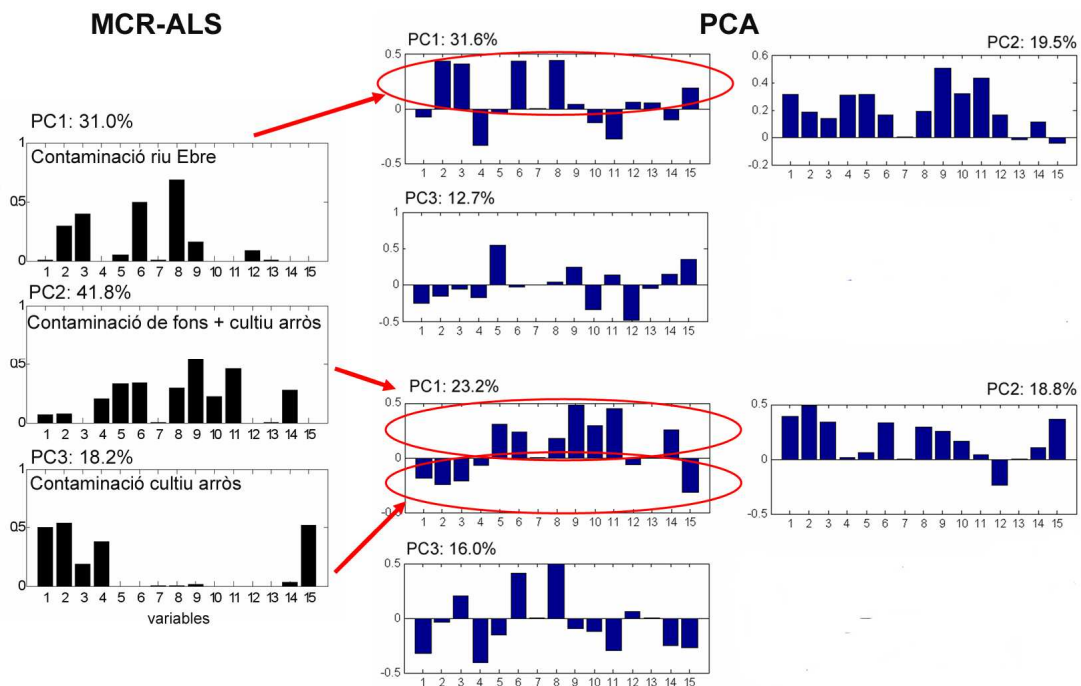


Figura 3.15. Comparació de la composició de les principals pautes de contaminació de productes fitosanitaris identificades als canals del delta de l'Ebre mitjançant l'aplicació de PCA i MCR-ALS. Identificació de les variables a la Taula 3.9

Les tres pautes de contaminació identificades mitjançant MCR-ALS poden ser també deduïdes a partir dels resultats obtinguts per PCA (veure gràfics a la dreta de la Figura 3.15). En aquest cas les pautes apareixen representades de diferent manera en els perfils de *loadings* obtinguts, fent més difícil la seva interpretació directa en el cas dels resultats PCA comparats amb els resultats MCR-ALS. Això és degut al contrast que existeix entre l'efecte de les restriccions

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

d'ortogonalitat imposades en l'anàlisi de PCA (veure apartat 2.1.2.4), en comparació amb les restriccions de no negativitat emprades en l'anàlisi MCR-ALS (on no s'aplica la restricció d'ortogonalitat).

El component que descriu una pauta de contaminació procedent del riu Ebre (externa a l'àrea del delta), descrita per productes fitosanitaris àmpliament utilitzats en pràctiques agrícoles generals, és identificat sense massa problema mitjançant ambdós mètodes quimiomètrics. No obstant, les altres dues pautes de contaminació són més fàcilment identificades per MCR-ALS que per PCA, gràcies a la restricció de no negativitat imposada en MCR-ALS. Això s'explica pel fet que les diferents pautes de contaminació originades en el delta degut a les pràctiques agrícoles relacionades amb el cultiu de l'arròs, es troben barrejades i altament superposades (no són ortogonals) i, a conseqüència d'això, aquestes no poden ser resoltes de manera independent en els dos perfils corresponents identificats per PCA (veure Figura 3.15).

Article científic 4

Article 4: Use of chemometric and geostatistical methods to evaluate pesticide pollution in the irrigation and drainage channels of the Ebro River delta during the rice-growing season

Marta Terrado, Marina Kuster, Demetrio Raldúa, Miren Lopez de Alda, Damià Barceló
and Romà Tauler

Analytical and Bioanalytical Chemistry 387 (2007) 1479-1488

3.4. Conca hidrogràfica del Riu Llobregat

La conca hidrogràfica del riu Llobregat es troba en la seva totalitat dins el territori de Catalunya, al nord-oest de la Península Ibèrica. Limita al nord amb els Pirineus, a l'est amb les conques del Ter i el Besòs, a l'oest amb la del Segre i al sud amb el mar Mediterrani. Els seus 5.000 Km² d'extensió aproximada es reparteixen, total o parcialment, en diferents comarques: el Berguedà, el Bages, el Solsonès, Osona, l'Anoia, l'Alt Penedès, la Segarra, el Vallès occidental i el Baix Llobregat entre d'altres.

Hidrologia. El riu té una llargada d'uns 160 Km, des de les anomenades Fonts del Llobregat (on hi ha un dels brolladors més importants del Principat a Castellar de n'Hug, a 1.295 m d'altitud) fins a la seva desembocadura al mar Mediterrani, al Prat de Llobregat. L'estructura fluvial de la conca presenta una jerarquitització en funció del cabal de cadascun dels seus membres. Així, existeixen lleres que tan sols transporten aigua de manera esporàdica, i també rieres, les quals tenen un clar règim pluvial. En un ordre superior es troben les lleres amb una entitat fluvial pròpia, com són la del Llobregat, el Cardener, l'Anoia, etc., i algunes rieres com la de Rubí, la Gavarresa, i altres de menor importància (veure Figura 3.16).

El flux mitjà a la conca és d'uns 700 Hm³ any⁻¹. Dins d'aquesta s'hi troben 4 embassaments: La Baells, la Llosa del Cavall, Sant Ponç i Sant Martí de Tous. Els rius Cardener i Anoia són els principals afluents del Llobregat (per la dreta).

Mereix especial atenció la planta d'Aigües de Barcelona al marge esquerre del Llobregat a Sant Joan Despí, que capta aigües tant superficials com subterrànies per a l'abastament de Barcelona i els seus voltants. El Prat de Llobregat es troba pròpiament dins del delta del Llobregat, el qual té forma triangular i avarca uns 90 Km².

Clima. El clima és mediterrani i es caracteritza per períodes secs a l'estiu. Les temperatures mitjanes anuals oscil·len entre els 10°C i els 17°C. Tanmateix, s'observa que la conca en conjunt és més freda cap al nord i l'interior, mentre que la part més càlida es localitza a la costa, degut a la influència del mar Mediterrani. L'estació plujosa es troba a la primavera (maig) i a la tardor (octubre-novembre). La precipitació anual està entre 400 i 600 mm [110].

Salinitat

En el seu pas pels municipis de Súria, Cardona i Sallent, el riu Cardener (afluent del Llobregat per la dreta) passa per zones de mines de potassa, les quals darrerament estan patint un esfondrament per dissolució de la sal a causa de la infiltració de les aigües fluvials. En la seva

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

confluència amb el riu Llobregat, les sals continuen essent transportades aigües avall, originant uns elevats nivells de salinitat a la part baixa del riu.



Figura 3.16. Situació de la conca del riu Llobregat i els seus embassaments

Pressions ambientals. Apart dels problemes relacionats amb la mineria de la sal, la conca del Llobregat presenta altres tipus de problemàtiques com ara la contaminació urbana i industrial, l'existència de centrals hidroelèctriques, la sobreexplotació i contaminació d'aigües subterrànies i l'elevada extracció d'aigua.

Agricultura

En el curs mitjà del riu, l'agricultura hi té una presència força significativa, principalment pel que fa al cultiu de cereals com el blat, la civada i els alfals (veure Figura 3.17). A la seva zona deltaica s'hi troben també diversos camps de conreu que disposen de dos canals principals: el canal de l'esquerra o de la Infanta i el canal de la dreta. En aquesta zona s'hi troben

majoritàriament cultius d'horta. L'agricultura té efectes pel que fa a l'explotació dels recursos hídrics així com en la contaminació de les aigües deguda a l'aplicació de productes químics.

Indústria

El riu Llobregat ha estat des de fa segles un dels rius més aprofitats de Catalunya. Des de les èpoques d'esplendor de la indústria tèxtil, era normal contemplar la llera del riu gairebé seca, mentre que el seu cabal discorria per canals laterals que nodrien gran quantitat de salts hidroelèctrics, amb la finalitat de produir l'energia necessària per al funcionament de les fàbriques situades a ambdós marges del riu, cada fàbrica amb la seva colònia.

Les aigües del riu Llobregat van patir una contaminació molt important durant la segona meitat del segle XX per part de les indústries i residus urbans situats al llarg del seu curs. Avui en dia, molts d'aquests problemes han estat solucionats, però encara queden alguns punts negres com són, per exemple, els polígons industrials de Terrassa i Rubí, els quals aboquen a la Riera de Rubí (riera amb importants problemes de contaminació). A més, una important indústria química es troba situada a Martorell. En el seu curs baix, el riu Llobregat passa per una de les àrees més poblades de la regió mediterrània, de manera que les seves aigües reben entrades procedents de la indústria i dels assentaments urbans (veure Figura 3.17). En aquesta zona, la indústria del paper hi té un paper preponderant gràcies a les possibilitats que ofereix el riu.

Urbanització

La gran importància del riu Llobregat en l'actualitat es déu a què és la font d'aigua potable de poblacions com Manresa, l'Hospitalet de Llobregat o bona part de la ciutat de Barcelona. La conca alberga una població de més de 4,5 milions d'habitants, la qual cosa genera una elevada demanda d'aigua per a usos domèstics. Al llarg de la conca, s'hi troben presents diverses depuradores d'aigües residuals urbanes.

Pel que fa al delta, aquest ha sofert una gran transformació paisatgística en favor de les necessitats de la població. La demanda d'infraestructures i serveis ha reduït la zona deltaica, on s'hi troben, a més de productives zones agrícoles, grans indústries, el port, l'aeroport, zones humides de protecció especial i grans vies de comunicació.

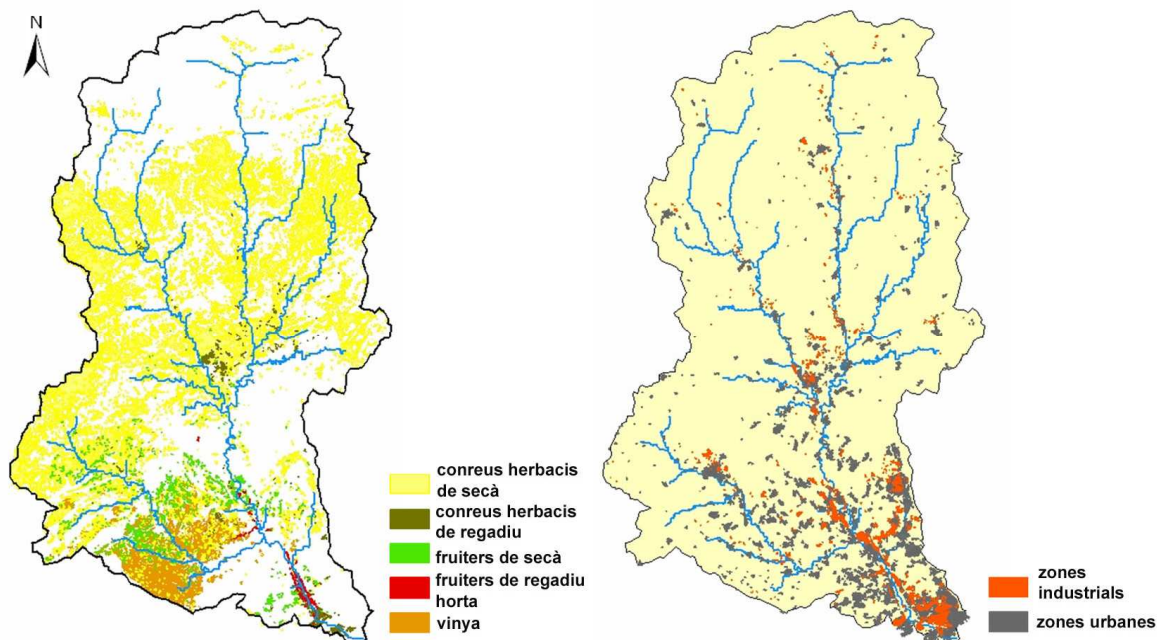


Figura 3.17. Distribució dels diferents usos agrícoles, industrials i urbans sobre el territori de la conca del riu Llobregat

3.4.1. Resultats de l'aplicació de mètodes quimiomètrics i deterministes a l'estudi de la contaminació a la conca del riu Llobregat

La contaminació a la conca hidrogràfica del riu Llobregat ha estat objecte de diversos estudis [111-113] pel fet de tractar-se d'una àrea molt poblada i pel fet que el riu Llobregat abasteix d'aigua a una part important de la ciutat de Barcelona i dels seus voltants.

A l'article científic número 5, es presenta una anàlisi de la contaminació de tipus orgànic que afecta les aigües superficials del riu Llobregat i els seus afluents durant els anys 2003-2006. El mètode quimiomètric aplicat en aquest cas ha estat MCR-ALS. Posteriorment a la identificació de les fonts de contaminació, s'ha realitzat una modelització de tipus determinista de la dinàmica fluvial i de l'impacte que determinades pràctiques agrícoles sobre el territori de la conca tenen en la qualitat de l'aigua superficial.

Cinc pautes de contaminació principals han estat identificades a la conca del Llobregat mitjançant l'anàlisi quimiomètrica, de les quals dues corresponen a pautes de contaminació d'origen agrícola, una descrita pel grup dels endosulfans i l'altra per la contribució de dos productes fitosanitaris: la terbutrina i el clorpirifòs. Pel que fa a la contaminació d'endosulfans, aquesta només es detecta en mostres individuals (màxima contribució a la Riera de Rubí,

Capítol 3

considerada com un dels “punts negres” de la conca del Llobregat), i en general, força poc distribuïda sobre el territori de la conca. D'altra banda, la pauta de contaminació descrita per la contribució de clorpirifòs i terbutrina, es troba present des de la zona central del riu fins a la seva desembocadura. Aquests dos productes seran escollits en la simulació realitzada mitjançant models deterministes (més avall), ja que es tracta de la única de les pautes identificades a la conca que presenta un augment dels seus nivells durant les darreres campanyes analitzades. Una tercera pauta de contaminació té una interpretació més difícil degut a què es troba descrita per contaminants d'ús agrícola barrejats amb altres compostos corresponents a usos diversos (lindà, hexaclorociclohexà, atrazina, diazinon i alquilfenols). S'identifica una quarta pauta de contaminació descrita gairebé exclusivament per alquilfenols (substàncies d'origen tant urbà com industrial), i finalment, es detecta una darrera pauta de contaminació caracteritzada pràcticament de manera exclusiva per la contribució d'hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), probablement amb un origen industrial.

El fet d'imposar la restricció de trilinearitat durant l'etapa d'optimització del model mitjançant el procediment MCR-ALS, ha permès obtenir una simplificació en la interpretació dels resultats. Mitjançant la restricció de trilinearitat, no només la composició de les pautes de contaminació identificades es manté constant durant els diferents anys analitzats, sinó que la seva distribució a les mostres (en el territori) també es manté constant en les diferents campanyes, amb només variacions d'escala.

Tot i que la contaminació d'origen agrícola no és el problema més important que afecta a les aigües superficials de la conca del riu Llobregat (les pautes de contaminació industrials i urbanes es troben encara més àmpliament distribuïdes), la contaminació descrita pels compostos terbutrina i clorpirifòs ha estat escollida en aquest estudi per a la seva posterior modelització, degut a què existeix una major quantitat d'informació disponible (la informació sobre pràctiques agrícoles és, en general, més fàcil d'obtenir que aquella relacionada amb altres tipus d'activitats, com podrien ser les industrials). A més, el fet que els nivells d'aquesta pauta de contaminació hagin augmentat durant el darrer any estudiat, també fa que existeixi un major interès en la seva investigació.

Com ja s'ha descrit en l'apartat 2.2 d'aquesta Tesi, la modelització determinista s'ha dut a terme mitjançant la utilització del sistema GIBSI.

Dins de GIBSI, la informació s'ha estructurat en diferents repertoris:

- Repertori SIG: emmagatzema la informació gràfica. Totes les capes que es creen dins aquest repertori amb el SIG GRASSLAND hauran de tenir la mateixa resolució. La resolució adoptada en aquest estudi ha estat 200 x 200 m

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

- Repertori BD: emmagatzema les bases de dades amb tots els paràmetres necessaris per a la utilització dels submodels
- Repertori model: emmagatzema els diferents submodels que conformen el sistema GIBSI. Dins de cada subdirectori s'hi guarden els resultats de la simulació de cada submodel

Com ja s'ha descrit en l'apartat 2.2.3, el sistema GIBSI proposa una aproximació basada en la comparació d'escenaris. A partir d'un escenari de referència (estat actual de la conca), s'introdueix una modificació d'una pràctica determinada que permet construir un nou escenari i comparar-lo amb el de referència per tal d'avaluar l'impacte d'aquesta nova pràctica. En aquesta Tesi, però, el sistema s'ha utilitzat amb una finalitat diferent. Partint de l'estimació d'unes determinades pràctiques agrícoles, s'ha estimat un possible estat de referència de la conca del riu Llobregat. En aquest estat de referència es simula la distribució de productes fitosanitaris dins de la xarxa fluvial. Posteriorment a la seva simulació, aquesta distribució pot ser validada a partir de les mesures de qualitat efectuades per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) corresponents al període d'estudi. La introducció de noves pràctiques seria un apartat que tindria lloc posteriorment al calibratge i validació del model per la conca estudiada. No obstant, aquesta etapa, que hauria de ser posterior, no s'inclou en aquesta Tesi.

PHYSITEL (veure apartat 2.2.1) ha estat el model utilitzat per deduir l'estructura física de la conca hidrogràfica del riu Llobregat. Tot i que la informació d'entrada s'obtingui a partir de fonts diferents, cal que les capes d'informació gràfica tinguin el format matricial ascii per tal de ser integrades dins el model (veure Figura 3.18).

- *matriu d'elevacions*: obtinguda de la pàgina web de l'Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC) (www.icc.es) en format ràster (veure Figura 3.19a).
- *xarxa hidrogràfica vectorial*: facilitada per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) (www.gencat.net/aca) (veure Figura 3.19b).
- *matriu d'ocupació del sòl*: obtinguda de la pàgina web de la Generalitat de Catalunya (www.gencat.net), corresponent als usos del sòl per l'any 2002 (22 categories d'ocupació del sòl), en format ràster (veure Figura 3.19c).
- *matriu de tipus de sòl (textures)*: en el moment de l'estudi no existia una matriu de textures de sòl per l'àrea de la conca del riu Llobregat. En el present treball, s'ha utilitzat un mapa de sòls de Catalunya i les Illes Balears de l'any 1962 de l'ICC, disponible en format pdf, el qual ha estat digitalitzat dins d'un entorn SIG. Malgrat no tractar-se d'un mapa recent, no es considera que la tipologia de sòl sigui una

Capítol 3

característica que hagi sofert grans canvis des de l'any 1962 fins al període d'estudi (veure Figura 3.19d).



```
textura_asci200.asc - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
ncols          404
nrows          618
xllcorner      360642,54353536
yllcorner      4566862,5687967
cellsize       200
nclasses      17
1 "calcàreo-llimós" 125 0 0
2 "margues" 125 125 0
3 "margo-arenós" 125 125 125
4 "areno-llimós" 0 125 125
5 "llims" 0 0 125
6 "areno-pedregós-calcarí" 0 125 0
7 "areno-llimós-pedregós" 125 0 125
8 "areno-llimós (sòls al·luvials)" 255 0 0
9 "pedregós-forestal" 255 0 255
10 "arenós" 255 255 0
11 "URBA" 0 0 255
12 "graves" 0 255 0
13 "argiles" 0 255 255
14 "margocalcàries" 100 125 255
15 "sorrenc-llimós-argilós" 100 255 100
16 "l·limo-argilós" 100 100 0
17 "dipòsits col·luvials" 255 0 100
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 0 0 0
```

nombre de files i columnes

posició X i Y

mida de la cel·la

nombre de categories diferents

identificació de la categoria i colors RGB

valors de les cel·les

Figura 3.18. Exemple de fitxer de tipus de sòl a la conca del riu Llobregat en format ascii

Capítol 3

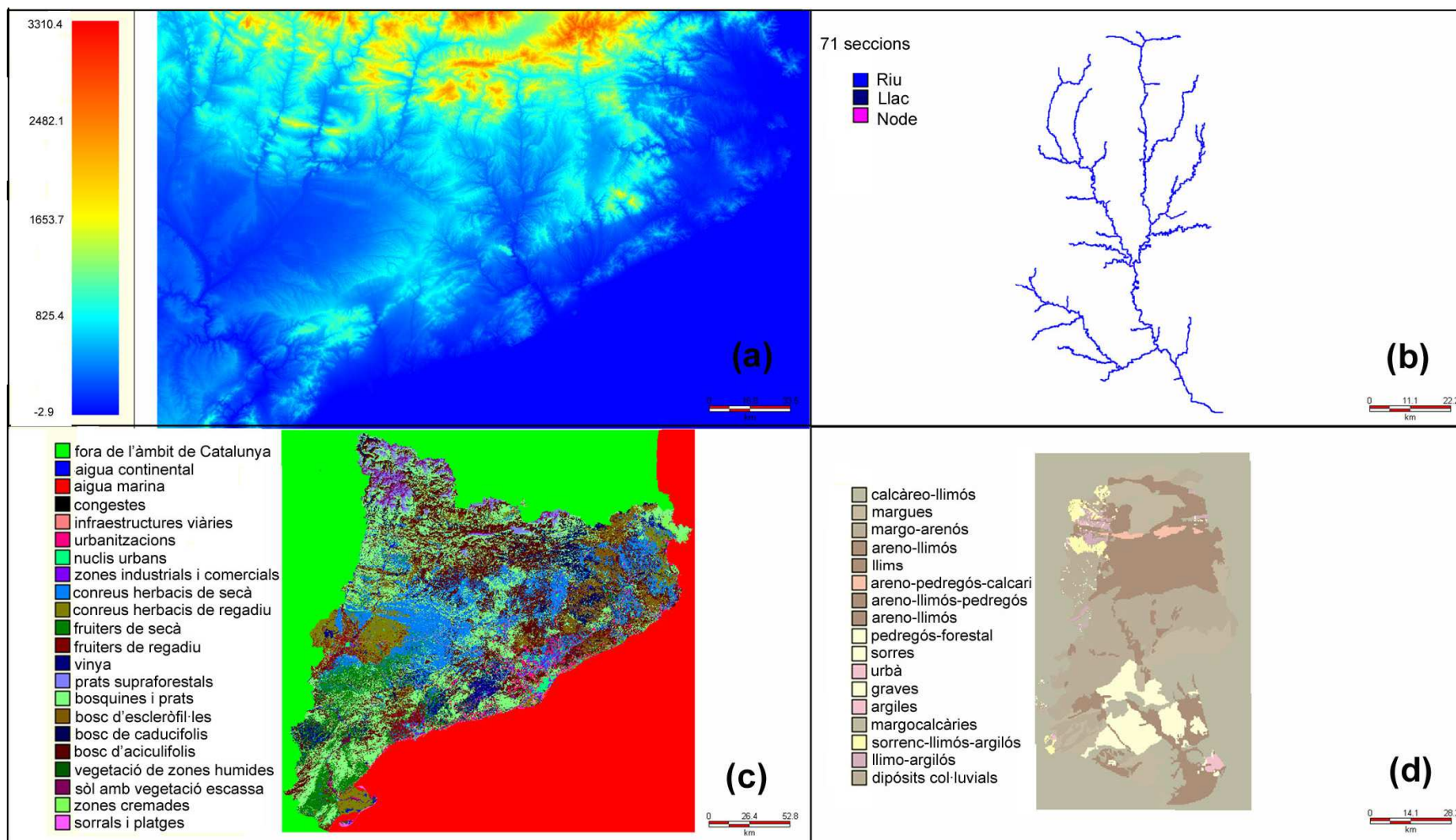


Figura 3.19. Informació d'entrada per al model PHYSITEL. (a) matriu d'elevacions, (b) xarxa hidrogràfica, (c) matriu d'ocupació del sòl i (d) matriu de tipus de sòl

Aplicació del model hidrològic HYDROTEL

HYDROTEL (veure apartat 2.2.2) ha estat el model utilitzat per la modelització hidrològica de la conca hidrogràfica. A més, aquest model constitueix el primer mòdul del sistema GIBSI. En aquest cas, la informació d'entrada per al model ha estat:

- *fitxers importats des de PHYSITEL*: altituds, xarxa hidrogràfica, ocupació del sòl (tindrà influència en la distribució espacial de l'aigua) i tipus de sòl (tindrà influència en les propietats hidràuliques del sòl). A més, també s'exporten fitxers generats dins de PHYSITEL a partir de les capes ja citades, els quals corresponen a: pendents, elevacions, UHRHs (veure Figura 3.20) i seccions de riu.

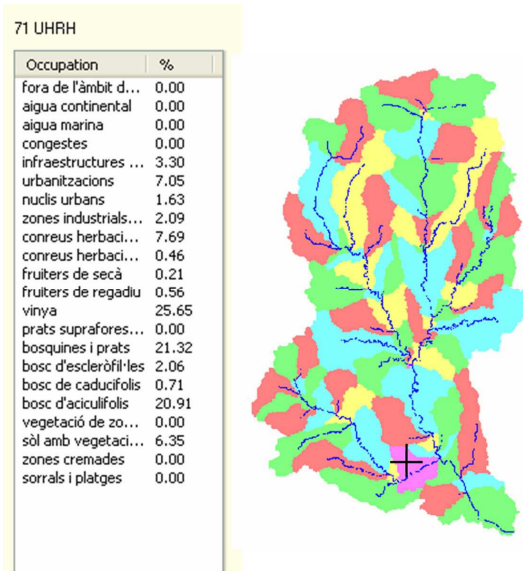


Figura 3.20. Representació de les UHRHs calculades dins de PHYSITEL. A l'esquerra, percentatge de cadascuna de les ocupacions del sòl dins de l'UHRH seleccionada (marcada amb una creu)

- *estacions meteorològiques i hidromètriques* (dades diàries per al període que s'estén des de l'1 de gener del 2006 fins al 31 de desembre del 2006). Les dades de les estacions meteorològiques han estat proporcionades pel Servei Meteorològic de Catalunya (www.meteocat.com) i consten de mesures de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), precipitació (mm, unitat equivalent a L m^{-2}), velocitat del vent (m s^{-1}), direcció del vent (graus), humitat relativa (%), radiació solar global (W m^{-2}), pressió atmosfèrica (hPa) i gruix de neu al sòl (cm). Les estacions meteorològiques es troben identificades a la Taula 3.10 i la seva localització geogràfica es mostra a la Figura 3.21.

Les dades de les estacions hidromètriques han estat facilitades per l'Agència Catalana de l'Aigua i consten de mesures de cabal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). Aquestes es troben identificades a la Taula 3.11 i la seva localització geogràfica es mostra a la Figura 3.21.

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Comarca	Codi estació	Estació	X UTM	Y UTM	Altitud (m)
Alt Penedès	DI	Font-Rubí	385148	4587906	409
	W4	La Granada	393784	4580388	238
Anoia	CE	Els Hostalets de Pierola	400630	4598640	312
	H1	Òdena	387816	4604811	330
Bages	CL	Sant Salvador de Guardiola	397475	4614540	349
	U4	Castellnou de Bages	404360	4631845	500
Baix Llobregat	UG	Viladecans	419600	4572540	13
Barcelonès	D5	Barcelona-Observatori Fabra	426880	4585800	411
	WU*	Badalona-Museu	437559	4589619	20
Berguedà	CR	La Quar	414240	4659470	860
	UI	Gisclareny	398002	4680119	1397
Osona	CC	Orís	434650	4658505	630
	CI	Muntanyola	431890	4636775	809
	V3	Gurb	436505	4644965	517
Solsonès	CA	Clariana de Cardener	382830	4645815	693
	VP	Pinós	377232	4628439	650
Vallès Occidental	VT	Cerdanyola del Vallès	427248	4593065	97
	VV	Sant Llorenç Savall	419078	4615060	528
Vallès Oriental	WE	Vilanova del Vallès	440592	4600321	140
	X9	Caldes de Montbui	430796	4607305	176

Taula 3.10. Identificació, localització i altitud de les estacions meteorològiques utilitzades en el model HYDROTEL per a la simulació de la dinàmica fluvial a la conca del riu Llobregat

* dades disponibles des del 22/09/2005

Comarca	Codi estació	Estació	X UTM	Y UTM	Altitud (m)
Alt Penedès	SantQui	Sant Quintí de Mediona	388524	4590744	336
	SantSad	Sant Sadurn d'Anoia	398479	4588784	174
Anoia	Jorba__	Jorba	379000	4606400	377
Bages	Balsare	Balsareny	407200	4635000	318
	Cardona ¹	Cardona (túnel)	391941	4641805	413
	Castbel	Castellbell i el Vilar	404894	4610623	152
	Sallent ²	Sallent	409978	4626882	273
	Suria__	Súria	397249	4629039	340
Baix Llobregat	Abreira_	Abreira	410000	4595200	69
	Papiol_	El Papiol (riera de Rubí i canals de derivació Rubí i Anoia)	416200	4589200	42
	Martore ³	Martorell (Llobregat)	412237	4591513	102
	SantJoa	Sant Joan Despí	420340	4578442	13
Berguedà	Castell	Castellar de n'Hug (Clot del Moro)	415755	4679330	953
	Guardio	Guardiola de Berguedà (Llobregat)	406808	4674500	778
Solsonès	ComaPed ⁴	La Coma i la Pedra	382120	4671930	1278
	Naves_ ⁵	Navès (Aigua d'Ora)	388502	4651642	558
Vallès	Terrass	Terrassa (les Arenes)	419506	4598563	198

Occidental

Taula 3.11. Identificació, localització i altitud de les estacions hidromètriques utilitzades en el model HYDROTEL per a la simulació de la dinàmica fluvial a la conca del riu Llobregat

- ¹ dades disponibles des del 01/01/2004
- ² dades disponibles fins al 28/08/2006
- ³ dades disponibles fins al 18/02/2006
- ⁴ dades disponibles des del 13/06/2003 fins al 29/09/2004
- ⁵ dades disponibles des del 18/06/2003 fins al 29/09/2004

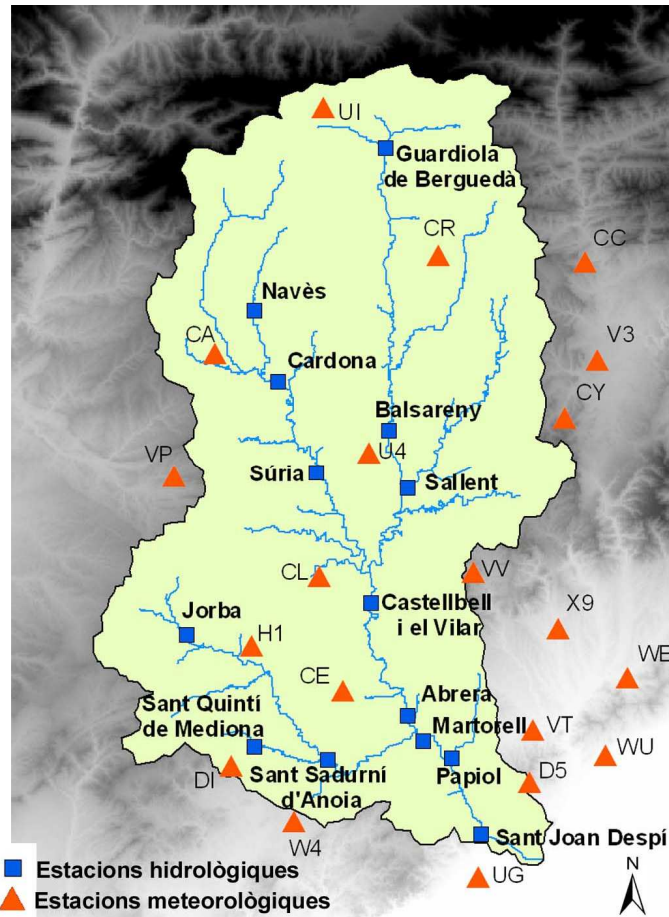


Figura 3.21. Localització de les estacions hidrològiques i meteorològiques sobre el territori de la conca hidrogràfica del riu Llobregat

- *índexs foliars*: per cadascuna de les categories d'ocupació del sòl i per cada interval de temps es dóna un valor aproximat de l'índex foliar [114], entès com els m² de fulla/ m² de sòl. Pel que fa a l'interval de temps, a l'arxiu només s'indica el dia en què alguna de les alçades d'alguna de les categories canvia (veure Figura 3.22).
- *profunditat de les arrels*: de la mateixa manera que amb l'índex foliar, s'estableix un valor de profunditat de les arrels (m) per cada categoria d'ocupació del sòl i interval

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

de temps. L'arxiu generat presenta la mateixa estructura que en el cas de l'índex foliar.

22 11 (nombre de categories d'ocupació del sòl i nombre de dies en què es dona el valor de l'índex foliar)																					
Índex foliars																					
	fora_de_l'àmbit_de_catalunya	aigua_continental	aigua_marina	congestes	infraestructures_viàries	urbanitzacions_nuclis_urbans	zones_industrials_i_comercials	conreus_herbacis_de_secà	conreus_herbacis_de_regadiu	fruiters_de_secà	fruiters_de_regadiu	vinya	prats_supraforestals	bosquines_i_prats	bosc_d'escleròfil.les	bosc_de_caducifolis	bosc_d'aciculifolis	vegetació_de_zones_humides	sòl_amb_vegetació_escassa_o_nul.la	zones_cremades	sorrals_i_platges
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
121	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
152	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
166	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
196	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
230	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
256	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
260	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
266	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
335	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 3.22. Exemple de fitxer d'índexs foliars utilitzats en la simulació hidrològica a la conca del riu Llobregat

Una vegada es disposa de totes les dades necessàries per a l'execució del model HYDROTEL, ja es pot passar al calibratge del model, el qual consisteix en ajustar els diferents paràmetres (en total, més de 30) de cada un dels submodels. L'exercici de calibratge consisteix a comparar els cabals simulats i observats per una seqüència meteorològica donada, i ajustar els paràmetres del model HYDROTEL per tal de reproduir els cabals observats.

Primerament, s'ha efectuat una simulació inicial en la qual només s'han utilitzat dades del primer any, el 2003 (idealment, caldria utilitzar les del 2002, any previ a la simulació que es vol dur a terme, però en aquest cas la informació per a l'any 2002 no ha estat recopilada). Mitjançant aquesta simulació inicial, es guarden les variables d'estat del model, que descriuen l'estat de la conca en termes de quantitat d'aigua per un moment determinat, de manera que permeten que la nova simulació sigui iniciada a partir d'uns estocs d'aigua diferents de zero.

En el cas presentat a l'article científic número 5 d'aquesta Tesi, el calibratge del model hidrològic s'ha realitzat en dues etapes diferents:

- (1) Calibratge de tota la conca en conjunt (posant especial èmfasi en l'estació hidromètrica d'Abdera)
- (2) Calibratge a nivell de subconques (dividint la conca en 6 grups d'UHRHs, veure Figura 3.23), la qual cosa aporta una major flexibilitat al procés. Aquesta segona etapa parteix dels valors de calibratge fixats en la primera etapa.

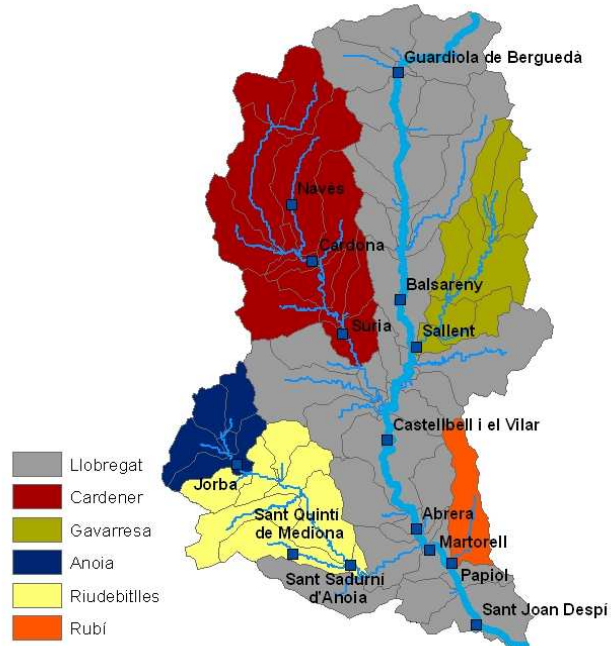


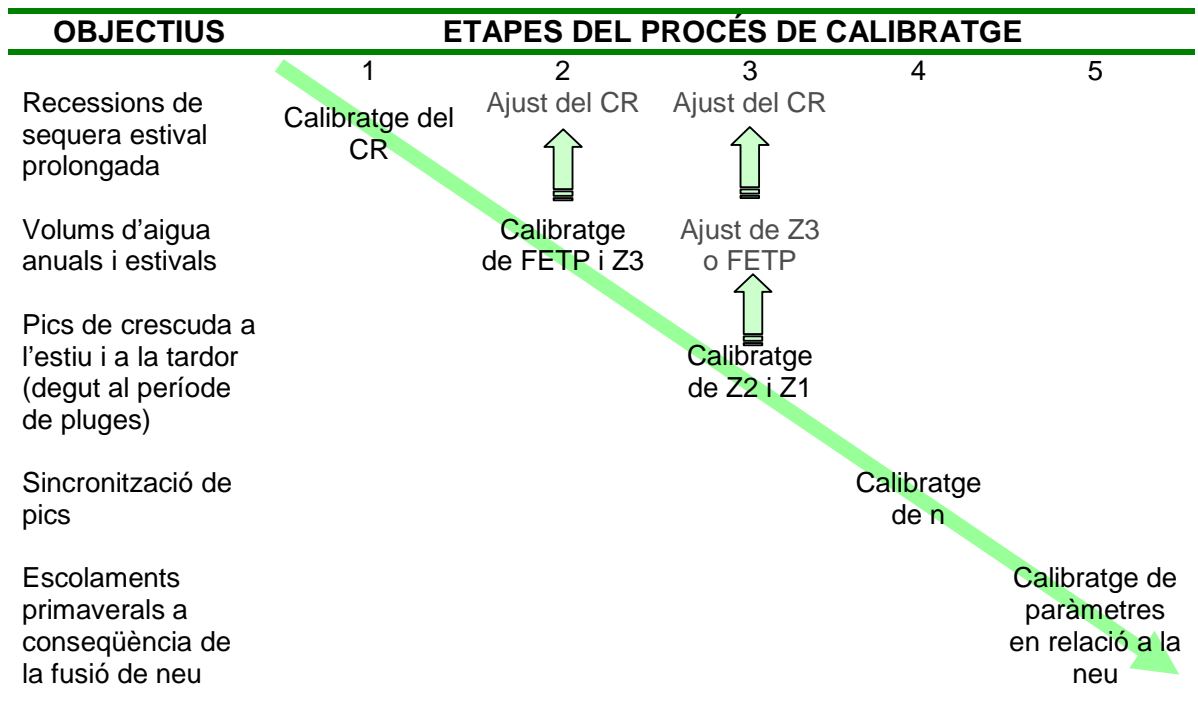
Figura 3.23. Divisió de la conca del riu Llobregat en 6 subconques (grups d'UHRHs) per al procediment de calibratge HYDROTEL

Per al procés de calibratge s'ha seguit l'estratègia de Turcotte et al., 2003 [115], en la qual els objectius de calibratge es divideixen en 2 grups:

- (i) aquells relacionats amb les respostes del model a escales de temps característiques dels processos modelitzats (per exemple, aplicació de productes fitosanitaris),
- (ii) aquells relacionats amb períodes de l'any en els que dominen processos específics (per exemple, l'època de pluges).

És possible que determinats paràmetres afectin a més d'un objectiu mentre que altres presentin un impacte força més limitat. Per aquest motiu, és lògic realitzar, en primer lloc, un calibratge d'aquells paràmetres que tinguin afectació sobre un major nombre d'objectius, deixant pel final aquells paràmetres amb un menor impacte. Aquesta estratègia assumeix que els primers ajustaments no es veuran alterats per aquests darrers, i si se'n veuen, aquesta afectació no serà important. D'aquesta manera, es començarà per la modificació de paràmetres que afectin objectius caracteritzats per escales de temps llargues i s'acabarà amb la d'aquells afectant escales de temps més curtes (veure Taula 3.12).

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques



Taula 3.12. Etapes del procés de calibratge proposades per Turcotte et al. 2003

1. Les recessions experimentades a causa d'una sequera estival prolongada tenen un efecte sobre els balanços d'aigua a gran escala, els quals es troben controlats majoritàriament pel procés d'evapotranspiració (ETP). Les recessions estivals es troben majoritàriament controlades per aquells fluxos d'aigua que abandonen la segona i tercera capa de sòl, essent aquesta darrera capa la que acostuma a tenir una major importància. Com ja s'ha descrit en l'apartat 2.2.2, el flux que surt de la tercera capa dependrà del gruix d'aquesta capa, del seu contingut d'aigua i del coeficient de recessió (CR). D'aquesta manera, el període de recessió estival pot ser calibrat mitjançant l'ajust d'aquest darrer paràmetre, excepte en aquells casos en què la contribució de la segona capa al flux sigui molt important. Això ocorrerà quan el gruix de la segona capa sigui molt gran i, per tant, el flux no pugui ser compensat mitjançant una reducció del CR.

2. Pel que fa als volums d'aigua anuals i estivals, encara que el procés d'evapotranspiració es relaciona amb escales de temps curtes, la seva influència general es fa palesa en fluxos caracteritzats per escales de temps llargues. Així, augmentant el factor d'evapotranspiració (FETP) i el gruix de la tercera capa de sòl (Z3) es redueix el volum d'aigua total. No obstant, mitjançant la modificació de l'FETP és impossible incrementar l'evapotranspiració potencial durant l'estiu i, de manera simultània, reduir la de l'hivern. És per aquest motiu que es recomana trobar combinacions adequades dels valors òptims de l'FETP i de Z3 que permetin

Capítol 3

minimitzar l'error durant els mesos d'estiu. Qualsevol modificació d'aquests paràmetres requerirà un posterior ajust del CR.

3. Pel que fa als pics de crescuda que tenen lloc durant l'època de pluges, el gruix de la primera i segona capa de sòl (Z1 i Z2) tenen una elevada importància en els volums d'aigua. Així, un increment o reducció de Z1 controlarà les condicions de saturació a la primera capa, afectant la magnitud del pic de crescuda. D'altra banda, el gruix de la segona capa afectarà directament a la intensitat del flux intern. Un augment de Z2 provocarà un increment de l'assecamment, de manera que l'aigua de la primera capa tindrà tendència a infiltrar-se dins del sòl disminuint la magnitud dels pics. Qualsevol modificació d'aquests paràmetres requerirà un posterior ajust de l'FETP, Z3 i CR.

4. Les diferències en la sincronització dels pics observats i simulats en els hidrogrames poden ser reduïdes mitjançant l'ajust d'aquells paràmetres que controlen l'avançament de l'aigua dins de la conca. Aquesta transferència d'aigua depèn del coeficient de rugositat de Manning, n , per a diversos usos del sòl i llits del riu. El valor de calibratge del coeficient de Manning per una zona boscosa sempre haurà de ser superior al coeficient establert per a zones obertes (sense vegetació). Aquest tipus d'ajust s'acostuma a efectuar quan aquells objectius a llarga escala han estat assolits. Per tant, la resta de paràmetres han de tenir valors ja gairebé òptims a l'inici d'aquesta etapa del procés de calibratge.

5. Tots els paràmetres relacionats amb l'evolució de la coberta nival es troben calibrats en la darrera etapa proposada per Turcotte et al. (2003) [115], referent als escolaments primaverals deguts a la fusió de la neu. La recerca d'un conjunt de paràmetres adequat s'ha d'efectuar dins d'uns límits que tinguin un significat físic. Així, per exemple, el factor de fusió per zones obertes ha de ser sempre superior a aquell assignat per zones boscoses.

A la Taula 3.13 es detallen els valors dels diferents paràmetres utilitzats en la simulació hidrològica en cadascuna de les subconques en què s'ha dividit la conca hidrogràfica del riu Llobregat així com aquells paràmetres més importants pel calibratge (els quals s'han anat modificant fins arribar als valors finalment adoptats).

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

PARÀMETRES UTILITZATS DURANT EL PROCÉS DE SIMULACIÓ HYDROTEL	Paràmetres importants pel calibratge	Llobregat	Cardener	Anoia	Gavarresa	Rubí	Riudebitlles
Interpolació de dades meteorològiques (mitjana ponderada de les 3 estacions més properes)							
Gradient vertical de precipitació* (mm/100m)		0	0	0	0	0	0
Gradient vertical de temperatura* (°C/100m)		-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5
Temperatura de pas de la pluja a neu (°C)		0	0	0	0	0	0
Evolució de la coberta nival (mètode mixte dels (graus-dies)-(balanç energètic))							
Taxa de fusió a la interfase sòl-neu (mm/dia)*		0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Densitat màxima de la coberta nival (kg/m ³)*		466	466	466	466	466	466
Coefficient de compactació*		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Factor de fusió (coníferes, caducifolis, sòl nu; mm/dia °C)**		6.2, 7.2, 8.2	6.2, 7.2, 8.2	6.2, 7.2, 8.2	6.2, 7.2, 8.2	6.2, 7.2, 8.2	6.2, 7.2, 8.2
Temperatura de fusió a l'aire (coníferes, caducifolis, sòl nu; °C)**		1, 0, -1	1, 0, -1	1, 0, -1	1, 0, -1	1, 0, -1	1, 0, -1
Càlcul de l'albedo (0=sòl-neu, 1=llindar exponencial; cm)		0	0	0	0	0	0
Pas de temps pel càlcul de la fusió de la neu (h)		24	24	24	24	24	24
Potencial d'evapotranspiració (Hydro-Québec)							
Factor multiplicatiu per a l'optimització de l'evapotranspiració	X	0.6	0.6	1.1	0.65	0.65	1
Índex foliar***							
Profunditat de les arrels (m)***							
Balanç vertical d'aigua (BV3C)							
Gruix de la primera capa (m)****		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Gruix de la segona capa (m)	X	0.5	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2
Gruix de la tercera capa (m)	X	1.1	1.2	1	1	1.1	1.6
Infiltració màxima (Fx=fixada depenent de Ks, x=Smith-Parlange)		Fx	Fx	Fx	Fx	Fx	Fx
Coefficient d'extinció (de la llum solar dins de la vegetació)**		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Coefficient de recessió (m/h) ¹	X	3.00E-05	1.00E-05	1.00E-06	1.00E-06	1.00E-05	5.00E-05
Factor additiu per a l'optimització de l'ocupació del		0	0	0	0	0	0

Capítol 3

sòl ^{**} , ²							
Factor multiplicatiu per a l'optimització de l'asseccament ^{**} , ³		1	1	1	1	1	1
Humitat relativa inicial (capes 1, 2 i 3)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Escolament sobre la superfície de les UHRHs (equació de l'ona cinemàtica)							
Coefficient de rugositat de Manning (bosc) ^{**}		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Coefficient de rugositat de Manning (aigua) ^{**}		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Coefficient de rugositat de Manning (altres medis)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Gruix de la capa de referència per al càlcul de l'hidrograma geomorfològic (HGM) (m) ^{**}		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Escolament per la xarxa hidrogràfica (equació de l'ona cinemàtica)							
Coefficient de rugositat de Manning ^{**}		1	1	1	1	1	1
Factor d'optimització de l'amplada del riu ^{**} , ⁴		1	1	1	1	1	1

* Turcotte et al., 2007 [116]

** Lavigne, 2006 [117]

*** fitxers en format ascii dividits en diferents intervals per cada categoria de sòl

**** Fortin et al., 2001 [78-79]

¹ paràmetre que dona idea de la contribució de la 3a capa de sòl a l'escolament (velocitat a la que es va buidant la 3a capa de sòl)

² paràmetre que acostuma a adoptar valor 0. Serveix per variar les propietats hidràuliques generals del sòl. Quan adopta un valor positiu, serveix per desplaçar les propietats del sòl cap a les propietats de les argiles, i si és negatiu cap a les sorres

³ paràmetre relacionat amb el coeficient d'asseccament C_s descrit prèviament a l'apartat 2.2.2

⁴ factor que permet modificar l'amplada atribuïda a cada secció de riu

Taula 3.13: Paràmetres utilitzats durant el procés de simulació hidrològica amb HYDROTEL la conca del riu Llobregat (dividida en 6 subconques)

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Un cop realitzada la simulació és útil avaluar quantitativament els resultats obtinguts pel model en funció dels cabals observats a les estacions hidromètriques. Amb aquesta finalitat s'utilitza el coeficient de *Nash-Sutcliffe*, que es troba definit per la següent equació:

$$N = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Q_{s_i} - Q_{o_i})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{Q} - Q_{o_i})^2} \quad \text{Equació 3.1}$$

On, N és el criteri de *Nash-Sutcliffe*; Q_{s_i} el cabal simulat per un pas de temps i ; Q_{o_i} el cabal observat per un pas de temps i ; \bar{Q} el cabal mitjà en el període considerat en la simulació, i l'índex d'un pas de temps donat; n el nombre de passos de temps.

Aquest coeficient pren valors que varien entre 1 i menys infinit. Com més pròxim de la unitat es troba el coeficient de *Nash-Sutcliffe*, millor és la simulació, ja que això significa que el cabal simulat es troba molt pròxim al cabal observat. Quan el valor del coeficient és zero, el model es comporta de manera similar a un model rudimentari que donaria com a cabals simulats a cada pas de temps el valor mitjà dels cabals observats en el període de la simulació. En el cas que el coeficient sigui inferior a zero, la mitjana dels valors observats és un estimador millor que els resultats obtinguts del model.

Segons l'equació 3.1, l'obtenció d'un coeficient elevat sembla més probable matemàticament quan la variació dels cabals observats en referència a la mitjana és elevada. Aquest és el cas de simulacions que engloben períodes en els quals s'alternen episodis de crescuda i d'escassetat d'aigua. Per altra banda, en aquells períodes amb escasses variacions del cabal, la mitjana del cabal observat ja reproduïx prou bé el cabal observat a cada pas de temps de la simulació. En situacions com aquesta i fins i tot en el cas que els cabals simulats per HYDROTEL coincideixin amb els cabals mesurats, el coeficient de *Nash-Sutcliffe* obtingut pot ser feble. Així, cal donar una interpretació crítica als valors obtinguts mitjançant el coeficient. Els cabals simulats i observats totals (en aquest cas, per a un període de simulació de 4 anys) així com el coeficient de *Nash-Sutcliffe* obtingut per les estacions hidromètriques de la conca del riu Llobregat, es recullen a la Taula 3.14. En aquesta taula, les estacions situades en el riu Llobregat es troben ordenades de nord a sud, començant per l'estació de Guardiola de Berguedà i acabant per la de Sant Joan Despí. Seria d'esperar que el cabal del riu anés augmentant a mesura que aquest s'acosta a la seva desembocadura al mar ja que, durant tot aquest trajecte, el riu va rebent aportacions de diversos afluents. De fet, això és el que s'obté com a resultat en la làmina d'aigua simulada (Taula 3.14). No obstant, tal com ho indiquen els valors de la làmina d'aigua observada, això no és el que ocorre en realitat. S'observa una disminució del cabal a l'estació de Martorell, la qual es troba aigües avall de l'estació d'Abrera,

Capítol 3

indicant que entre ambdues estacions existeix algun tipus de captació d'aigua. En cas de conèixer la quantitat d'aigua extreta en aquest punt, aquest volum podria ser addicionat per a la realització d'una simulació hidrològica més acurada. Com que en aquest cas no es disposa de dita informació, l'estació hidromètrica d'Abrera, situada just abans del punt on s'observa la disminució del cabal hidrològic, ha estat seleccionada per tal d'efectuar la primera part del procés de calibratge del model hidrològic. En aquesta estació, la quantitat d'aigua simulada ha estat molt similar a la quantitat observada ($1,52 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ i $1,55 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ respectivament). El coeficient de *Nash-Sutcliffe* obtingut ha estat 0,61, el qual es considera acceptable en modelització hidrològica (1 es considera una modelització perfecta). El gràfic de la modelització hidrològica resultant del model HYDROTEL per l'estació d'Abrera es presenta en l'article científic número 5.

	Estació hidromètrica	Làmina d'aigua observada (m^3)	Làmina d'aigua simulada (m^3)	Error (%)
Llobregat	Guardiola de Berguedà	$4,76 \cdot 10^8$	$1,94 \cdot 10^8$	-59
	Balsareny	$5,87 \cdot 10^8$	$2,99 \cdot 10^8$	-49
	Castellbell i el Vilar	$1,45 \cdot 10^9$	$1,49 \cdot 10^9$	3
	Abrera	$1,52 \cdot 10^9$	$1,55 \cdot 10^9$	2
	Martorell	$1,15 \cdot 10^9$	$1,85 \cdot 10^9$	61
	Sant Joan Despí	$1,30 \cdot 10^9$	$2,32 \cdot 10^9$	78
Afluent	Navès	$2,61 \cdot 10^7$	$2,05 \cdot 10^8$	685
	Cardona	$2,70 \cdot 10^8$	$6,38 \cdot 10^8$	136
	Súria	$3,71 \cdot 10^8$	$3,92 \cdot 10^8$	6
	Sallent	$5,91 \cdot 10^7$	$6,68 \cdot 10^7$	13
	Jorba	$2,92 \cdot 10^7$	$2,54 \cdot 10^7$	-13
	Sant Quintí de Mediona	$1,65 \cdot 10^7$	$1,69 \cdot 10^7$	2
	Sant Sadurní d'Anoia	$1,57 \cdot 10^8$	$1,33 \cdot 10^8$	-15
	El Papiol	$6,08 \cdot 10^7$	$1,64 \cdot 10^8$	170

Taula 3.14. Cabals observats i simulats a les diferents estacions hidromètriques mitjançant el model HYDROTEL i error del model

A la Taula 3.14 es presenten els cabals observats i els cabals simulats amb el model HYDROTEL per cadascuna de les estacions hidromètriques de la conca del Llobregat. A la Taula 3.14 les estacions es troben classificades en dos grups, aquelles localitzades en el flux principal del riu Llobregat i aquelles localitzades en els seus afluents. També s'indica l'error sobre les aportacions d'aigua en tant per cent, entre la làmina d'aigua simulada i observada en referència a la làmina d'aigua observada. Aquest valor és millor com més proper es troba de zero. Quan el percentatge d'error obtingut és inferior a zero, significa que els cabals simulats són inferiors als observats. Pel que fa al riu Llobregat, les estacions per les quals la modelització hidrològica ha estat més difícil han estat Guardiola de Berguedà i Balsareny. Totes les estacions que es troben localitzades en el riu Llobregat han estat calibrades conjuntament

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

(englobades dins de la mateixa subconca), i possiblement l'estació de Guardiola de Berguedà és la que presenta unes característiques més diferents respecte a la d'Abrera (sobre la qual s'ha centrat el procés de calibratge). Es tracta d'una estació situada en el naixement del riu, en zones muntanyoses i, possiblement, amb sòls més prims que la resta de les estacions agrupades dins de la mateixa subconca. Pel que fa a l'estació de Balsareny, una de les causes principals que han portat a un calibratge deficient pot haver estat el fet que en aquest estudi no s'hagi modelitzat l'efecte dels embassaments, degut a una manca d'informació disponible respecte a l'elevat nivell de detall que requereix el model (el qual ha provocat que la modelització d'embassaments s'hagi portat a terme en escasses ocasions [118]). Així, el fet que l'embassament de La Baells es trobi situat aigües amunt de l'estació de Balsareny, pot tenir repercussions importants sobre el cabal del riu, que no han estat tingudes en compte en la simulació hidrològica. És possible que els embassaments també hagin tingut efectes negatius en la simulació obtinguda a l'estació de Cardona, la qual es troba situada aigües avall dels embassaments de Sant Ponç i La Llosa del Cavall. A més, també cal remarcar que per aquesta estació les dades de cabals per l'any 2003 no estaven disponibles. No obstant, a l'estació de Súria, situada aigües avall de la de Cardona, l'efecte dels embassaments queda força més atenuat, tot i que els resultats de la simulació hidrològica obtinguda (comparació dels hidrogrames observat i simulat) tampoc no són massa bons. Finalment, la diferència dels cabals observat i simulat a l'estació de Navès i el Papiol, es deu a la manca de dades de cabal observades en aquestes estacions durant un període de temps important (a l'estació de Navès, només hi ha dades disponibles per l'any 2004 mentre que al Papiol manquen dades de tot un any). Tot i això, cal anar amb compte, ja que aquesta manca de dades no sempre té efectes negatius sobre el balanç total d'aigua, sinó que en determinades ocasions pot afavorir els resultats del model. És per aquest motiu que a més a més cal realitzar una comparació dels hidrogrames.

Aplicació del model d'erosió

A partir de les dades calculades pel model hidrològic HYDROTEL, el model d'erosió, segon mòdul del sistema GIBSI, calcula la càrrega de sediments que serà transportada fins a la xarxa hidrogràfica per cada ocupació del sòl sobre cada USS. Aquest càlcul requereix un factor d'erosivitat [111] (relacionat amb les precipitacions i l'escolament), un factor d'erodibilitat [77, 119] (lligat a la composició, a l'estructura i a la permeabilitat del sòl), un factor de vegetació [89] (lligat a l'ocupació del sòl, al període de creixement i a les pràctiques de cultiu) i un factor de control de l'erosió [89] (relacionat amb la tècnica agrícola). Les referències que s'adjunten per al càlcul de l'erosió ofereixen informació que ha estat utilitzada en aquesta Tesi per a l'obtenció dels diferents paràmetres necessaris per executar el model.

Capítol 3

Les variables d'entrada per al model d'erosió solen ser difícils d'obtenir a menys que existeixin estudis específics sobre l'àrea estudiada. En moltes ocasions, es prenen com a referència dades obtingudes en altres estudis realitzats sobre àmbits que presenten característiques similars. Aquest fet, no té un impacte massa important en el cas d'aquesta Tesi, en la qual l'objectiu principal és l'aplicació metodològica i no tant els resultats en si. No obstant, això pot representar un problema en el cas d'estudis en què es busqui l'obtenció de resultats acurats. En aquest darrer cas, segons Hudson (1995) [120], és més important una quantitat petita d'informació de qualitat que molta informació amb un nivell de confiança baix. Per tant, no és justificada la idea que qualsevol informació és millor que cap.

Aplicació del model de transport de pesticides (PS)

A partir de les dades calculades pels models hidrològic i d'erosió del sòl, els productes fitosanitaris aplicats als diferents tipus de cultius existents, la taxa d'aplicació d'aquests productes així com el seu període d'aplicació (inici i fi), el model PS calcula la quantitat de productes fitosanitaris transportada sobre cadascuna de les USSs fins a la xarxa hidrogràfica. En el cas de la conca del riu Llobregat, es simula el transport de 2 pesticides, el clorpirifòs i la terbutrina (veure característiques físico-químiques a la Taula 3.15), que descriuen la composició (*loadings*) d'una de les pautes de contaminació agrícola identificades prèviament a la conca mitjançant el mètode quimiomètric MCR-ALS.

Pesticides	Sorpció ¹ (mL/g)	Solubilitat ² (ppm)	Vida mitjana ³ (dies)
Clorpirifòs	6070	0,4	30
Terbutrina	2000	22	42

¹ Coeficient de sorpció del producte per carboni orgànic

² solubilitat del pesticida en aigua

³ vida mitjana sobre el fullatge

Taula 3.15. Valors de sorpció, solubilitat i vida mitjana dels productes fitosanitaris simulats amb el model PS

Aquells productes fitosanitaris que tenen més tendència a trobar-se dissolts a la solució del sòl, podran ser transportats dins de la xarxa hidrogràfica per escolament superficial o bé per infiltració, mentre que aquells que tenen més tendència a adsorbir-se a les partícules de sòl podran arribar a la xarxa fluvial a través de l'erosió del sòl.

A la Taula 2 de l'article científic número 5, s'indiquen els tipus de cultius de la conca del Llobregat sobre els quals s'han aplicat els dos productes fitosanitaris simulats, així com les seves taxes d'aplicació (Kg/ha) i el període més probable en què aquests han estat aplicats sobre cadascun dels diferents tipus de cultiu. Pel que fa a les taxes d'aplicació, aquestes han estat estimades a partir de la publicació *vademecum* de productes fitosanitaris (www.infoagro.com). D'altra banda, els avisos fitosanitaris publicats regularment pel

Aplicació de metodologies d'anàlisi de dades ambientals a l'estudi de diferents conques hidrogràfiques

Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural de la Generalitat de Catalunya (DAR, www.gencat.cat/dar) han estat especialment útils per estimar els períodes d'aplicació. En aquest estudi concret, no s'ha considerat l'existència d'una rotació de cultius. A més, pel fet que les dades disponibles sobre taxes i períodes d'aplicació dels productes fitosanitaris no són del tot fiables, en aquest estudi s'han estimat intentant ajustar els valors als resultats de qualitat mesurats en el riu per part de l'ACA. No obstant, cal tenir en compte que la utilització de valors diferents sobre l'aplicació de productes fitosanitaris en sòls, segurament donaria lloc a unes concentracions també diferents de productes fitosanitaris en aigües.

Article científic 5

Article 5: Distribution and assessment of surface water contamination by application of chemometric and deterministic models

Marta Terrado, Martin-Pierre Lavigne, Sebastien Tremblay, Sophie Duchesne, Jean-Pierre Villeneuve, Alain N. Rousseau, Damià Barceló and Romà Tauler

Journal of Hydrology 369 (2009) 416-426

3.5. Conclusions

Les conclusions principals extretes d'aquest capítol es recullen a continuació:

- Els mètodes quimiomètrics PCA i MCR-ALS són adequats per a l'anàlisi de taules de dades ambientals i la identificació de les principals fonts de contaminació que afecten una àrea determinada
- El mètode MCR-ALS, anteriorment validat per l'anàlisi de la contaminació en aigües superficials (capítol 2 d'aquesta Tesi), és adequat per l'anàlisi de la contaminació que afecta altres compartiments ambientals, com les aigües subterrànies, els sediments o els sòls
- En general, es recomana l'aplicació del mètode PCA per a l'anàlisi exploratòria inicial de les dades. Tot i que tant PCA com MCR-ALS intenten identificar les principals pautes o tendències de contaminació presents en un conjunt determinat de dades, els perfils resolts utilitzant el procediment MCR-ALS són més fàcilment interpretables en termes ambientals
- Es considera útil la combinació de mètodes quimiomètrics i geostatístics a l'hora d'avaluar la distribució espacial de les fonts de contaminació, ja que aquesta facilita la interpretació dels resultats obtinguts. A més, es tracta de mètodes que no presenten grans exigències pel que fa a la informació d'entrada necessària
- Els mètodes deterministes es consideren útils per a la simulació d'escenaris agrícoles, en els que es busca una relació entre la quantitat de productes fitosanitaris aplicats al sòl i la seva posterior distribució al llarg del curs fluvial. No obstant, aquests mètodes, a diferència dels mètodes quimiomètrics i geostatístics, requereixen una informació d'entrada molt completa i exhaustiva sobre la conca hidrogràfica d'estudi, la qual moltes vegades no es troba disponible
- La integració de mètodes quimiomètrics i deterministes, quan aquesta sigui possible en termes d'informació disponible, es proposa com una alternativa interessant de cara a una gestió eficient de la contaminació del medi. No obstant, aquesta integració és difícil si no es produeix un canvi en el plantejament dels models de tipus determinista, en el que enlloc de realitzar les simulacions a nivell de variables individuals, es posi especial èmfasi en la simulació

Capítol 3

de fonts de contaminació multicomponent (multivariable) i es tingui en compte l'efecte de mescles de contribucions de diferents tipus.

4. UTILITZACIÓ D'ÍNDEXS PER A L'AVALUACIÓ DE LA QUALITAT DE L'AIGUA EN UNA CONCA HIDROGRÀFICA

4.1. Introducció

La Directiva Marc de l'Aigua (DMA, 2000/60/EC [3]) té com a finalitat l'establiment d'un marc comunitari per a la protecció de les aigües superficials, de transició, costaneres i subterrànies, per tal de prevenir o reduir el seu nivell de contaminació, promoure un ús sostenible de l'aigua, protegir el medi ambient, millorar l'estat dels ecosistemes aquàtics, i atenuar els efectes causats per les inundacions i les sequeres.

Per tal de dur a terme aquests objectius, la Directiva es refereix a una sèrie d'indicadors de caràcter ecològic que permetran als organismes competents en matèria d'aigües, realitzar un seguiment i una gestió del medi hídic orientats al compliment de la Directiva. D'entrada, aquests indicadors es defineixen mitjançant l'aplicació de models de tipus biològic, ambiental, físic, químic i/o hidrològic, basant-se en el coneixement científic i en l'experiència adquirida en cadascuna de les àrees, i utilitzant les sèries de dades obtingudes a partir de les xarxes de control i observació del medi ambient, tant automàtiques (sistemes SAIH i SAICA) com manuals (xarxes ICA, COCA, etc.). Aquests conjunts de dades permeten, al seu torn, la definició d'indicadors de qualitat que poden ajudar a la correcta gestió de les masses d'aigua així com al compliment de la DMA.

Des de principis dels anys 80, existeixen xarxes de control manual, tant del cabal com de la qualitat fisicoquímica. Posteriorment, les confederacions hidrogràfiques han posat en funcionament xarxes de control automàtic de caràcter hidrològic, que neixen amb l'objectiu de prevenir possibles inundacions. Aquest és el cas del sistema SAIH, creat a finals dels anys 80 com a resposta a les inundacions catastròfiques de l'Ebre i el Júcar. La primera estació de control automàtic va aparèixer a finals dels 80 a la conca del riu Llobregat, amb l'objectiu d'alertar sobre la qualitat de l'aigua en casos de possibles abocaments. A la dècada dels 90, aquesta metodologia es va estendre a la resta de conques, originant el que es coneix actualment com a sistemes SAICA, sistemes de mesura, adquisició de dades i comunicació de la qualitat de l'aigua en continu. Les xarxes automàtiques, tant SAIH com SAICA, treballen 24 hores al dia, generant un gran volum d'informació que es tradueix en un coneixement més exhaustiu del medi natural i del cicle integral de l'aigua, entre d'altres. A l'hora de treballar amb

Capítol 4

dades provinents de les xarxes de control tant manuals com automàtiques, hi ha una sèrie d'aspectes que caldrà tenir en compte:

- Per tal de poder-ne extreure conclusions coherents, l'interval de temps de les sèries de dades que es vulgui comparar ha de ser coincident.
- Les sèries de dades poden contenir valors incorrectes o de validesa dubtosa que caldrà filtrar abans de realitzar qualsevol operació o anàlisi.
- Les sèries de dades poden contenir buits deguts al mal funcionament dels equips o bé a tasques de manteniment, durant les quals l'equip ha deixat de funcionar durant un temps.
- Cal que s'aporti un mínim d'informació sobre la localització estudiada, de manera que es pugui realitzar una correcta caracterització de l'escenari. Com més informació hi hagi disponible (geografia, relleu, usos del sòl i l'aigua, etc.), el medi estudiat podrà ser descrit de manera més exhaustiva.

El present capítol es basa en els objectius establerts dins el Projecte Ecowatch (*Programa de Fomento de la Investigación Tecnológica*, PROFIT), un projecte del *Ministerio de Medio Ambiente de Medio Rural y Marino*, en el qual s'ha col·laborat durant la realització d'aquesta Tesi. Aquest projecte té com a finalitat l'aplicació de tècniques d'estadística avançada i altres tecnologies de tractament de dades, orientades a l'ajuda en la gestió de les dades procedents de les diferents xarxes d'observació de l'aigua en el context de la implantació de la DMA.

A continuació es presenta la identificació d'un índex que permeti la traducció d'aquells paràmetres complexos obtinguts dels diferents sistemes d'informació que defineixen la qualitat d'una massa d'aigua, obtenint com a resultat una categorització de la massa que vagi des de "pobra" fins a "excel·lent". I és que tradicionalment, les avaluacions de la qualitat de l'aigua es materialitzen en informes de naturalesa tècnica, els quals consisteixen en resums estadístics complexos constituïts de múltiples variables. Aquesta informació té poc significat per a una població interessada en obtenir respostes senzilles a preguntes senzilles: "*puc menjar aquest peix, beure aquesta aigua o banyar-m'hi sense cap perill?*". En aquest context, una eina simple de comunicació es fa cada vegada més necessària.

Un índex de qualitat de l'aigua és una eina que permet la integració d'un conjunt complex de dades amb l'objectiu de facilitar la seva comunicació al públic en general (expert i no expert). Mitjançant la combinació matemàtica de les diferents mesures obtingudes dels paràmetres de qualitat de l'aigua, l'índex pretén aportar una descripció general i fàcilment comprensible sobre l'estat de la massa d'aigua estudiada.

A la literatura, hi apareixen una gran quantitat d'índexs que permeten avaluar la qualitat de l'aigua. En general, aquests poden ser classificats en funció del tipus de paràmetres que consideren en el seu càlcul. Així, existeixen índexs fisicoquímics, biològics, hidromorfològics,

toxicològics, etc. Una part important dels índexs de qualitat de l'aigua han estat dissenyats per tal de tractar dades de naturalesa fisicoquímica [121-122]. Per norma general, el seu desenvolupament sol estar constituït per 4 etapes diferents [121], tot i que també poden existir passos addicionals. La primera etapa consisteix en la selecció d'un conjunt òptim de paràmetres que permeti reflectir la qualitat general de la massa d'aigua en relació a un ús final predeterminat. El principal problema associat a la selecció de paràmetres és la seva subjectivitat. Algunes aproximacions com Delphi [123], una tècnica de posada en comú d'opinions a partir de la participació de diversos experts en el camp de la qualitat de l'aigua, han estat utilitzades per a l'elaboració d'alguns índexs (com, per exemple, el *National Sanitation Foundation's Index*, NSF WQI [124]), amb la finalitat de reduir la subjectivitat associada a aquesta etapa. Una segona etapa consisteix en la transformació dels paràmetres, que sovint s'obtenen en diferents unitats i/o dimensions, a una escala comuna. Aquesta transformació és possible mitjançant l'ús de les anomenades funcions subíndex, generades en base a un coneixement exhaustiu de l'impacte de determinats paràmetres sobre la salut de l'ecosistema. Una tercera etapa (opcional) consisteix en l'assignació de diferents pesos als paràmetres seleccionats. Finalment, el càlcul del valor de l'índex s'obté mitjançant l'agregació de les diferents funcions subíndex en una funció comuna. Encara que una proporció important dels índex segueixen aquest procediment, n'existeixen d'altres que utilitzen tècniques estadístiques per a la determinació d'aquells paràmetres més importants que descriuen la qualitat de la massa d'aigua [125-127].

4.1.1. Preselecció d'índexs per a dades de xarxes de control automàtiques

Els sistemes de control automàtics de qualitat de l'aigua acostumen a generar un nombre reduït de paràmetres fisicoquímics que són obtinguts de manera contínua i a intervals de temps fixes. La seva freqüència és força elevada, arribant a tenir una resolució de minuts, de manera que una extensa sèrie de dades pot ser obtinguda al cap de tot un dia per a la seva posterior anàlisi. El fet que les mostres tinguin una elevada resolució temporal permet detectar fenòmens puntuals capaços de tenir conseqüències importants sobre la qualitat de la massa d'aigua, els quals podrien passar desapercebuts mitjançant preses de mostra de caràcter mensual o anual. Ja que no tots els índexs són vàlids per al tractament de dades d'aquesta naturalesa, s'ha dut a terme una selecció dels més adequats per al tractament de dades provinents de xarxes automàtiques. D'aquesta manera, aquells índexs que requereixen substàncies tòxiques per al seu càlcul han estat omesos, així com aquells que inclouen variables la mesura de les quals no

Capítol 4

es troba consolidada en xarxes automàtiques. Una primera selecció ha estat realitzada considerant només aquells índexs que

(a) hagin estat proposats per una avaluació general de la qualitat de l'aigua (i no només per a aspectes específics com podria ser, per exemple, la navegació),

(b) utilitzin en el seu càlcul paràmetres consolidats i normalment mesurats per les xarxes de control automàtiques

Així, els índexs inicialment proposats es llisten a continuació. S'ha elaborat una taula amb les característiques principals de cadascun d'ells: paràmetres necessaris per al seu càlcul, pesos assignats a les variables (quan n'hi hagin), rang aplicable, funcions subíndex, funció d'agregació i classificació de la qualitat (veure Taula 2 de l'article científic número 6 d'aquesta Tesi).

1. L'índex Simplificat de la Qualitat de l'Aigua (ISQA) [128]
2. L'índex de qualitat de l'aigua de Pesce i Wunderlin [129]
3. L'índex de contaminació fluvial de Liou [130]
4. El *National Sanitation Foundation's Index* (NSF WQI) [124]
5. L'índex de qualitat de l'aigua de Canadà (CCME WQI) [131]

Amb la finalitat de seleccionar aquell índex més adequat per ser aplicat a dades procedents de xarxes automàtiques, s'ha realitzat una comparació entre els diferents índexs proposats. Aquesta comparació es basa en el nivell de compliment de diversos criteris d'avaluació, els quals es descriuen a continuació:

- **Variables mesurables mitjançant instrumentació en continu.** Criteri que assigna un major valor o nivell de compliment a aquells índexs que utilitzen variables per a les quals la seva mesura en continu es troba consolidada, i un menor valor a les que es troben poc consolidades, d'acord amb la classificació següent:

Consolidades: pH, redox, conductivitat, terbolesa, oxigen dissolt, temperatura de l'aigua i amoni

Menys consolidades: nitrats, clorurs i fosfats

Poc consolidades: TOC, DBO i metalls

- **Configuració adaptable a diferents tipologies de masses d'aigua.** Criteri que avalua el comportament de l'índex d'acord amb els possibles usos de la massa d'aigua. Aquells índexs que consideren objectius de qualitat fixes, acostumen a ser aplicats majoritàriament sobre una tipologia de massa d'aigua molt concreta. En canvi, aquells amb objectius flexibles permeten

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

una adaptació a diferents tipologies i, per tant, el seu nivell de compliment del criteri és superior.

- **Existència de guies per a la definició dels objectius per a cada variable.** Un major nivell de compliment del criteri s'estableix per aquells índexs que presenten els objectius de les variables ja definits, i un menor nivell de compliment quan no existeix cap guia pel que fa als nivells màxims i mínims acceptables (o bé proposats) per cada variable.

- **Experiència d'aplicació real.** Criteri amb un major nivell de compliment per aquells índexs que han estat aplicats amb anterioritat en l'avaluació de la qualitat de masses d'aigua reals. El nivell de compliment d'aquest objectiu serà pitjor quan l'índex, tot i haver estat desenvolupat per a un cas d'estudi concret, no hagi estat aplicat sobre un altre cas real d'estudi.

- **Consideració de l'amplitud (allunyament de l'objectiu).** Criteri que, a més del compliment o no compliment d'un objectiu determinat, considera, en cas de no compliment, la magnitud d'aquest. Així, per exemple, si la màxima concentració d'amoni en aigua s'estableix a 1 mg/L, no té el mateix impacte una concentració d'1,2 mg/L que una de 10 mg/L. Per tant, és molt important que l'índex també inclogui l'allunyament de l'objectiu dins del seu càlcul.

- **Complexitat de programació.** Criteri amb un menor nivell de compliment per aquells índexs que presenten una major complexitat en el seu càlcul o bé que utilitzen algorismes de programació complexos. Com major sigui la simplicitat de càlcul de l'índex, major serà el nivell de compliment del criteri.

- **Tolerància a la presència de buits a les dades.** Criteri que té en compte l'efecte que l'existència de buits a les dades (variables o mostres per les quals, per circumstàncies diverses, no existeix una mesura) té sobre el resultat final. A major variació del valor de l'índex de qualitat obtingut quan existeixen buits a les dades respecte a quan aquests no existeixen, el nivell de compliment del criteri serà pitjor (o sigui, l'índex presenta una menor tolerància a la presència de valors buits).

- **Necessitat de dades sincronitzades.** Els índexs que combinen diferents variables de manera simultània necessiten que les dades estiguin sincronitzades. En canvi, aquells índexs que efectuen el càlcul variable a variable no presenten aquest requeriment, de manera que són més flexibles pel que fa a l'entrada de dades (major nivell de compliment del criteri).

Capítol 4

- **Tolerància a dades errònies.** Criteri que té en compte l'efecte que l'existència de dades errònies té sobre el valor de l'índex obtingut. De la mateixa manera que amb la presència de buits a les dades, com major sigui la variació de l'índex obtingut (quan existeixen dades errònies respecte a quan aquestes no existeixen), pitjor serà el compliment del criteri (menor tolerància a les dades errònies).

Una comparació entre els diferents índexs proposats en funció dels criteris d'avaluació descrits es presenta a la Taula 2 de l'article científic número 6. Els índexs es puntuen en funció del grau de compliment dels 9 criteris, mitjançant tres categories (bo, regular i dolent). Existeixen molts índexs de qualitat que no han estat desenvolupats per ser aplicats sobre dades amb una resolució tant elevada com la que presenten les dades obtingudes a partir de les xarxes de qualitat en continu. Aquests índexs, sovint utilitzen valors mitjans dels paràmetres (anuals, mensuals, etc.) per tal de calcular el valor final de l'índex, amb la consegüent pèrdua d'informació que aquesta operació comporta. Cap índex d'aquest tipus ha estat considerat en la taula comparativa.

Aquells índexs que en el seu càlcul inclouen variables que ja han estat consolidades per a la seva obtenció en continu (com són, per exemple, pH, conductivitat, turbidesa, oxigen dissolt, temperatura, amoni i, en alguns casos, nitrats, clorurs i fosfats) tindran assignat el major nivell de compliment del criteri.

S'assignarà una major categoria de compliment a un índex quan aquest sigui flexible i pugui ser calculat a partir de diferents paràmetres (depenent dels paràmetres de qualitat que es trobin disponibles per a una massa d'aigua determinada). A més, quan la selecció del període de temps pel qual es calcula l'índex pugui ser variable, i quan sigui possible la fixació de diferents objectius de qualitat depenent de l'ús concret de la massa d'aigua, l'índex serà assignat a una categoria de compliment superior. És important també seleccionar un índex que tingui en compte l'amplitud o diferència per la qual se superen els objectius de qualitat fixats (per sobre o per sota). Finalment, factors com la simplicitat en la programació, la seva tolerància a valors buits i a valors erronis a la base de dades, així com la possibilitat de l'índex de treballar amb dades que no estiguin sincronitzades, també li acordarà una categoria de compliment superior.

Com a resultat de l'avaluació multicriteri, l'índex del CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*) ha estat finalment seleccionat en aquest treball com el més adequat per a la categorització de les masses d'aigua a partir de les dades generades per les estacions de presa de mostra automàtiques (veure a continuació secció 4.2).

4.2. Índex CMME WQI de Canadà

Com a resultat de la comparació entre els diferents índexs considerats, l'índex de qualitat del *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME WQI [131]) es proposa com el més adequat per a la categorització de les masses d'aigua a partir de les dades generades per les xarxes automàtiques de presa de mostra. Aquest índex està basat en la fórmula desenvolupada pel *British Columbia Ministry of Environment, Lands and Parks* (1996), el qual va ser adoptat per diverses províncies canadenques l'any 1997, i posteriorment aprovat l'any 2001 com una eina útil per als especialistes en la qualitat de l'aigua. Des del 2001, ha estat utilitzat per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua per part de diferents jurisdiccions canadenques, com Alberta, British Columbia, Saskatchewan, Manitoba, Québec, Newfouland i Labrador, així com en associació amb les províncies Atlàntiques i l'organisme públic *Environment Canada* [132-133].

L'índex de Canadà genera com a resultat final un valor que es troba entre 0 (pitjor qualitat) i 100 (millor qualitat), dividit en 5 categories descriptives de la qualitat de l'aigua (pobra, marginal, regular, bona i excel·lent). A més, per al seu càlcul, l'índex té en compte 3 factors:

- l'abast, percentatge de variables per les quals els objectius no han estat assolits
- la freqüència, percentatge de mesures per les quals els objectius no han estat assolits
- l'amplitud, la quantitat per la qual els objectius no han estat assolits

Aquests 3 factors es combinen per tal d'obtenir un únic valor que descriu la qualitat de l'aigua, normalment basat en els nivells de guia que s'estableixen a la legislació. Es tracta d'un índex flexible pel que fa al tipus i nombre de variables analitzades, el període d'aplicació i el tipus de massa d'aigua (riu, llac, etc.). No obstant, aquestes característiques així com els objectius fixats han de ser clarament establerts abans de la seva aplicació. Així, la massa d'aigua estudiada pot estar definida per una estació (per exemple, un punt de presa de mostra en un tram particular de riu) o bé per un nombre determinat d'estacions (per exemple, diferents localitzacions distribuïdes a l'interior d'un llac). L'índex funciona correctament per a estacions individuals, sempre i quan es disposi de suficient quantitat d'informació. D'aquesta manera, com més estacions es combinin, més generals podran ser les conclusions extretes de l'anàlisi. El període de temps escollit dependrà de la quantitat de dades disponibles, del problema que es vol resoldre i dels requeriments informatius de l'usuari. Sovint, el període de temps mínim utilitzat és d'un any, ja que les dades acostumen a ser recollides amb la finalitat de reflectir aquest període de temps (mensuals o bé estacionals), però sempre dependrà de cada cas i

Capítol 4

problema concret. Les dades corresponents a anys diferents poden ser combinades, especialment quan el registre es troba incomplet per alguns anys, tot i que amb aquesta combinació es redueixi el nivell de variabilitat. El grau de combinació i agregació de les dades serà un paràmetre a tenir en compte, i la seva selecció es realitzarà d'acord amb el problema a estudiar i els requeriments de l'usuari.

El càlcul del CCME WQI requereix la utilització d'almenys 4 variables, mostrejades com a mínim en 4 ocasions. No existeix un nombre màxim de variables o mostres a analitzar. Una selecció de les variables més apropiades per tal de definir la qualitat d'una regió particular, és necessària per tal de generar resultats vàlids i interpretables. Clarament, la selecció d'un nombre petit de variables per a les quals els objectius no es compleixin, proporcionarà una informació totalment diferent a la que s'obtindrà quan es considera un gran nombre de variables de les quals només algunes no compleixen els objectius. En cada cas, serà decisió de l'usuari determinar quines variables s'inclouran en el càlcul de l'índex, de manera que aquest sintetitzi d'una forma més adequada el nivell de la qualitat de l'aigua de la regió estudiada.

A l'article científic número 6, s'inclou una descripció detalla del CCME WQI i de la seva aplicació sobre diferents escenaris simulats a partir de diferents casos reals d'estudi.

Article científic 6

Article 6: [Surface water quality indices for the analysis of data generated by automated sampling networks](#)

Marta Terrado, Elena Borrell, Sergio de Campos, Damià Barceló and Romà Tauler

Trends in Analytical Chemistry 29(1) (2010) 40-52

4.2.1. Resultats de l'aplicació del CCME WQI a l'anàlisi de dades generades per xarxes de control automàtiques

L'article científic número 6, proposa el CCME WQI com un índex idoni per tal de ser utilitzat en l'avaluació de la qualitat de diferents masses d'aigua a partir de les dades generades per les xarxes de control automàtiques. En primer lloc, l'article presenta una anàlisi de sensibilitat de l'índex, de la qual se'n dedueixen diferents aspectes que caldrà tenir en compte a l'hora d'aplicar l'índex sobre un conjunt determinat de dades ambientals. Posteriorment, l'índex s'aplica a l'avaluació de la qualitat de l'aigua pel cas de tres escenaris diferents, per tal de comparar el seu comportament en cadascuna de les situacions.

A partir de l'anàlisi de sensibilitat del CCME WQI es posen de manifest diferents característiques de l'índex com ara:

- F_1 és el factor que presenta una major importància en el càlcul de l'índex, de manera que caldrà anar en compte amb aquelles variables que, tot i complir normalment els seus objectius de qualitat, els fallen en un nombre molt reduït d'ocasions, ja que aquestes variables tindran la mateixa importància en el càlcul del factor F_1 que altres variables que fallen els seus objectius moltes vegades.
- Pot existir una sobreestimació de l'índex quan per al seu càlcul s'utilitzen variables d'importància dubtosa, els objectius de les quals siguin difícils de transgredir. En aquest estudi, per exemple, les variables temperatura i nivell de l'aigua han estat excloses del càlcul de l'índex ja que s'ha comprovat que inflaven el seu valor de manera inadequada.
- Pel que fa a l'arranjament de les dades, com més alt sigui el nivell d'agregació, l'índex de qualitat obtingut adquirirà un valor més elevat, indicant una millor qualitat de la massa d'aigua. Així, quan enlloc d'utilitzar directament les dades generades per les estacions automàtiques cada 15 minuts, aquestes dades són agregades prèviament a nivell diari per a realitzar el càlcul de l'índex mensual, els valors obtinguts es veuen suavitzats, i les mesures que normalment es trobaven per sobre d'un llindar específic, es trobaran emmascarades a causa d'aquesta agregació, de manera que la superació dels objectius no es veurà reflectida en el resultat de l'índex (donant com a resultat una millor qualitat). Aquest efecte esdevé encara més obvi quan es calculen índexs diaris de qualitat de l'aigua a partir de dades generades cada 15 minuts per les estacions de presa de mostra, i posteriorment es realitza la mitjana dels índexs diaris per tal d'obtenir un valor de l'índex mensual. Com a resultat d'aquesta comparació, l'ús de dades 15-minutals es considera adequat per al càlcul d'índexs diaris, mentre que les dades diàries són recomanades per al càlcul d'un índex mensual.

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

Un cop realitzat l'anàlisi de sensibilitat, l'índex ha estat aplicat sobre tres escenaris diferents (descàrrega d'aigües residuals urbanes, eutrofització i risc piscícola), els quals han estat caracteritzats en base a l'experiència general amb escenaris reals. Els objectius de qualitat establerts per aquests escenaris han estat obtinguts com el criteri més restrictiu entre els objectius de la *Instrucción de Planificación Hidrológica* (IPH) [134] per a l'obtenció d'un bon estat ecològic, del *Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino* (MARM), i els objectius establerts a la Directiva Europea 75/440/CEE per al subministrament d'aigua [135].

Per al càlcul automàtic de l'índex, existeix un programa en Excel disponible a la pàgina web del CCME (www.ccme.ca). A més, s'ha desenvolupat una funció MATLAB (veure codi a l'Annex IV) que necessita, com a paràmetres d'entrada, les dades ordenades en una taula o matriu i els objectius de qualitat establerts per cada variable. Com a resultat, la funció dóna el nombre de variables i valors que fallen els objectius fixats, el valor calculat pels factors F_1 , F_2 i F_3 , el valor de l'índex CCME i, finalment, la categoria assignada a la massa d'aigua estudiada (veure Figura 4.1).

```
>> help wqindex
water quality index using CCME (Canada) recommendations
[output]=wqindex(input)
***** INPUT *****
input.data is the data matrix (I samples in rows and J variables in columns)
      dimensions (I,J)
% input.objectives objectives describing max and min threshold values of the variables
      (matrix of dimensions (2,J); [min;max],J)
***** OUTPUT *****

>> input

input =
      data: [96x4 double]
      objectives: {[6.5000 NaN 6.7000 NaN] [9 1000 NaN 1]}
```

Paràmetres d'entrada
(data: matriu de dades;
objectives: objectius màxims
i mínims de qualitat fixats)

```
>> wqindex(input)
scope(F1) = 50
frequency(F2) = 48.9583
amplitude(F3) = 43.0511
final WQI = 52.5633

nmissing      nF1failed      nF2failed      F1      F2      F3      WQI
0             2             188           50      48.9583  43.05108  52.56334
water quality category is: MARGINAL

ans =
      0      2.0000  188.0000  50.0000  48.9583  43.0511  52.5633

>>
```

Resultats

Figura 4.1. Exemple de càlcul de l'índex diari de qualitat d'una massa d'aigua mitjançant la funció wqindex en MATLAB

Capítol 4

Un cop calculat l'índex de qualitat pels tres escenaris considerats, s'ha pogut realitzar una avaluació del seu comportament quan aquest s'utilitza sobre diferents problemes de la qualitat de l'aigua. Pel que fa a l'escenari descrit per l'abocament d'aigües residuals urbanes, l'índex indica una qualitat mensual de l'aigua "marginal" a les dues estacions afectades per aquest problema i analitzades en aquest treball. S'observa que els valors diaris de l'índex, a partir dels quals ha estat obtingut el valor mensual, varien dins un rang bastant ample (des d'una qualitat "bona" fins a una qualitat "pobra" de l'aigua) durant el mes estudiat. L'escenari d'eutrofització analitzat, indica una qualitat mensual "bona" de la massa d'aigua estudiada. No obstant, en aquest cas, els valors diaris adoptats per l'índex varien dins d'un rang més estret (des d'una qualitat "excel·lent" a "regular") que el rang de variació de l'episodi d'abocament urbà. Finalment, per les dues estacions que presenten un escenari de risc piscícola, s'han obtingut valors mensuals de qualitat "bona" i "excel·lent". En el cas d'aquest tipus d'escenari, s'observa una variació menys sensible de l'índex a la qualitat de la massa d'aigua, de manera que el rang de qualitat diària és encara més estret que en el cas dels dos escenaris anteriors (abocament residual urbà i eutrofització).

D'aquesta anàlisi de dades de qualitat se'n conclou que l'índex CCME és una eina útil per tal de resumir i transmetre al públic la informació generada per les xarxes automàtiques de presa de mostra (les quals normalment presenten un nombre més reduït de variables però una resolució temporal superior a les dades obtingudes de les xarxes de presa de mostra manuals). A partir de la comparació dels diferents escenaris estudiats, una major sensibilitat als objectius definits en aquest treball s'identifica pel cas de l'escenari d'abocament residual urbà, seguit de l'escenari d'eutrofització i finalment, l'escenari de risc piscícola. Tot i ser adequat per a definir la qualitat de l'aigua, el CCME WQI és un índex particularment dissenyat com a eina de suport, a utilitzar conjuntament amb eines addicionals d'avaluació i interpretació de dades, de manera que es desaconsella el seu ús de forma aïllada.

4.3. Índex prioritari de risc de contaminació (basat en el procediment COMMPS) a les conques hidrogràfiques de Catalunya

L'any 2000, el Parlament Europeu va adoptar la Directiva Marc de l'Aigua (DMA), que estableix un marc per a l'acció comunitària en el camp de la política de l'aigua. Davant de l'adopció de la directiva, la Comissió i el Departament de Medi Ambient alemany van prendre la iniciativa de desenvolupar una proposta per a una llista de substàncies prioritàries [136]. La importància de l'elecció i el nombre de substàncies prioritàries que formen part de la llista rau en el fet que els estats membres de la Unió Europea es veuran obligats a establir una xarxa de control per aquestes substàncies. La metodologia desenvolupada per tal de generar la llista de substàncies prioritàries es troba descrita en el *Combined Monitoring-based and modelling-based Priority Setting scheme* (COMMPS) [137]. El procediment COMMPS es centra en la identificació de les substàncies prioritàries, i consisteix en l'establiment de 4 llistes: (i) una llista de control de substàncies orgàniques en el medi aquàtic, (ii) una llista de modelització toxicològica de les substàncies orgàniques en el medi aquàtic, (iii) una llista de control de substàncies orgàniques en sediments i (iv) una llista de control de metalls.

El procediment COMMPS pot ser classificat com un mètode de puntuació o una aproximació basada en índexs, on els diferents descriptors (paràmetres que participen en l'obtenció del valor de l'índex) s'agreguen donant un únic valor per a cada substància. La relació funcional aplicada així com els diferents factors de sospesament de cada descriptor, s'establiran en base a l'opinió de diversos experts dels diferents estats membres, de manera que l'índex es trobarà inevitablement afectat per un factor de subjectivitat.

A continuació, es presenta una descripció del mètode recomanat per la directiva europea i de la seva aplicació a l'elaboració d'un índex prioritari adaptat a les característiques específiques de les conques hidrogràfiques catalanes. Les dades utilitzades per tal de realitzar aquesta adaptació han estat generades per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), l'entitat encarregada de la gestió de les conques hidrogràfiques que es troben dins el territori català. Aquestes dades corresponen a la concentració de 50 compostos orgànics analitzats durant un període de 10 anys (des de l'any 1997 al 2006) en un total de 141 mostres d'aigües superficials.

Un cop obtingut l'índex prioritari de substàncies orgàniques contaminants per la regió mediterrània, es presenta una nova metodologia per a l'obtenció d'un nou índex prioritari de contaminació específic que defineixi la qualitat de l'aigua associada a cada localització o punt

Capítol 4

de presa de mostra, en funció de la presència d'aquestes substàncies (anomenat, a partir d'ara, índex prioritari de contaminació a les localitzacions). D'aquesta manera, les localitzacions seran classificades segons presentin més o menys risc de contaminació per les substàncies orgàniques presents a la llista. De la mateixa manera que en el cas de l'índex prioritari de substàncies, l'índex prioritari de contaminació a les localitzacions es basa en la combinació dels efectes tòxics causats pels contaminants, i en la concentració mitjana d'aquests detectada en una localització determinada durant un període de temps específic. L'índex proposat en aquest estudi proporciona un valor normalitzat entre 0 (pitjor qualitat de l'aigua) i 1 (millor qualitat de l'aigua), i es troba dividit en 5 categories descriptives de la qualitat de l'aigua.

Procediment COMMPS adaptat a les conques hidrogràfiques de Catalunya

El procediment COMMPS estableix determinats criteris per a l'establiment de l'índex prioritari de contaminació per tal que els resultats obtinguts siguin representatius i d'aquesta manera, comparables també entre els diferents estats membres [138]. En el cas de les conques catalanes, s'han adoptat criteris similars, com són:

- la substància ha d'haver estat detectada (amb l'obtenció d'un resultat positiu) almenys 5 vegades per tal de poder ser candidata en el procés de classificació
- la substància serà excloua si la seva detecció en valors per sobre del límit de detecció (>LD) és inferior al 10%
- aquells valors que es trobin per sota del límit de detecció (< LD) se'ls assignarà un valor igual a LD/2

Càlcul de l'índex prioritari per les substàncies

L'obtenció de l'índex prioritari I_{prio} per cadascuna de les substàncies a classificar s'obté mitjançant el producte entre l'índex d'exposició I_{exp} de la substància i el seu índex d'efecte I_{eff} :

$$I_{prio} = I_{exp} * I_{eff} \quad \text{Equació 4.1}$$

L'índex d'exposició, I_{exp} , es calcula com la mitjana aritmètica de tots els valors mesurats de la substància a totes les localitzacions. En aquest càlcul, només el valor corresponent al percentil 90, C_i , de tots els valors mesurats a totes les localitzacions es té en compte per a l'obtenció de l'índex d'exposició per cada substància, definit com:

$$I_{exp}(\text{substancia } i) = \frac{\log\left(C_i / (C_{\min} * 10^{-1})\right)}{\log\left(C_{\max} / (C_{\min} * 10^{-1})\right)} * 10 \quad \text{Equació 4.2}$$

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

On C_i és el percentil 90 de la mitjana aritmètica de les concentracions d'una substància determinada, és a dir, per cada substància, es calcula la mitjana aritmètica de la concentració a les diferents localitzacions i , posteriorment, els valors obtinguts s'ordenen de menys a més tallant en el 90% dels valors. El valor que es troba en la posició del 90% de tots els valors ordenats (el percentil 90), s'escull com a valor de C_i . C_{\min} i C_{\max} es defineixen com les concentracions mínima i màxima de les substàncies orgàniques a la fase aquosa (en aquest cas, C_{\max} ha estat fixada a 100 $\mu\text{g/L}$ i C_{\min} a 0,0001 $\mu\text{g/L}$ per totes les substàncies [136]). Aquests valors han estat fixats en el procediment COMMPS, pel fet de trobar-se propers als nivells màxim i mínim del percentil 90 de les concentracions de les diferents substàncies de la base de dades pels diferents estats membres de la Unió Europea.

La multiplicació de C_{\min} per 0,1 ha estat introduïda per tal d'evitar que el valor de l'índex d'exposició sigui igual a zero per aquelles substàncies amb una major concentració ($C_i = C_{\max}$), ja que això resultaria en un índex prioritari també igual a zero (l'índex prioritari és obtingut multiplicant l'índex d'exposició i l'índex d'efecte).

Per al càlcul de l'índex d'efecte, I_{eff} , es consideren tant els efectes directes com indirectes sobre els organismes aquàtics (de toxicitat i de bioacumulació potencial), així com els efectes indirectes sobre els humans per la seva ingestió a través de l'aigua o dels aliments contaminats (carcinogenicitat, mutagenicitat, efectes adversos en la reproducció i efectes crònics resultants de la ingestió oral).

Totes les dades utilitzades per al càlcul dels efectes han estat extretes de l'annex 1 del procediment COMMPS [139], excepte en el cas dels compostos etion i crisè, calculats tal com s'indica a continuació.

L'índex d'efecte correspon a la suma de 3 paràmetres: EFS_d (efectes aquàtics directes), EFS_i (efectes aquàtics indirectes), i EFS_h (efectes sobre humans):

$$I_{\text{eff}} = \text{EFS}_d + \text{EFS}_i + \text{EFS}_h \quad \text{Equació 4.3}$$

El càlcul dels efectes aquàtics directes, EFS_d , es basa en les concentracions per les que es considera que ja no existeix cap efecte sobre els organismes aquàtics (*predicted non-effect concentration*, PNEC), i es defineix com:

$$\text{EFS}_d = 5 * \frac{\log(\text{PNEC} / (10 * \text{PNEC}_{\max}))}{\log(\text{PNEC}_{\min} / (10 * \text{PNEC}_{\max}))} \quad \text{Equació 4.4}$$

On el $PNEC_{min}$ s'estableix a 0,000001 mg/L i el $PNEC_{max}$ a 1mg/L per a totes les substàncies. Les concentracions PNEC es troben definides per cada substància a la Taula A22 de l'annex 1 de la proposta de la llista de substàncies prioritàries [137]. De la mateixa manera que a l'Equació 4.2, la multiplicació del $PNEC_{max}$ per 10 s'efectua per tal d'evitar l'obtenció del logaritme d'un valor d'EFS_d igual a zero. Els valors del PNEC s'extrapolen a partir de dades de contaminació crònica o aguda, segons el mètode recollit a la documentació de les guies tècniques de la directiva (*Technical Guidance Documents, TGDs* [140]). Com que es tracta d'una aproximació conservativa, se seleccionarà aquella toxicitat aguda o crònica que sigui més baixa per a un grup taxonòmic determinat (la qual cosa implicarà que existeix toxicitat a menor concentració de la substància en qüestió). Posteriorment, la concentració seleccionada serà dividida per un factor de control per tal d'obtenir el valor final de PNEC. El factor de control dependrà tant de la grandària del conjunt de dades, com de la durada del test i dels nivells tròfics avaluats (veure Taula 4.1). En el cas que no hi hagi suficients dades disponibles sobre cap tipus d'efecte, 10 ng/L serà el valor del PNEC utilitzat per defecte. Si els dos valors, el de toxicitat aguda i el de toxicitat crònica es troben disponibles, normalment s'aconsella utilitzar el valor de la toxicitat crònica per al càlcul del PNEC. En el cas que es disposi de dades de contaminació aguda, aquesta s'avalua amb el LC50, que correspon a la concentració letal pel 50% dels individus del grup (veure Taula 4.1). D'altra banda, la concentració per la qual no s'observen efectes (NOEC) és el paràmetre indicador de la contaminació crònica. Com més baixa sigui aquesta concentració, més perillosa serà la substància, i per tant el valor del test serà dividit per un factor de control major. Tal com es mostra a la Taula 4.1, el factor de control serà diferent quan no s'observa efecte de la contaminació a llarg termini sobre un dels grups taxonòmics (peixos o invertebrats), sobre dos (peixos i/o invertebrats i/o algues) o sobre els tres grups.

A l'Equació 4.4, el factor igual a 5 correspon a l'anomenat factor de sospesament per als efectes directes (el qual és igual a 5 pel cas de substàncies orgàniques i igual a 8 per metalls).

Durada del test	Nombre de grups taxonòmics * pels quals es troba disponible el test de toxicitat	Factor de control
Test agudesa (LC50)	1	1000
	2	1000
	3	1000
Test crònic (NOEC)	1 (peixos o invertebrats)	100
	2 (peixos i/o invertebrats i/o algues)	50
	3 (peixos, invertebrats i algues)	10

* la representativitat dels grups taxonòmics següents es comprova normalment per tal d'avaluar la toxicitat aquàtica: peixos, invertebrats (principalment crustacis), i plantes (principalment algues).

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

Taula 4.1. Factors de control utilitzats per al càlcul de PNECs

El càlcul dels efectes aquàtics indirectes, EFS_i , mesura la bioacumulació potencial. Aquests efectes es calculen a partir del factor de bioconcentració (FBC) o bé a partir del $\log P_{ow}$ (coeficient de partició octanol-aigua), el qual també és una mesura de la bioacumulació potencial (veure Taula 4.2). Si tots dos valors es troben disponibles, s'aconsella utilitzar el FBC. Els valors del FBC i els del $\log P_{ow}$ utilitzats per obtenir la puntuació corresponent als efectes aquàtics indirectes es llisten a la Taula A22 de l'annex 1 de la proposta de la llista de substàncies prioritàries [137].

Log P_{ow}	Pes molecular	FBC	Puntuació
<3	o >700	<100	0
$3 \leq \log P_{ow} < 4$	i <700	100 - <1000	1
$4 \leq \log P_{ow} < 5$	i <700	1000 - <10000	2
≥ 5	i <700	>10000	3
No $\log P_{ow}$	i <700	No FBC	3

Taula 4.2. Puntuació assignada als efectes aquàtics indirectes

Finalment, per als efectes sobre humans, EFS_h , es tenen en compte les propietats CMR (carcinogenicitat, mutagenicitat i efectes sobre la reproducció) així com els efectes crònics. De manera general, s'utilitza la llista de frases R o frases de risc predominants com a mesura d'aquestes propietats. Les frases R són un conjunt numerat de frases i combinacions de frases utilitzades per descriure els riscos atribuïts a una substància. La classificació en frases R es troba disponible per a aquelles substàncies per les quals existeix una classificació europea oficial a la Directiva Europea 2001/59/EC [141] (veure Taula 4.3). La puntuació corresponent als efectes sobre humans i les frases R en les quals aquesta es basa es troben llistades a la Taula A22 de l'annex 1 de la proposta de la llista de substàncies prioritàries [137].

Carcinogenicitat	Mutagenicitat	Efectes sobre la reproducció	Efectes crònics (oral)	Puntuació
R45	R46	R47, R60 o R61	-	2
R40	R40	R62, R63 o R64	-	1,8
-	Sense test	Sense test	R48 en qualsevol combinació amb R23-R28	1,4
-	-	Sense test	R48 en qualsevol combinació amb R23-R28	1,2
-	-	-	R33	1

Taula 4.3. Frases R i puntuació assignada

Així doncs, l'índex d'efecte total per als compostos orgànics serà finalment calculat a partir de la suma dels tres paràmetres esmentats (seguint l'Equació 4.3). Els pesos relatius per aquests paràmetres utilitzats per al càlcul de l'índex prioritari I_{prio} han estat fixats seguint el consell dels experts i els resultats de l'anàlisi de sensibilitat de l'índex a partir de l'informe COMMPS. Aquests pesos han estat 5:3:2 per EFS_d : EFS_i : EFS_h , respectivament.

Els índexs d'efecte I_{eff} per les substàncies orgàniques en la fase aquosa així com els valors dels diferents paràmetres d'efecte es llisten a la Taula A22 de l'annex 1 de la proposta de la llista de substàncies prioritàries [137].

Els resultats obtinguts per cadascun dels compostos orgànics considerats a la regió catalana mediterrània (veure els compostos considerats a la Taula 4.4), tant pel que fa a l'índex d'exposició, l'índex d'efecte i l'índex prioritari, es mostren a la Figura 4.2.

Compostos	Família
Clorfenvinfòs	Compostos organoclorats
Clorpirifòs	
Diazinon	
Etion	
Fenitrotion	
Malation	
Azinfos-metil	
Paration-metil	
Molinat	
Atrazina-desetil	
Atrazina	
Simazina	
Terbutrina	
Terbutilazina	
Benzo(a)antracè	PAHs
Acenaftè	
Acenaftilè	
Antracè	
Crisè	
Fenantrè	
Fluorantè	
Fluorè	
Pirè	
4,4'-DDD	
4,4'-DDE	
4-4'-DDT	
a-hexaclorociclohexà	
Alaclor	
b-hexaclorociclohexà	

d-hexaclorociclohexà	
Endosulfan I	
Endosulfan II	
Endosulfan sulfat	
Hexaclorobenzè	
Lindà	
Metolaclor	
Pentaclorobenzè	
Trifluralina	
Pentaclorofenol	Pentaclorofenol
m/p-xilè	Solvents industrials
o-xilè	
Toluè	
Bromodiclorometà	VOX
Tribromometà	
Triclorometà	
Dibromoclorometà	
Diclorometà	
Tetracloroetè	
Tetraclorometà	
Tricloroetè	

Taula 4.4. Llista de compostos prioritaris classificats a les conques catalanes

A la Figura 4.2, es pot observar com les diferents famílies de compostos presenten comportaments diferenciats pel que fa als valors dels índexs d'exposició i d'efecte calculats, els quals donaran com a resultat final, un valor característic de l'índex prioritari.

Les famílies que presenten un major índex d'exposició (cosa que indica que es troben presents en un major nombre de localitzacions i a concentracions més elevades), són la família dels compostos orgànics volàtils (VOX) i la dels solvents industrials. Per aquest tipus de compostos, l'índex d'exposició presenta, en tots els casos, un valor molt per sobre de la mitjana calculada per totes les famílies (4,4). D'altra banda, la família de compostos amb un índex d'exposició menor és la dels plaguicides organoclorats, els quals acostumen a ser detectats a concentracions més petites en el medi ambient (tot i que la seva perillositat sigui molt elevada). Pel que fa a l'índex d'efecte, I_{eff} , el qual dóna una idea de la perillositat del compost tant per l'home com pels organismes aquàtics, els valors més elevats es detecten per les famílies dels hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) (especialment el benzo(a)antracè i l'acenaftilè) i dels plaguicides organoclorats (sobretot el DDT i els seus productes de degradació, l'hexaclorobenzè i el pentaclorofenol). Cal destacar que en el cas dels plaguicides organoclorats, els nivells més elevats de l'índex d'efecte coincideixen amb nivells força baixos de l'índex d'exposició. En aquest cas, es tracta doncs, de substàncies que malgrat presentar una elevada perillositat per l'home i per a la vida aquàtica, sortosament acostumen a ser detectades en el medi ambient a concentracions baixes, cosa que en certa manera atenua el

Capítol 4

seu impacte. Les famílies de les triazines, els solvents industrials i els compostos orgànics volàtils són les que presenten un índex d'efecte més baix, per sota de la mitjana calculada per totes les famílies (5,6) en la majoria de casos.

Les substàncies amb un índex prioritari, I_{prio} , més elevat són finalment el dibromoclorometà (VOX) i el benzo(a)antracè (PAH). En el cas del primer compost, es tracta d'una substància que presenta valors mitjans pels índexs d'exposició, I_{exp} , i efecte, I_{eff} , (6,3 i 6,1 respectivament), mentre que el benzo(a)antracè mostra un comportament totalment diferent, amb l'índex d'efecte més elevat de tots els compostos de la llista (9,3) però alhora, amb un índex d'exposició força baix (3,9). Tot i que sigui un dels compostos caracteritzats com més perillosos en l'àmbit de Catalunya, el fet que la seva presència en el medi (indicada per l'índex d'exposició) sigui baixa, fa que el seu risc no sigui tan elevat com podria arribar a ser.

Altres compostos que presenten també valors força elevats de l'índex prioritari, I_{prio} , són, en aquest ordre, l'acenaftilè (PAH), el triclorometà i tricloroetè (VOX), i el diazinon (compost organofosforat), entre d'altres. El compost que en aquest cas presenta un risc més baix és el pentaclorofenol, el qual malgrat tenir un índex d'efecte força elevat, presenta una exposició tant baixa dins de l'àrea d'estudi (la majoria de mesures es troben per sota del LD), que el risc total resultant queda minimitzat.

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

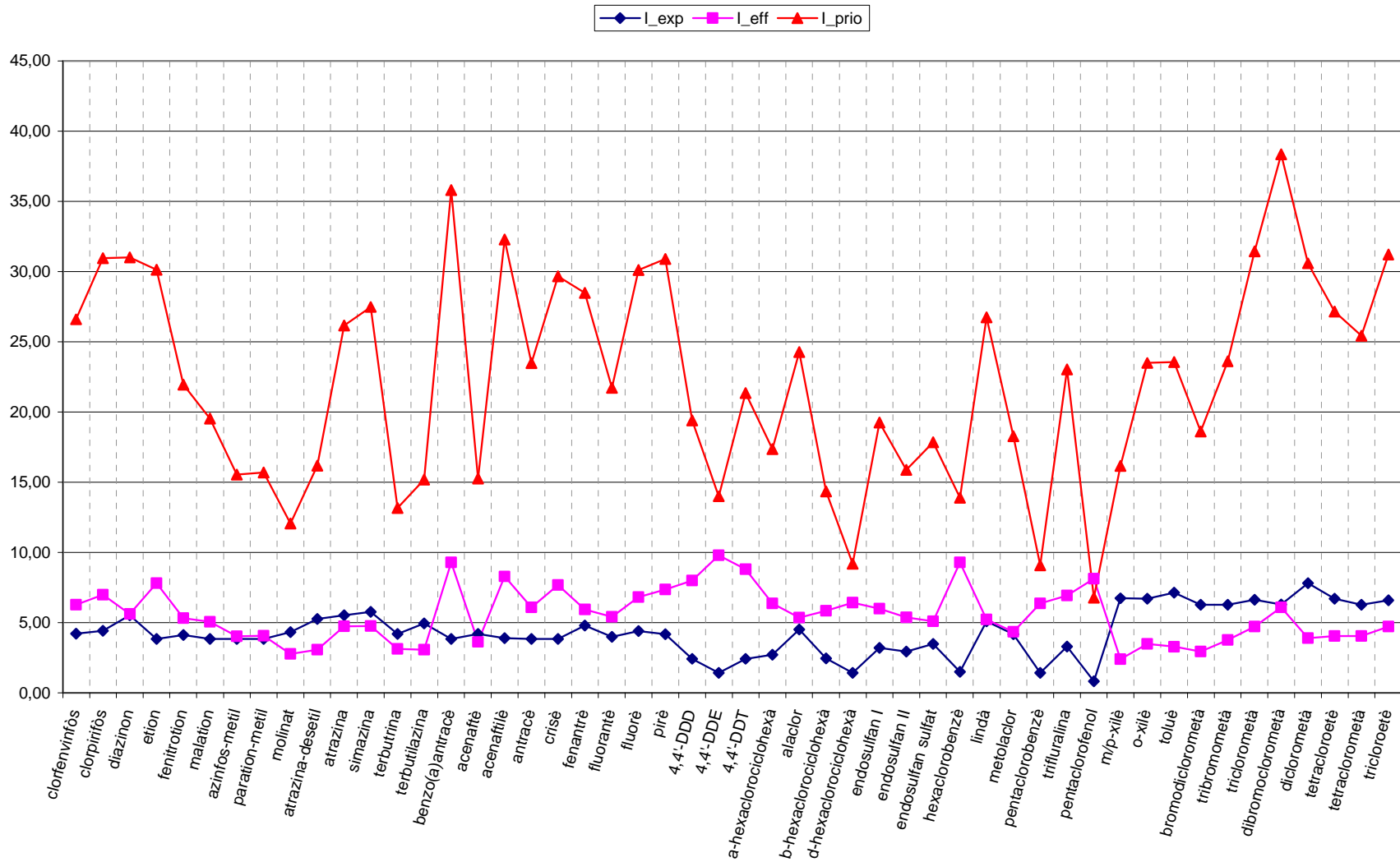


Figura 4.2. Representació gràfica de l'índex prioritari i els índexs d'exposició i d'efecte obtinguts per 50 compostos orgànics a les conques hidrogràfiques catalanes. Font : Elisabeth Teixidó

Càlcul de l'índex prioritari de contaminació de localitzacions

El criteri que s'ha escollit per tal de seleccionar els compostos orgànics a incloure en el càlcul de l'índex prioritari de localitzacions ha estat a partir del percentatge de valors de concentració d'aquests compostos que es troben per sobre del límit de detecció. En aquells casos en què aquest percentatge sigui igual o superior al 15%, el compost serà inclòs en el càlcul de l'índex. Així, finalment, 25 compostos orgànics han estat escollits per a l'avaluació del risc en els punts de presa de mostra. L'índex de contaminació a les localitzacions ha estat calculat mitjançant la multiplicació de l'índex d'exposició de les diferents substàncies detectades a la localització en qüestió pel corresponent índex d'efecte:

$$I(\text{localització } j) = \frac{\sum_{(\text{compost } i)} I_{\text{exp } ji} * I_{\text{eff}}}{n} \quad \text{Equació 4.5}$$

On $I(\text{localització } j)$ és l'índex prioritari de contaminació a la localització j , $I_{\text{exp } ji}$ la funció índex que descriu l'exposició a una substància determinada i en una localització concreta j , i I_{eff} és la funció índex que descriu els efectes directes i indirectes d'una substància. Finalment, n correspon al nombre de substàncies i , en aquest cas, compostos orgànics seleccionats en una localització determinada.

L'índex d'exposició per cada compost a cadascuna de les localitzacions es calcula de la següent manera:

$$I_{\text{exp}}(\text{substància } i) = \frac{\log\left(C_{\text{mean}, i} / (C_{\text{min}} * 10^{-1})\right)}{\log\left(C_{\text{max}} / (C_{\text{min}} * 10^{-1})\right)} * 10 \quad \text{Equació 4.6}$$

On $C_{\text{mean}, i}$ és la mitjana aritmètica de les concentracions d'un compost en una localització, i C_{min} i C_{max} prenen el mateix valor que en el càlcul de l'índex prioritari per substàncies (veure apartat anterior).

L'índex d'efecte es calcula, igualment, seguint el procediment descrit a l'apartat anterior per cada compost orgànic. Finalment, l'índex prioritari de contaminació a les localitzacions s'obté, degudament normalitzat, seguint l'equació següent:

$$I_{\text{norm}} = \frac{(I_{(\text{localització}, j)} - I_{\text{min}})}{(I_{\text{max}} - I_{\text{min}})} \quad \text{Equació 4.7}$$

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

On, I_{norm} és l'índex normalitzat a la localització contaminada, $I_{localitzacio j}$ és l'índex calculat a l'Equació 4.5, I_{min} és el valor més petit de l'índex calculat a l'Equació 4.5 i I_{max} el valor més elevat.

A la Figura 4.3 es representen els índexs prioritars de contaminació de localitzacions calculats sobre el territori de Catalunya mitjançant el procediment descrit en aquest apartat.

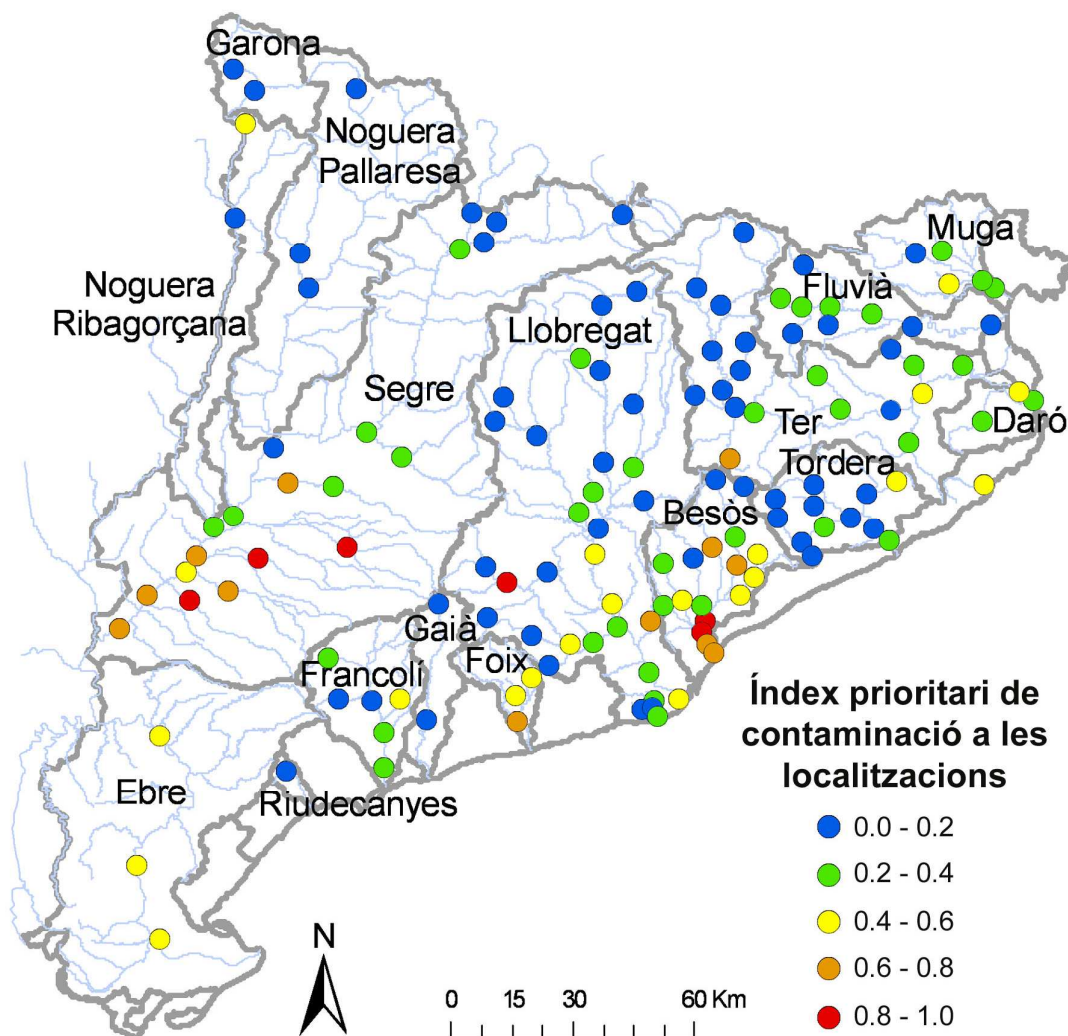


Figura 4.3. Representació gràfica de l'índex prioritari de contaminació a les localitzacions pel territori de Catalunya

Per a la seva representació gràfica, els valors normalitzats de l'índex prioritari de contaminació de localitzacions han estat dividits en 5 categories diferents d'igual rang, segons el nivell de contaminació de les aigües superficials. Aquestes categories van de 0 (nivell de contaminació inferior) a 1 (nivell de contaminació superior). Així, pel que fa a la contaminació per compostos químics orgànics a les aigües superficials dels rius que recorren pel territori català, les zones que es troben més al nord, corresponents a àrees muntanyoses on es localitza el naixement

Capítol 4

dels cursos fluvials, acostumen a presentar un índex prioritari de contaminació de localització més baix (mostres representades per colors blaus i verds a la Figura 4.3). Aquest resultat es considera normal, ja que es tracta de punts localitzats en zones amb un impacte antropogènic baix i, per tant, menys contaminades per aquests compostos.

Cal remarcar, en canvi, els elevats nivells de l'índex prioritari de contaminació de localitzacions que es detecten a la conca del riu Segre (afluent principal del riu Ebre), en l'àrea que es troba als voltants de Lleida. L'elevat risc que s'identifica en aquesta zona es podria atribuir a les pràctiques agrícoles que hi existeixen. Aquest tipus de contaminació es detecta també al riu Ebre, ja que les seves aigües també discorren per importants zones agrícoles, sobretot al llarg del seu trajecte abans d'arribar al territori català. També s'han identificat nivells importants d'aquest índex a la conca del riu Besòs, especialment en el seu curs baix, així com en alguna de les mostres mesurades a la conca del riu Llobregat. Aquests dos rius, presenten una important contaminació històrica, tant pel que fa a la indústria com a l'elevada densitat de població que suporten i, en menor nivell, a l'agricultura.

Així doncs, el mapa de la Figura 4.3 avalua i il·lustra, de manera sintètica, la situació de risc en què es troben els rius de les conques catalanes pel que fa a la contaminació per compostos orgànics. Aquest mapa podria ser utilitzat com a eina de seguiment de les diferents polítiques correctores en matèria ambiental. Una situació ambiental desitjable seria aquella en què les localitzacions analitzades presentin nivells de contaminació per sota del valor 0,4 de l'índex prioritari, és a dir, aquella on la representació gràfica de la Figura 4.3 aparegués dominada per punts blaus i verds.

4.4. Conclusions

Les conclusions principals extretes del capítol 4 es recullen a continuació:

- Els índexs de qualitat de l'aigua són eines útils per resumir la informació tècnica continguda en els grans conjunts de dades (sovint gran quantitat de mostres i paràmetres mesurats) obtingudes a partir de les campanyes i programes de seguiment ambiental, d'una manera que sigui intel·ligible i útil per a les administracions públiques i la societat en general
- L'índex CCME WQI ha estat seleccionat, degut als nombrosos avantatges que presenta respecte a altres índexs, com el més idoni per avaluar la qualitat de les aigües superficials a partir de dades generades per les xarxes automàtiques de mesura (les quals acostumen a

Utilització d'índexs per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua en una conca hidrogràfica

contenir menys variables que les dades generades per xarxes manuals, però amb una resolució temporal més elevada).

- L'índex CCME WQI ha estat validat per a la seva utilització sobre diversos escenaris i sobre diferents conques hidrogràfiques. Per a l'avaluació de la qualitat mensual d'una massa d'aigua es recomana el càlcul de l'índex CCME WQI a nivell diari i posteriorment la seva agregació en una mitjana mensual

- El procediment COMMPS proposat dins de la Directiva Marc de l'Aigua de l'UE, ha estat adaptat a l'àmbit de Catalunya, de manera que s'ha establert una llista de compostos orgànics prioritaris per al territori català, ordenats segons el seu risc sobre la salut humana i de l'ecosistema aquàtic

- El procediment COMMPS ha estat estès al càlcul d'un índex prioritari de contaminació de localitzacions, el qual ha permès representar la distribució geogràfica del risc de contaminació per compostos orgànics a les diferents localitzacions geogràfiques de Catalunya. S'han identificat les localitzacions que presenten una major situació de risc de contaminació orgànica

5. CONCLUSIONS GENERALS

Les conclusions generals assolides a partir del treball realitzat al llarg d'aquesta Tesi són:

1- S'ha realitzat la validació de diferents mètodes quimiomètrics i de l'estadística multivariant per a l'estudi i l'avaluació de les taules de dades obtingudes en els estudis de seguiment ambiental en diverses conques hidrogràfiques. Aquests mètodes han permès la identificació de les fonts i/o pautes principals de contaminació que afecten les àrees geogràfiques estudiades, les quals presenten problemàtiques de contaminació ambiental diferents. Aquests mètodes han estat especialment útils per a resumir la informació continguda en les bases de dades obtingudes a partir dels estudis de seguiment ambiental i per a la descripció de les pautes espacials i temporals de contaminació en elles detectades.

2- S'han estudiat les següents conques hidrogràfiques i problemàtiques ambientals: a) la contaminació per metalls pesants, compostos orgànics i fàrmacs en diferents compartiments ambientals de la conca del riu Ebre, b) la contaminació per compostos orgànics (productes fitosanitaris) en aigües superficials del delta del riu Ebre, i c) la contaminació per compostos orgànics a les aigües superficials de la conca del riu Llobregat.

Les conclusions assolides han estat: a) la delimitació de tres àrees geogràfiques dins de la conca del riu Ebre, en funció de les fonts de contaminació identificades. A la part alta (propera al naixement) del riu, s'hi detecten fonts de contaminació de tipus industrial i urbana; a la part central, hi domina una contaminació originada per les pràctiques agrícoles intensives, que accentuen un problema de salinització prèviament existent i inherent a la geologia de la zona; i finalment, a la part baixa (propera a la desembocadura) del riu, s'hi detecta una contaminació principalment d'origen industrial, encara que també segueix trobant-s'hi present una contribució per part de l'agricultura.

Les pràctiques agrícoles han estat identificades com la principal font de contaminació orgànica de les aigües superficials i subterrànies de la conca del riu Ebre. A més, la crema de males herbes i residus de plantes constitueix una font de contaminació de sòls i sediments per hidrocarburs aromàtics policíclics. Els compostos organoclorats procedents d'abocaments industrials s'identifiquen com una font de contaminació que afecta els sediments localitzats en el curs baix del riu. Els alquilfenols i productes farmacèutics, generats per la indústria i la urbanització han estat identificats com una font de contaminació afectant sobretot els compartiments aquàtics, amb un impacte molt reduït en sòls.

b) la identificació de dues tendències generals de la contaminació de productes fitosanitaris al delta del riu Ebre. D'una banda, una tendència espacial, distingint una font de contaminació

procedent del riu Ebre, descrita per la contribució de productes amb un ús general en l'agricultura, i una altra font originada en els canals del delta i descrita per productes fitosanitaris aplicats específicament sobre el cultiu de l'arròs. D'altra banda, una tendència temporal, diferenciant l'aplicació d'un important grup de productes fitosanitaris durant les primeres etapes del cultiu de l'arròs (mes de maig), d'altres pràctiques puntuals i dirigides a finalitats més específiques, que tenen lloc principalment durant el mes de juliol.

c) la identificació de les principals fonts de contaminació (industrials, urbanes i agrícoles) que existeixen dins de la conca hidrogràfica del riu Llobregat. S'ha realitzat la modelització determinista d'una de les fonts de contaminació de tipus agrícola identificades (descrita per la contribució de terbutrina i clorpirifós), a partir de la qual s'ha aconseguit establir una relació entre la quantitat d'aquests productes aplicada sobre els sòls agrícoles de la conca i la concentració posteriorment mesurada a les aigües superficials.

3- S'ha avaluat i validat el mètode de resolució multivariant de corbes per mínims quadrats alternats (MCR-ALS) en la seva aplicació a l'estudi de les taules i bases de dades ambientals i en la determinació de les pautes de contaminació que les afecten, especialment pel que fa a la seva aplicació a les aigües superficials. La utilització d'aquest mètode ha estat estesa i demostrada també pel cas d'altres compartiments ambientals, com són les aigües subterrànies, els sòls i els sediments.

4- S'han avaluat els efectes produïts sobre els resultats de l'aplicació del mètode MCR-ALS dels següents factors a) el mètode de pretractament inicial de les dades; b) el nivell de soroll i error experimental de les dades; c) les restriccions emprades en l'optimització ALS; d) l'estructura de les dades, sobretot en el cas de l'anàlisi simultània de múltiples conjunts de dades i de l'aplicació de les restriccions corresponents, com per exemple la d'estructura trilineal.

5- S'ha aplicat un model determinista a l'estudi de la dinàmica d'una conca hidrogràfica (en aquest cas, la conca del riu Llobregat). En primer lloc, s'ha modelitzat la dinàmica hidrològica i, posteriorment, la distribució dels contaminants (productes fitosanitaris) aplicats sobre els diferents cultius existents en el territori de la conca, al llarg de tot el curs fluvial. D'aquesta manera, ha estat possible establir una relació entre la quantitat de productes fitosanitaris aplicada sobre els sòls de la conca (pressió) i el seu nivell de detecció a les aigües fluvials (impacte).

6- S'ha proposat la integració de les metodologies quimiomètriques i deterministes per a l'avaluació de la qualitat ambiental de les conques hidrogràfiques. Aquesta integració possibilita

una ampliació del coneixement sobre la distribució de les fonts de contaminació dins de l'àmbit de la conca i, al mateix temps, facilita la presa de decisions a nivell de possibles actuacions de gestió per al control i la millora de la qualitat ambiental de la conca hidrogràfica. Mitjançant les metodologies quimiomètriques, és possible identificar les fonts principals de contaminació que afecten un àmbit determinat d'estudi i aquestes poden ser modelitzades posteriorment utilitzant els models deterministes. Això requereix, no obstant, una adaptació dels models deterministes a l'estudi de factors multivariable com són les fonts de contaminació, enlloc de la seva aplicació directa a variables individuals (les quals és possible que provenguin de més d'una font de contaminació diferent). Aquesta aproximació permet una millor presa de decisions per tal de regular les pràctiques que donen lloc als diferents problemes de contaminació dins de l'àmbit d'una conca hidrogràfica determinada.

7- Es proposa la utilització d'un índex fisicoquímic per a l'avaluació de la qualitat de les aigües superficials, el qual pot ser aplicat sobre les dades generades per les xarxes automàtiques de presa de mostra. Les xarxes automàtiques acostumen a mesurar simultàniament diverses variables en diferents localitzacions i amb una elevada resolució temporal. S'ha realitzat un estudi bibliogràfic dels diferents índexs fisicoquímics i s'han proposat aquells més adequats per al tractament de dades d'aquesta naturalesa. Aquests índexs han estat comparats en funció del compliment de diversos criteris i, finalment, l'índex del *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME WQI) ha estat seleccionat com el que presenta més avantatges de cara a la categorització de la qualitat de les aigües superficials a partir de dades de les estacions automàtiques. Aquest índex presenta una gran flexibilitat per a la selecció de les variables utilitzades en el seu càlcul, així com per a la fixació dels objectius màxims i mínims que hauran de complir les variables d'acord amb un ús final específic de la massa d'aigua.

8- S'ha adaptat el procediment *Combined Monitoring-based and modelling-based Priority Setting scheme* (COMMPS) per a l'establiment d'una llista de substàncies prioritàries de risc de contaminació per a l'àmbit de Catalunya. En base a aquest índex, s'ha elaborat també un índex prioritari de contaminació (en aquest cas, de contaminació per compostos orgànics) per localitzacions, el qual dóna una indicació de les localitzacions considerades de risc més elevat degut a la contaminació per substàncies químiques orgàniques, tenint en compte els efectes toxicològics sobre els humans i sobre l'ecosistema aquàtic.

9- S'han utilitzat els sistemes d'informació geogràfica (SIG), com a eina de representació i d'anàlisi de les dades i resultats obtinguts en els estudis quimiomètrics i deterministes. Aquesta és una eina complementària molt útil en l'estudi de la distribució de la contaminació en les conques hidrogràfiques. Aquestes metodologies permeten una millor comprensió i interpretació

de la distribució geogràfica de les diferents fonts de contaminació identificades a les àrees estudiades, ja que possibiliten l'establiment d'un lligam entre la informació ambiental (en aquest cas, dades de contaminació) i la informació geogràfica (les diferents localitzacions, usos i tipus de sòl, tipus d'activitats desenvolupades a localitzacions determinades, etc.). En alguns casos concrets ha estat possible, a més, la realització d'interpolacions mitjançant mètodes de predicció geostadística, que permeten obtenir una predicció de la possible distribució de les fonts de contaminació sobre un determinat territori.

Referències

- [1] JM Moran, MD Morgan, JH Wiersma, Introduction to environmental science, 2nd ed., Freeman and Company, New York, 1986
- [2] R Carson, Silent spring, Luis de Caralt, Barcelona, 1964
- [3] European Council (2000) Water Framework Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, Official Journal of the European Communities
- [4] European Council (2006) Directive 2006/118/CE of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 relating to groundwater protection against pollution and deterioration, Official Journal of the European Communities
- [5] European Council (1998) Directive 98/83/CE of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998 relating to the quality of drinking water, Official Journal of the European Communities
- [6] European Commission (2004) Decision 2004/248/CE of 10 March 2004 concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance, Official Journal of the European Communities
- [7] European Council (1986) Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, Official Journal of the European Communities
- [8] European Council (2003) Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement), Official Journal of the European Communities
- [9] X Domènech, Química ambiental, Miraguano, Madrid, 2001
- [10] B Arheimer, J Olsson, Integration and coupling of hydrological models with water quality models: Applications in Europe. Swedish Meteorological and Hydrological Institute (SMHI), Norrköping, Sweden, 2003
- [11] N Cressie, Statistics for spatial data, Wiley, USA, 1993
- [12] JW Einax, HW Zwanziger, S Geiss, Chemometrics in environmental analysis, VCH, Weinheim, Germany, 1997
- [13] TW Anderson, An introduction to multivariate statistical analysis, second ed., Wiley & Sons, 1984
- [14] G Matheron (1963) Principles of geostatistics, Econ Geol 58: 1246-1266
- [15] PA Burrough, RA McDonnell, Principles of geographical information systems, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998
- [16] D Comas, E Ruiz, Fundamentos de los sistemas de información geográfica, Ariel Geografía, Barcelona, 1993
- [17] X Pons (1996) Els sistemes d'informació geogràfica: la nova carta, Butll Inst Cat Hist Nat 64: 37-52
- [18] R Tauler, Interpretation of environmental data using chemometrics, in: Sample handling and trace analysis of pollutants: techniques, applications and quality assurance, D Barceló, Ed. Elsevier, Amsterdam, 2000
- [19] E Sánchez, BR Kowalski (1988) Tensorial calibration I. First-order calibration, J Chemom 2: 247-263

Referències

- [20] E Sánchez, BR Kowalski (1988) Tensorial calibration II. Second-order calibration, *J Chemom* 2: 265-280
- [21] GH Golub, CFV Loan, *Matrix computations*, John Hopkins University Press., Baltimore, USA, 1996
- [22] IT Jolliffe, *Principal Component Analysis*, Springer, New York, 2002
- [23] J Smeyers-Verbeke, *Handbook of chemometrics and qualimetrics*, Elsevier Science, Amsterdam, 1998
- [24] B Walczak, DL Massart (2001) Dealing with missing data: part I, *Chemom Intell Lab Syst* 58: 15-27
- [25] B Walczak, DL Massart (2001) Dealing with missing data: part II, *Chemom Intell Lab Syst* 58: 29-42
- [26] IM Farnham, AK Singh, KJ Stetzenbach, KH Johannesson (2002) Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data, *Chemom Intell Lab Syst* 60: 265-281
- [27] P Paatero, U Tapper (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics* 5: 111-126
- [28] PD Wentzell, TK Karakach, S Roy, MJ Martinez, CP Allen, M Werner-Washburne (2006) Multivariate curve resolution of time course microarray data, *BMC Bioinformatics* 7: 343
- [29] R Tauler (1995) Multivariate curve resolution applied to second order data, *Chemom Intell Lab Syst* 30: 133-146
- [30] R Bro (1997) PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemom Intell Lab Syst* 38: 149-171
- [31] S Wold, K Esbensen, P Geladi (1987) *Principal Component Analysis*, *Chemom Intell Lab Syst* 2: 37-52
- [32] RB Cattell, *The scientific use of factor analysis in behavioral and life sciences*, Plenum, New York, 1978
- [33] A deJuan, R Tauler (2003) Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures. Revisiting latest trends in multivariate resolution, *Anal Chim Acta* 500: 195-210
- [34] A deJuan, R Tauler (2006) Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications, *Crit Rev Anal Chem* 36: 163-176
- [35] R Tauler, I Marqués, E Casassas (1998) Multivariate curve resolution applied to three-way trilinear data: study of a spectrofluorimetric acid-base titration of salicylic acid at three excitation wavelenghts, *J Chemom* 12: 55-75
- [36] R Tauler, A Smilde, B Kowalski (1995) Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution, *J Chemom* 9: 31-58
- [37] W Windig, NB Gallagher, JM Shaver, BM Wise (2005) A new approach for interactive self-modeling mixture analysis, *Chemom Intell Lab Syst* 77: 85-96
- [38] W Windig, DA Stephenson (1992) Self-modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using the SIMPLISMA approach, *Anal Chem* 64 (22): 2735-2742
- [39] A deJuan, SC Rutan, R Tauler, Two-way data analysis: multivariate curve resolution - Iterative resolution methods, in: *Comprehensive chemometrics*, S Brown; R Tauler; R Walczak, Eds. Elsevier, Oxford, 2009, Vol. 2, pp 325-344
- [40] R Tauler, A deJuan, *Multivariate curve resolution*, in: *Practical guide to chemometrics*, P Gemperline, Ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, pp 417-474
- [41] J Jaumot, R Gargallo, A deJuan, R Tauler (2005) A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB, *Chemom Intell Lab Syst* 76: 101-110

Referències

- [42] J Jaumot, R Gargallo, R Tauler (2004) Noise propagation and error estimations in multivariate curve resolution alternating least squares using resampling methods, *J Chemom* 18: 327-340
- [43] R Tauler (2001) Calculation of maximum and minimum band boundaries of feasible solutions for species profiles obtained by multivariate curve resolution, *J Chemom* 15: 627-646
- [44] H Abdollahi, M Maeder, R Tauler (2009) Calculation and meaning of feasible band boundaries in multivariate curve resolution, *Anal Chem* 81: 2115-2122
- [45] J Jaumot, P Gemperline (2005) Non-negativity constraints for elimination of multiple solutions in fitting of multivariate kinetic models to spectroscopic data, *J Chemom* 19: 97-106
- [46] R Tauler, M Viana, X Querol, A Alastuey, RM Flight, PD Wentzell, PK Hopke (2009) Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies, *Atmos Environ* 43: 3989-3997
- [47] J Jaumot, JC Menezes, R Tauler (2006) Quality assessment of the results obtained by multivariate curve resolution analysis of multiple runs of gasoline blending processes, *J Chemom* 20: 54-67
- [48] R Tauler, M Maeder, A deJuan, Multiset data analysis: extended multivariate curve resolution, in: *Comprehensive chemometrics*, S Brown; R Tauler; R Walczak, Eds. Elsevier, Oxford, 2009, Vol. 2, pp 473-505
- [49] CL Lawson, RJ Hanson, *Solving least-squares problems*, 1st ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, US, 1974
- [50] R Bro, SD Jong (1997) A fast non-negativity-constrained least squares algorithm, *J Chemom* 11 (5): 393-401
- [51] L Blanchet, C Ruckebusch, JP Huvenne, A deJuan (2007) Hybrid hard- and soft-modelling applied to difference spectra, *Chemom Intell Lab Syst* 89: 26-35
- [52] S Mas, A deJuan, S Lacorte, R Tauler (2008) Photodegradation study of decabromodiphenyl ether by UV spectrophotometry and a hybrid hard- and soft-modelling approach, *Anal Chim Acta* 618: 18-28
- [53] E Peré-Trepat, R Tauler (2006) Analysis of environmental samples by application of multivariate curve resolution on fused high performance liquid chromatography-diode array detection mass spectrometry data, *J Chromatogr* 1131: 85-96
- [54] J Saurina, S Hernández-Cassou, R Tauler, A Izquierdo-Ridorsa (1998) Multivariate resolution of rank-deficient spectrophotometric data from first-order kinetic decomposition reactions, *J Chemom* 12: 183-203
- [55] A Smilde, R Bro, P Geladi, *Multi-way analysis: applications in the chemical sciences*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2004
- [56] M Terrado, D Barceló, R Tauler (2009) Quality assessment of the multivariate curve resolution alternating least squares method for the investigation of environmental pollution patterns in surface water, *Environ Sci Technol* 43: 5321-5326
- [57] DS Burdick (1995) An introduction to tensor-products with applications to multiway data analysis, *Chemom Intell Lab Syst* 28: 229-237
- [58] M Amrhein, B Srinivasan, D Bonvin, MM Schumacher (1996) On the rank deficiency and rank augmentation of the spectral measurement matrix, *Chemom Intell Lab Syst* 33: 17-33
- [59] A Izquierdo-Ridorsa, J Saurina, S Hernández-Cassou, R Tauler (1997) Second-order multivariate curve resolution applied to rank-deficient data obtained from acid-base spectrophotometric titrations of mixtures of nucleic bases, *Chemom Intell Lab Syst* 38: 183-196
- [60] F Calvete, J Carrera, *Geoestadística: aplicaciones a la hidrología subterránea*, Centro internacional de métodos numéricos en ingeniería, UPC, Barcelona, 1990

Referències

- [61] P Goovaerts, Geostatistics for natural resources evaluation, Oxford University Press, Oxford, New York, 1997
- [62] DG Krige, A statistical approach to some mine valuations and allied problems at the Witwatersrand. University of Witwatersrand, 1951
- [63] G Matheron, The theory of regionalized variables and its applications, Les cahiers du CMM, Fasc. No. 5. ENSMP, Paris, 1971
- [64] K Chokmani, TBMJ Ouarda (2004) Physiographical space-based kriging for regional flood frequency estimation at ungauged sites, *Water Resour Res* 40 (12): 1-13
- [65] N Guillemette, A St-Hilaire, TBMJ Ouarda, N Bergeron, E Robichaud, L Bilodeau (2009) Feasibility study of a geostatistical modelling of monthly maximum stream temperatures in a multivariate space, *J Hydrol* 364: 1-12
- [66] NH Crawford, RK Linsley, Digital simulation in hydrology: Stanford watershed model IV. Techn. Rep. n° 39, Stanford Univ. California, 1966
- [67] J Deschenes, JP Villeneuve, E Ledoux, G Girard (1985) Modelling the hydrologic cycle: The MC model. Part I - Principles and descriptions, *Nordic Hydrol* 16 (5): 257-272
- [68] J Deschenes, JP Villeneuve, E Ledoux, G Girard (1985) Modelling the hydrologic cycle: The MC model. Part II - Modelling applications, *Nordic Hydrol* 16 (5): 273-290
- [69] G Girard, R Charbonneau, G Morin, Modèle hydrophysiographique, in: *Comptes-rendus Symp.Int. sur les techniques de modèles mathématiques appliquées aux systèmes de ressources en eau*. Environnement Canada, Ottawa, 1972, Vol. 1, pp 190-205
- [70] G Morin, JP Fortin, JP Lardeau, W Sochanska, S Paquette, Modèle CEQUEAU: manuel d'utilisation. Rapport Scientifique n° 93, INRS-Eau, 1981
- [71] MB Abbot, JC Bathurst, JA Cunge, PE O'Connell, J Rasmussen (1986) An introduction to the European hydrological system "SHE", 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system, *J Hydrol* 87: 45-59
- [72] MB Abbot, JC Bathurst, JA Cunge, PE O'Connell, J Rasmussen (1986) An introduction to the European hydrological system "SHE", 2: Structure of a physically-based, distributed modelling system, *J Hydrol* 87: 61-77
- [73] A Rango (1985) Assessment of remote sensing input to hydrologic models, *AWRA, Water Res Bull* 21: 423-432
- [74] ID Moore, EM O'Loughlin, GJ Burch (1988) A contour-based topographic model for hydrological and ecological applications, *Earth Surf Processes and Landforms* 13: 305-320
- [75] JP Fortin, JP Villeneuve, C Bocquillon *Hydrotel, Physitel, and Imatel: an integrated application of remote sensing and GIS to hydrological modeling, on Microcomputer*, International Symposium of Remote Sensing and Water Resources, Enschede, Holland, 1990; pp 793-804
- [76] R Turcotte, JP Fortin, AN Rousseau, S Massicotte, JP Villeneuve (2001) Determination of the drainage structure of a watershed using a digital elevation model and a digital river and lake network, *J Hydrol* 240: 225-242
- [77] WJ Rawls, DL Brakensiek, Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in: *Unsaturated flow in hydrologic modeling: theory and practice*, Series C: Mathematical and physical sciences, Kluwer Academic Publishers, 1989, Vol. 275, pp 275-300
- [78] JP Fortin, R Turcotte, S Massicotte, R Moussa, J Fitzback, JP Villeneuve (2001) A distributed watershed model compatible with remote sensing and GIS data. Part I: Description of the model, *J Hydrol Eng* 6 (2): 91-99
- [79] JP Fortin, R Turcotte, S Massicotte, R Moussa, J Fitzback, JP Villeneuve (2001) A distributed watershed model compatible with remote sensing and GIS data. Part II: Application to the Chaudière watershed, *J Hydrol Eng* 6 (2): 100-108

Referències

- [80] JP Fortin, A Royer, Le modèle hydrologique HYDROTEL. Bases théoriques. Québec, 2004
- [81] KJ Beven, Interflow, in: Unsaturated flow in hydrologic modeling: theory and practice Series C: Mathematical and physical sciences, Kluwer Academic Publishers, 1989, Vol. 275, pp 191-219
- [82] I Rodríguez-Iturbe, JB Valdés (1979) The geomorphologic structure of hydrologic response, Water Resour Res 15 (6): 1409-1420
- [83] R Quilbé, AN Rousseau (2007) GIBSI: an integrated modelling system for watershed management - sample applications and current developments, Hydrol Earth Syst Sci 11: 1785-1795
- [84] AN Rousseau, A Mailhot, R Quilbé, JP Villeneuve (2005) Information technologies in the wider perspective: integrating management functions across the urban-rural interface, Environ Model Softw 20: 443-455
- [85] JP Villeneuve, C Blanchette, M Duchemin, JF Gagnon, A Mailhot, AN Rousseau, M Roux, JF Tremblay, R Turcotte, Rapport final du projet GIBSI: Gestion Intégrée des Bassins versants à l'aide d'un Système Informatisé. INRS-Eau, Sainte-Foy, 1998
- [86] L.A.S., Grassland user's guide for Windows95 and WindowsNT, Version 1.0. Logiciels et Applications Scientifiques (L.A.S.) Inc., Montréal, 1996
- [87] U.S.-CERL, GRASS Reference Manual. Campaign III. U.S. Army Corps of Engineers, 1988
- [88] KG Renard, GR Foster, GA Weesies, DK McLoold, DC Yoder, Predicting soil erosion by water: a guide to conservation planning with the revised universal soil loss equation (RUSLE). U.S. Department of Agriculture, Washington, 1997
- [89] WH Wischmeier, DD Smith, Predicting rainfall erosion losses - A guide to conservation planning. U.S. Department of Agriculture, Washington D.C., 1978
- [90] JG Arnold, JR Williams, R Srinivasan, KW King, SWAT. Manual. USDA, Agricultural Research Service and Blackland Research Center, Texas, 1996
- [91] JG Arnold, JR Williams, The EPIC model, in: Computer models of watershed hydrology, VP Singh, Ed. Water Resources Publications, Highlands Ranch, CO, 1995, pp 847-908
- [92] LC Brown, TOB Jr, The enhanced stream water quality models QUAL2 and QUAL2E-UNCAS: Documentation and user manual. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 1987
- [93] Gencat, Sortida a la Ribera. www.xtec.net/cda-delta (Juny 2009)
- [94] A Navarro, Distribució i comportament de contaminants orgànics prioritaris a la conca hidrogràfica del riu Ebre. Tesi Doctoral. Departament de Química Ambiental, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya, 2009
- [95] MP Ormad, JS Ratia, L Rodríguez, JL Ovelleiro (2008) Levels and distribution of DDT in the Cinca River (Spain), Water Environ Res 80 (5): 464-471
- [96] OC Amaral, R Otero, JO Grimalt, J Albaiges (1996) Volatile and semi-volatile organochlorine compounds in tap and riverine waters in the area of influence of a chlorinated organic solvent factory, Water Res 30 (8): 1876-1884
- [97] JLP López-Oliva, Red de Control de Sustancias Peligrosas. Agua, sedimentos y biota. Área de calidad de aguas de la Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, España, 2002
- [98] European Council (1976) Directive 76/464/EEC 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community, Official Journal of the European Communities

Referències

- [99] JAC Barth, P Grathwohl, HJ Fowler, A Bellin, MH Gerzabek, GJ Lair, D Barceló, M Petrovic, A Navarro, P Négrel, E Petelet-Giraud, D Darmendrail, H Rijnaarts, A Langenhoff, Jd Weert, A Slob, E Frank, A Gutierrez, R Kretzschmar, T Gocht, D Steidle, F Garrido, KC Jones, S Meijer, C Moeckel, A Marsman, G Klaver, T Vogel, C Bürger, O Kolditz, HP Broers, N Baran, J Joziase, Wv Tümpling, PV Gaans, C Merly, P Chapman, S Brouyere, JB Aguilar, P Orban, N Tas, H Smidt (2008) Mobility, turnover and storage of pollutants in soils, sediments and waters: achievements and results of the EU Project AquaTerra. A review, *Agron Sustainable Dev* 28
- [100] A Hildebrandt, Análisis y vigilancia de plaguicidas en aguas subterráneas y suelos. Tesis Doctoral. Química Ambiental, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya, 2008
- [101] M Gros, Anàlisi, eliminació i destí de fàrmacs en el medi ambient aquàtic. Tesis doctoral. Departament de Química Ambiental, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya, 2009
- [102] DW Kolpin, ET Furlong, MT Meyer, EM Thurman, SD Zaugg, LB Barber, HT Buxton (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance, *Environ Sci Technol* 36: 1202-1211
- [103] AC Alder, A Bruchet, M Carballa, M Clara, A Joss, D Löffler, CS McArdell, K Milksh, F Omil, T Tuhkanen, T Ternes, Consumption and occurrence in human pharmaceuticals, hormones and fragrances, in: T Ternes; A Joss, Eds. IWA Publishing, London, England, 2006
- [104] S Mañosa, R Mateo, R Guitart (2001) A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife, *Environ Monit Assess* 71: 187-205
- [105] JO Grimalt, JI Gomezbelinchon, R Llop, J Albaigés (1988) Water-phase distribution of hexachlorobenzene in a deltaic environment (Ebre delta, Western Mediterranean), *Chemosphere* 17 (10): 1893-1903
- [106] JW Readman, TA Albanis, D Barceló, S Galassi, J Tronczynski, GP Gabrielides (1993) Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters - Results from a Med Pol pilot survey, *Marine Pollut Bull* 26 (11): 613-619
- [107] IK Konstantinou, DG Hela, TA Albanis (2006) The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, *Environ Pollut* 141: 555-570
- [108] TCR Santos, JC Rocha, D Barceló (2000) Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection, *J Chromatogr A* 879: 3-12
- [109] M Kuster, MJL deAlda, C Barata, D Raldúa, D Barceló (2008) Analysis of 17 polar to semi-polar pesticides in the Ebro river delta during the main growing season of rice by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta* 75: 390-401
- [110] JM Casas, H Rosas, M Solé, C Lao (2003) Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin, Spain, *Environ Geol* 44: 325-332
- [111] JC Bathurst, A Burton, BG Clarke, F Gallart (2006) Application of the SHETRAN basin-scale, landslide sediment yield model to the Llobregat basin, Spanish Pyrenees, *Hydrol Processes* 20: 3119-3138
- [112] R Cespedes, S Lacorte, D Raldúa, A Ginebreda, D Barceló, B Piña (2005) Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain), *Chemosphere* 61 (11): 1710-1719
- [113] M Kuster, MJL deAlda, MD Hernando, M Petrovic, J Martín-Alonso, D Barceló (2008) Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat River basin (Barcelona, Spain), *J Hydrol* 358 (1-2): 112-123

Referències

- [114] ST Gower, JM Norman (1991) Rapid estimation of leaf area index in conifer and broad-leaf plantations, *Ecology* 72 (5): 1896-1900
- [115] R Turcotte, AN Rousseau, JP Fortin, JP Villeneuve, Development of a process-oriented, multiple-objective calibration strategy accounting for model structure, in: *Advances in calibration of watershed models. Water Science and Application*, AGU, 2003, Vol. 6, pp 153-163
- [116] R Turcotte, LG Fortin, V Fortin, JP Fortin, JP Villeneuve (2007) Operational analysis of the spatial distribution and temporal evolution of the snowpack water equivalent in Southern Québec, Canada, *Nordic Hydrol* 38 (3): 211-234
- [117] MP Lavigne, Modélisation du régime hydrologique et de l'impact des coupes forestières sur l'écoulement du ruisseau des eaux-volées à l'aide d'Hydrotel. Mémoire M. Sc. en Science de l'Eau. 2006
- [118] R Turcotte, P Lacombe, C Dimnik, JP Villeneuve (2004) Prévision hydrologique distribuée pour la gestion des barrages publics du Québec, *Can J Civ Eng* 31 (2): 308-320
- [119] J Bech, P Tume, M Sokolovska, F Reverter, P Sanchez, L Longan, J Bech, A Puente, T Oliver (2008) Pedogeochemical mapping of Cr, Ni, and Cu in soils of the Barcelona Province (Catalonia, Spain): relationships with soil physico-chemical characteristics, *J Geochem Explor* 96: 106-116
- [120] N Hudson, Soil conservation, BT Batsford Limited, London, 1995
- [121] SA Abassi, Water Quality Indices. State of the art. INCOH/SAR-25/2002, National Institute of Hydrology, Roorkee, 2002
- [122] WR Ott, Water Quality Indices: a survey of indices used in the United States. EPA-600/4-78-005, Monitoring Technology Division, Washington D.C., 1978
- [123] SA Abbasi, DS Arya, Environmental impact assessment, Discovery Publishing House, New Delhi, 2000
- [124] RM Brown, NI McClelland, RA Deininger, RG Tozer (1970) A water quality index- do we dare?, *Water Sewage Works* 117: 339-343
- [125] HM Joung, WW Miller, CN Mahannan, JC Guitjens, A water quality index based on multivariate factor analysis. Experiment Station J Series No.378, University of Nevada, Reno, 1978
- [126] HT Kung, LG Ying, YC Liu (1992) A complementary tool to water quality index: fuzzy clustering analysis, *Water Resour Bull* 28 (2): 525-533
- [127] B Parinet, A Lhote, B Legube (2004) Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management - application to a tropical lake system, *Ecol Modell* 178: 295-311
- [128] ACA, Agència Catalana de l'Aigua. <http://aca-web.gencat.cat/aca>
- [129] SF Pesce, DA Wunderlin (2000) Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba city (Argentina) on Suquia River, *Wat Res* 34 (11): 2915-2926
- [130] SM Liou, SL Lo, SH Wang (2004) A generalized water quality index for Taiwan, *Environ Monit Assess* 96: 35-52
- [131] CCME, Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index 1.0, Technical Report. Canadian Council of Ministers of the Environment, MB, Canada, 2001
- [132] F Khan, T Husain, A Lumb (2003) Water quality evaluation and trend analysis in selected watersheds of the Atlantic region of Canada, *Environ Monit Assess* 88: 221-242
- [133] A Lumb, D Halliwell, T Sharma (2006) Application of CCME Water Quality Index to monitor water quality: a case of the Mackenzie River basin, Canada, *Environ Monit Assess* 113: 411-429

Referències

- [134] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2008) Orden ARM/2656/2008 de la Instrucción de Planificación Hidrológica
- [135] European Council Directive 75/440/CEE of the Council related to the required water quality for surface water used for public supply, Official Journal of the European Communities
- [136] European Commission (1999) Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, 98/788/3040/DEB/E1, Luxembourg
- [137] http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/preparation_priority_list (2009)
- [138] S Uhlig, Assessment of options of the statistical treatment and evaluation of monitoring data within the COMMPS procedure. Final report. Study contract: B4-3040/98/000784/MAR/E1, 1999
- [139] http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/commps_annex.pdf (2009)
- [140] Technical guidance documents in support of the Commission Directive 93/67/ECC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation 1488/94 on risk assessment for existing substances. <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/tgd> (2009)
- [141] European Commission (2001) Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances, Official Journal of the European Communities

Annex I

Relació de publicacions presentades en aquesta Tesi

- Marta Terrado, Damià Barceló, Romà Tauler, Quality assessment of the multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) method for the investigation of environmental pollution patterns. *Environmental Science and Technology* 43 (2009): 5321-5326
- Marta Terrado, Damià Barceló, Romà Tauler, Identification and distribution of contamination sources in the Ebro River basin by chemometric modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70 (2006): 691-704
- Marta Terrado, Damià Barceló, Romà Tauler, MCR-ALS modelling of organic pollution patterns in the Ebro River surface water-groundwater-sediment-soil system. *Analytica Chimica Acta* (acceptat)
- Marta Terrado, Marina Kuster, Demetrio Raldúa, Miren López de Alda, Damià Barceló, Romà Tauler, Use of chemometric and geostatistical methods to evaluate pesticide pollution in the irrigation and drainage channels of the Ebro River delta during the rice-growing season. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (2007): 1479-1488
- Marta Terrado, Martin-Pierre Lavigne, Sebastien Tremblay, Sophie Duchesne, Jean-Pierre Villeneuve, Alain N. Rousseau, Damià Barceló, Romà Tauler, Distribution and assessment of surface water contamination by application of chemometric and deterministic models. *Journal of Hydrology* 369 (2009): 416-426
- Marta Terrado, Elena Borrell, Sergio de Campos, Damià Barceló, Romà Tauler, Surface water quality indices for the analysis of data generated by automated sampling networks. *Trends in Analytical Chemistry* (acceptat)

Altres publicacions fora de l'àmbit d'aquesta Tesi:

- Meritxell Gros, Marta Terrado, Mira Petrovic, Romà Tauler, Damià Barceló, Occurrence and distribution of pharmaceuticals of major human and veterinary consumption in river waters along the Ebro River basin (NE Spain) (publicació en preparació)

Annexos

- Elisabeth Teixidó, Antoni Ginebreda, Marta Terrado, Romà Tauler, Quality assessment of surface waters using COMMPS risk priority indexes for substances and sites (publicació en preparació)
- Monica Felipe-Sotelo, Lluís Gustems, Isabel Hernández, Marta Terrado, Romà Tauler, Investigation of geographical and temporal distribution of tropospheric ozone in Catalonia (North-East Spain) during the period 2000-2004 using multivariate data analysis methods. *Atmospheric Environment* 40 (2006): 7421-7436

Annex II

Acrònims

ACA	Agència Catalana de l'Aigua
ANOVA	Tècniques d'anàlisi de la variància
AP	Alquilfenol, <i>alkylphenol</i>
BV3C	Balanç vertical en 3 capes
BWW	<i>Models de referència per la directive marc de l'aigua, Benchmark models for the water framework directive</i>
CCME WQI	Índex de qualitat de l'aigua del consell canadenc de ministres de medi ambient, <i>Canadian Council of Ministers of the Environment water quality index</i>
CHE	<i>Confederación hidrográfica del Ebro</i>
CMR	Propietats de carcinogenicitat, mutagenicitat i efectes sobre la reproducció
COCA	Xarxa de control de la qualitat
COMMPS	<i>Combined monitoring-based and modelling-based priority setting scheme</i>
CR	Coeficient de recessió
DAR	Departament d'agricultura, alimentació i acció rural de la Generalitat de Catalunya
DBO	Demanda biològica d'oxigen
DDT	Diclorodifeniltricloroetà
DMA	Directiva Marc de l'Aigua
EDAR	Estació depuradora d'aigües residuals
EEA	Agència Europea del medi ambient, <i>European Environmental Agency</i>
EFS _d	Efectes aquàtics directes
EFS _h	Efectes en humans
EFS _i	Efectes aquàtics indirectes
ETP	Evapotranspiració potencial
ETR	Evapotranspiració real
FBC	Factor de bioconcentració
FETP	Factor d'evapotranspiració potencial
GC-MS	Cromatografia de gasos-espectrometria de masses, <i>gas chromatography-mass spectrometry</i>
GIBSI	Model de gestió integrada de les conques hidrogràfiques mitjançant un sistema informatitzat, <i>Gestion Intégrée des Bassins versants à l'aide d'un Système Informatisé</i>
HCB	Hexaclorobenzè
ICA	Zarxa integrada de qualitat de les aigües
ICC	Institut Cartogràfic de Catalunya
ICONA	Institut per la conservació de la natura
INRS	Institut Nacional de la Recerca Científica, <i>Institut National de la Recherche Scientifique</i>
ISQA	Índex simplificat de la qualitat de l'aigua
LC-DAD	Cromatografia de líquids-detecció díode array, <i>liquid chromatography-diode array detection</i>
LC-MS	Cromatografia de líquids-espectrometria de masses, <i>liquid chromatography-mass spectrometry</i>
LD	Límit de detecció
MANOVA	Anàlisi multivariant de la variància
MCR	Resolució multivariant de corbes, <i>multivariate curve resolution</i>
MCR-ALS	Resolució multivariant de corbes per mínims quadrats alternats, <i>multivariate curve resolution alternating least squares</i>

Annexos

MDE o MNE	Model digital d'elevacions o model numèric d'elevacions
MES	Materials en suspensió
NP	Nonilfenol, <i>Nonylphenol</i>
NSF WQI	Índex de la qualitat de l'aigua de la <i>National Sanitation Foundation</i>
OC	Organoclorat
OP	Octilfenol, <i>Octylphenol</i>
PAH	Hidrocarbur aromàtic policíclic, <i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
PARAFAC	Anàlisi de factors paral·lels, <i>parallel factor analysis</i>
PC	Component principal, <i>principal component</i>
PCA	Anàlisi de components principals, <i>principal component analysis</i>
PCB	Bifenil policlorat, <i>Polychlorinated biphenil</i>
PLS	Mínims quadrats parcials, <i>partial least squares</i>
PMF	Factorització positiva de la matriu, <i>positive matrix factorization</i>
PNEC	Concentració predita sense efecte, <i>predicted non-effect concentration</i>
PO	Model de simulació del transport de nitrogen i fòsfor dins del sistema GIBSI
PS	Model de simulació del transport de productes fitosanitaris dins del sistema GIBSI
PVC	Clorur de polivinil
RCSP	<i>Red de control de sustancias peligrosas</i>
RUSLE	Equació universal revisada de la pèrdua de sòl
SAICA	Sistema automàtic d'informació de la qualitat de les aigües
SAIH	Sistema automàtic d'informació hidrològica
SDI	Índex de sensibilitat a la desertificació, <i>sensitivity desertification index</i>
SIG	Sistema d'informació geogràfica
SVD	Descomposició de valors singulars, <i>singular value decomposition</i>
TIN	Xarxa irregular triangular, <i>triangulated irregular network</i>
TOC o COT	Carboni orgànic total
UE	Unió Europea
UHRH	Unitat hidrològica relativament homogènia
USDA	Departament d'agricultura dels Estats Units, <i>United States Department of Agriculture</i>
US EPA	Agència de protecció ambiental dels Estats Units, <i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	Servei de vigilància geològica dels Estats Units, <i>United States Geological Survey</i>
USLE	Equació universal de la pèrdua de sòl, <i>universal soil loss equation</i>
USS	Unitat de simulació espacial
UTM	<i>Universal Transverse Mercator</i>
VOX	Compostos orgànics volàtils
WALS	Sospesament de mínims quadrats alternats, <i>weighted alternating least squares</i>
ZEPA	Zona especial de protecció per a les aus

Annex III

Llista de taules i paràmetres de la base de dades de GIBSI necessaris per a la implementació del model PS a la conca hidrogràfica del riu Llobregat (les taules no modificades no figuren a la llista)

Models: **TS=tots**, **H=hidrològic**, **E=erosió**, **D=dates** (subprograma dels models PO i PS que serveix per determinar les dates per les pràctiques agrícoles), **PO=transport nitrogen-fòsfor**, **PS=transport productes fitosanitaris**, **T=transpath** (model independent que utilitza dades del model PO), **Q=qualitat**, **G=GIBSI**

ClassificationOccupationSol * (P)

Classes d'ocupació del sòl presents a la conca

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Grass	Identificador de la classe d'ocupació del sòl Nom de la classe d'ocupació del sòl	Enter	TS
Nom	(physitel)	Text (20)	TS
Description	Descripció de la classe d'ocupació del sòl Indica si la classe d'ocupació del sòl és	Text(50)	TS
Agricole	agrícola (0 = no, 1 = si).	Enter	D,E,PO,PS

CouchesBassins *

Propietats de la conca (es tracta de dades que s'utilitzen per la representació, per tant, no són necessàries per

cap dels models. Algunes ni tan sols han estat insertades a la taula)

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
Altitude	Altitud mitjana de la conca [m]	Real	Q
Latitude	Latitud mitjana de la conca [graus]	Real	Q
Longitude	Longitud mitjana de la conca [graus]	Real	Q
Meridien	Meridià estàndard de la conca	Real	Q
Nom	Nom de la conca	Text (50)	Q
NuageMoy	Ennuvolament mitjà [fracció]	Real	Q
PresMoy	Pressió baromètrica mitjana [mbar]	Real	Q
THumMoy	Temperatura humida mitjana [°C]	Real	Q
TSecMoy	Temperatura seca mitjana [°C]	Real	Q
VVentMoy	Velocitat mitjana del vent [m/s]	Real	Q
CarteSousBassin	Nom del mapa (per defecte: bassin_sous@permanent).	Text (80)	Q
TypeCarte	(per defecte: 1)	Enter	Q

CouchesBassinsErosion *

Paràmetres necessaris pel model d'erosió

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
CoErosPluieC	Coefficient pel càlcul de l'erosivitat de les precipitacions (període càlid) [MJ/ha.h]	Real	E
CoErosPluieF	Coefficient pel càlcul de l'erosivitat de les precipitacions (període fred) [MJ/ha.h]	Real	E
CoErosRuisC	Coefficient pel càlcul de l'erosivitat de l'escolament (període càlid) [MJ/ha.mm]	Real	E

Annexos

CoErosRuisF	Coefficient pel càlcul de l'erosivitat de l'escolament (període fred) [MJ/ha.mm]	Real	E
CoTrans	Coefficient pel càlcul de la capacitat de transport al sòl	Real	E
EroPrecExp	Exponent pel càlcul de l'erosivitat de les precipitacions	Real	E
ErosAnMoy	Erosivitat anual mitjana de les precipitacions [MJ.mm/ha.h]	Real	E
LargDebCo	Coefficient pel càlcul de la relació amplada-cabal	Real	E
LargDebExp	Exponent pel càlcul de la relació amplada-cabal	Real	E
SolDegele	Durada del període sense gel al sòl (dies)	Enter	E

CouchesBassinsGroupe * (H)

Paràmetres associats a les subconques del model Hydrotel (grups d'UHRHs (USSs)).

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_GroupeUSS	Identificador del grup d'UHRHs.	Enter	H
NomGroupe	Nom de la subconca	Text (50)	H
C1Epais	Gruix de la primera capa de sòl	Real	H,D,PO,PS
C2Epais	Gruix de la segona capa de sòl	Real	H,D,PO,PS
C3Epais	Gruix de la tercera capa de sòl	Real	H,D,PO,PS

CouchesBassinsHydro * (H)

Paràmetres per al model Hydrotel.

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
VersionFichierSIM	Es tracta de paràmetres que han estat utilitzats pel model	Text (20)	H
PRECIP_Modele	Hydrotel i que s'emmagatzemen en el fitxer obtingut a partir de la simulació portada a terme amb el model hidrològic	Enter	H
FONTE_CodeClassesConiferes		Enter	H
FONTE_CodeClassesFeuilus		Enter	H
EVP_Modele		Enter	H
EVP_TW_IndiceThermique		Réel	H
EVP_TW_FacteurDephasing		Réel	H
EVP_LN_ConstApproxLineaire		Réel	H
EVP_LN_PenteApproxLineaire		Réel	H
EVP_LN_TempMoyMoisFroid		Réel	H
EVP_LN_TempMoyMoisChaud		Réel	H
EVP_PM_PT_RaySolA		Réel	H
EVP_PM_PT_RaySolB		Réel	H
EVP_PM_HauteurMesureVent		Réel	H
EVP_PM_FonctionVent		Entier	H
EVP_PT_Alpha		Réel	H
BV_RUIS_CodeClassesEau		Entier	H
BV_CodeClassesImpermeable		Entier	H
RUIS_Modele		Entier	H
RUIS_LameRefHydrogramme		Réel	H
RUIS_CodeClassesForets		Entier	H
RIV_Modele		Entier	H
GenereFichierMeteoTmp		Entier	H

Annexos

CouchesBassinsHydroGroupe * (H)

Paràmetres que fan referència a les subconques (grups d'UHRHs) per al model Hydrotel.

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_GroupeUSS	Es tracta de paràmetres que han estat utilitzats pel model	Enter	H
PRECIP_SeuilTempPluieNeige	Hydrotel i que s'emmagatzemen en el fitxer obtingut a partir de la simulació portada a terme amb el model hidrològic	Real	H
PRECIP_GradientPrecip		Real	H
PRECIP_GradientTemp		Real	H
FONTE_TauxFonteAirConiferes		Real	H
FONTE_TauxFonteAirFeuillus		Real	H
FONTE_TauxFonteAirNonForestier		Real	H
FONTE_SeuilTempConiferes		Real	H
FONTE_SeuilTempFeuillus		Real	H
FONTE_SeuilTempNonForestier		Real	H
FONTE_TauxFonteNeigeSol		Real	H
FONTE_DensiteMaxCouvertNival		Real	H
FONTE_Tassement		Real	H
FONTE_AlbedoExpSeuil		Real	H
FONTE_AlbedoAlgorithme		Enter	H
FONTE_TypePasTemps		Enter	H
FONTE_SousMultiplePasTemps		Enter	H
EVP_TW_CoeffUtilisateur		Real	H
EVP_LN_CoeffUtilisateur		Real	H
EVP_PM_CoeffUtilisateur		Real	H
EVP_PT_CoeffUtilisateur		Real	H
EVP_HQ_CoeffUtilisateur		Real	H
BV_C1TEaulni		Real	H
BV_C2TEaulni		Real	H
BV_C3TEaulni		Real	H
BV_CoeffRecession		Real	H
BV_CoeffExtinction		Real	H
BV_VTeta		Real	H
BV_CoeffAdOptCISol		Real	H
BV_CoeffMulOptAss		Real	H
BV_TypeInfiltration		Enter	H
BV_DelaiMaxEvenementPluvieux		Enter	H
RUIS_CoeffManningForet		Real	H
RUIS_CoeffManningEau		Real	H
RUIS_CoeffManningAutres		Real	H
RIV_CoeffOptRugosite		Real	H
RIV_CoeffOptLargeurRiviere		Real	H

CouchesBassinsPoPes *

Paràmetres pel model de transport de productes fitosanitaris

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	Identificador de l'escenari	Enter	P
CD_Pestic1	Primer fitosanitari disponible per aplicació sobre la conca	Enter	PS
CD_Pestic2	Segon fitosanitari disponible per aplicació sobre la conca	Enter	PS
CD_Pestic3	Tercer fitosanitari disponible per aplicació	Enter	PS

Annexos

	sobre la conca		
JourTMin	Dia de l'any en què la temperatura és mínima	Enter	D
LargeurBandeRiveraine	(Per defecte: 0).	Real	E,PO,PS

CouchesBassinsSous * (H)

Propietats de les subconques

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_SousBassin *	Identificador de subconca	Enter	G
Nom *	Nom de la subconca	Text (50)	G

CouchesMunicipalites *

La capa gràfica de municipis s'ha utilitzat només amb funcions de representació

CouchesOccupSol *

Dades pels índexs foliaris

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	Identificador de l'escenari	Enter	PS
ID_ClasseSol	Identificador de la classe de sòl	Enter	PS
Jour	Dia julià	Enter	PS
IndFol	Índex foliar	Real	PS

CouchesPedologie *

Informació sobre la pedologia (per cadascun dels polígons del mapa en grass).

Taula per a la inicialització de les taules PhysicoChimiqueUSSOccup & ScenariosPhysicoChimiqueUSSOccup.

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Grass	Identificador del polígon pedològic (id grass).	Enter	E,PS,PO,T
Surface	Superfície en [km²]	Real	E,PS,PO,T
PrcMorgC1	Percentatge de matèria orgànica a la capa de sòl 1 [%]	Real	PS,PO
PrMorgC23	Percentatge de matèria orgànica a les capes de sòl 2 i 3 [%]	Real	PS,PO
FackEroda	Factor d'erosivitat anual mitjà [t h/MJ mm]	Real	E
DensiAppC1	Densitat aparent de la capa de sòl 1 [g/cm³]	Real	PS,PO,T
DensiAppC23	Densitat aparent de les capes de sòl 2 i 3 [g/cm³]	Real	PS,PO
PourMSable	Percentatge mitjà de sorra [%]	Real	D
PourMLimon	Percentatge mitjà de llims [%]	Real	D
PourMArgil	Percentatge mitjà d'argila [%]	Real	D,PO

CouchesUSS *

Propietats de les unitats de simulació espacial (UHRHs)

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_USS	Lligam entre capa i atributs (alias ID_Grass)	Enter	TS
ID_Troncon	Identificador de la secció de riu associada	Enter	TS

Annexos

ID_GroupeUSS	Identificador del grup d'USSs (UHRH) per hydrotel & popes (table couchesgroupesuss).	Enter	H,D,PO,PS
CapChamp	Capacitat de camp de la USS [mm]	Real	D,PO
Porosite	Porositat de la USS [mm]	Real	D,PO
TEauFletr (provient hydrotel)	Punt de marçiment de la USS [mm]	Real	PO
Pente	Pendent mitjà de la USS en % (99.8 correspon a 99.8%)	Real	E
_RLLUSS	Relació utilitzada pel model Erosió, actualitzar amb la sol·licitud GIBSIerosionRLLUSS	Real	E

DonneesBilansUSS

Balanç agronòmic de les USSs.

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

DonneesCheptel

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

DonneesCheptelMunicipalites *

Encara que en aquest cas no s'utilitza, és necessari que aquesta capa existeixi i que la resta de paràmetres sobre les unitats animals estiguin posats a 0

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
Nom	Nom del municipi	Text (255)	G
Population	Població del municipi	Real	G

DonneesEngraisCouches

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

DonneesProdVegCouches

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	ID de l'escenari	Numèric	D,PS,PO
ID_SousBassin	ID de la subconca	Numèric	D,PS,PO
ID_Municip	ID del municipi	Numèric	D,PS,PO
ID_USS	ID de la USS	Numèric	D,PS,PO
ID_ClasseSol	ID de la classe de sòl	Numèric	D,PS,PO
CD_Rotat	Cultiu per l'any 1 a 5	Numèric	D,E,PS,PO

DonneesRotaPratCouches

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	ID de l'escenari	Numèric	D,PS,PO
ID_SousBassin	ID de la subconca	Numèric	D,PS,PO
ID_Municip	ID del municipi	Numèric	D,PS,PO
ID_USS	ID de la USS	Numèric	D,PS,PO
CD_Rotat	Programa de rotació de cultius	Numèric	D,PS,PO
AnneeRotat	Any de rotació	Numèric	D,PS,PO
CD_PrattCul	Codi de la pràctica de cultiu	Numèric	D,PS,PO
CD_Pestic	Codi del producte fitosanitari a aplicar quan hi ha aplicació	Numèric	PS

Annexos

Taux	Quantitat del producte fitosanitari a aplicar [kg/ha].	Numèric	PS
DebutPrati	Possible inici de la pràctica de cultiu en ddm	Text (4)	D,PS,PO
FinPratiq	Límit de la pràctica de cultiu en ddm	Text (4)	D,PS,PO

GrilleRotations *

Descripció de les rotacions de cultius i dels paràmetres de creixement del cultiu per cada ocupació agrícola

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
Cd_Rotat	Codi de rotació (1,2,4)	Numèric	E, G (att. Agri.)
AnneeRotat	Any de rotació	Numèric	E, G (att. Agri.)
Description	Descripció del tipus de cultiu (1= cereals, 2=farratges...)	Text (5)	
Cd_TypeCulture	Codi del tipus de cultiu (1= cereals, 2=farratges...)	Numèric	G (att. Agri.)
Crois1C	Factor C pel primer període de creixement vegetal	Numèric	E
Crois2C	Factor C pel segon període de creixement vegetal	Numèric	E
Crois3C	Factor C pel tercer període de creixement vegetal	Numèric	E
Crois4C	Factor C pel quart període de creixement vegetal	Numèric	E
Crois5C	Factor C pel cinquè període de creixement vegetal	Numèric	E
CasP	Cas d'aplicació del factor P de pràctiques de conservació	Numèric	E

OccupationSol * (P)

Ocupacions del sòl i superfícies per les diferents capes

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	ID de l'escenari	Enter	TS
ID_SousBassin	ID de la subconca associada a la zona	Enter	TS
ID_Municip	ID del municipi	Enter	TS
ID_USS	ID de la USS	Enter	TS
ID_ClasseSol	Classe de sòl (ocupació) associada a la zona	Enter	TS
Surface	Superfície de l'ocupació sobre aquesta zona [ha].	Real	TS

PhysicoChimiqueUssOccup *

Taula inicialitzada per GIBSI quan s'importa el mapa d'ocupació del sòl

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_USS	ID de la USS	Numèric	H,E,D,PS,PO,T
ID_ClasseSol	ID de la classe de sol	Numèric	H,E,D,PS,PO,T
Surface	Superfície del polígon pedològic [km2]	Numèric	E,D,PS,PO
PrcMorgC1	Percentatge de matèria orgànica a la capa de sòl 1 [%]	Numèric	PS,PO
PrMorgC23	Percentatge de matèria orgànica a les capes de sòl 2 i 3 [%]	Numèric	PS,PO
FackEroda	Factor d'erosivitat anual mitjana [t h/MJ]	Numèric	E

Annexos

	mm]		
DensAppC1	Densitat aparent de la capa de sòl 1 [g/cm3]	Numèric	PS,PO,T
DensAppC23	Densitat aparent de les capes de sòl 2 i 3 [g/cm3]	Numèric	PS,PO,T
Sable	Fracció de sorra al sòl	Numèric	D
Limon	Fracció de llims al sòl	Numèric	D
Argile	Fracció d'argila al sòl	Numèric	D,PO
IncliPente	Pendent de l'ocupació de la USS [graus].	Numèric	E
Texture	Número indicant la textura de sòl per una ocupació 1=fina, 2=mitjana, 3=grollera	Text (1)	

ReferenceDatesRotations *

Intervals per les pràctiques de cultiu (programa de rotació de cultius)

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
CD_Rotat	Identificador del programa de rotació de cultius	Enter	D,PS,PO
AnneeRotat	Any de rotació (1 a 5).	Enter	D,PS,PO
CD_PratiCul	Identificador de la pràctica de cultiu	Enter	D,PS,PO
DebutPrati	Possible inici de la pràctica de cultiu [ddmm].	Text (4)	D,PS,PO
FinPratiq	Data límit per la pràctica de cultiu [ddmm].	Text (4)	D,PS,PO

ReferenceGroupe_Po *

Utilitzat pel model POPS per a la gestió dels grups d'USSs (definició dels atributs agrícoles). Aquesta taula conté inicialment per l'escenari permanent (1) la llista de totes les USS amb el valor 0 com a número de grup.

ReferenceIDBdIDGrass *

Referències (lligam) entre els identificadors de la base de dades i del SIG per les zones (uss, municipis i subconques) de la base de dades

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
TypeZone	Tipus de zona (1 = uss, 2 = municipi, 3 = subconca, 4 = conca).	Enter	G
ID_Zone	Identificador de la zona.	Enter	G
ID_Grass	Identificador GRASS de la zona.	Enter	G

Scenarios *

Informació sobre els diferents escenaris

Inicialment, aquesta taula només ha de contenir l'escenari 'permanent' que correspon a l'estat de referència de la conca.

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	Identificador de l'escenari.	Enter	TS
ID_Cheptel	Identificador del repertori de dades de les unitats animals associat a l'escenari.	Enter	TS
NomOccupationSol	Nom (referència) del mapa d'ocupació del sòl associat a l'escenari en qüestió	Text(50)	TS
NomScenario	Nom de l'escenari	Text (50)	TS
TypeScenario	Identificador del tipus d'escenari (taula systemtypescenario).	Enter	TS
Description	Descripció de l'escenari.	Text	TS

ScenariosPhysicoChimiqueUssOccup

Propietats físicoquímiques de les ocupacions del sòl de les USSs per als escenaris.

Es tracta d'una taula que s'inicialitza (es completa) automàticament a partir de les dades entrades a la resta de taules de la base de dades GIBSI

ScenariosPoPes *

Superfícies de les classes agrícoles d'ocupació del sòl per les diferents capes espacials

Aquesta taula conté les mateixes dades que la taula OccupationSol amb l'excepció que aquesta conté exclusivament les dades d'ocupació agrícola

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
ID_Scenario	Identificador de l'escenari	Enter	E, D,PS,PO
ID_Municip	Identificador del municipi	Enter	E, D,PS,PO
ID_USS	Identificador de la USS	Enter	E, D,PS,PO
ID_ClasseSol	Identificador de la classe de sòl agrícola	Enter	E, D,PS,PO
Surface	Superfície [ha].	Real	E, D,PS,PO

SystemeInformation *

Informacions i paràmetres generals del sistema, utilitzats internament per GIBSI.

<u>Nom del camp</u>	<u>Descripció</u>	<u>Tipus</u>	<u>Model</u>
DateDebutDonneesModele	Data d'inici a partir de la qual existeix informació sobre la conca dins el repertori dels models. Data més petita a partir de la qual és possible la realització de simulacions. L'any d'inici ha de ser+ 1 anys a partir de la data d'inici de les dades disponibles.	Data	G
DateFinDonneesModele	Data fins a la qual existeix informació sobre la conca dins el repertori dels models. Darrera data fins a la qual és possible realitzar simulacions. * Igualment hi han d'haver dades per aquest interval dins de la taula [DonneesMesureSTMeteo].	Data	G
Simul_NbAnneeMax	Nombre màxim d'anys dins de l'interval de temps de les simulacions (0 = il·limitat).	Enter	G
ResolutionCarteMatricielle	Resolució dels mapes matricials (ràster) de la base de dades espacial (grassland). 0 si el repertori de dades (la base de dades) no està oberta per GIBSI. 1 si està oberta. És el sistema GIBSI qui canvia aquest valor al principi i al final de l'execució.	Enter	G
FlagRepDonneesOuvert		Numèric	G
VersionBD	Versió de la base de dades utilitzada	Text (25)	G

Annex IV

Codi de l'M-file de MATLAB amb la funció *wqindex* per al càlcul del *Canadian Council of Ministers of the Environment Water Quality Index* (CCME WQI)

```
function [output]=wqindex(input)
% Water Quality Index using CCME (Canada) recommendations
% Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME (2001) Canadian
% Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water
% Quality Index 1.0, Technical Report, MB, Canada
% [output]=wqindex(input)
%
% ***** INPUT *****
% input.data is a data matrix with I samples in rows and J variables in
% columns; data matrix of dimensions (I,J)
% input.objectives are the objectives describing max and min threshold
% values for each of the considered variables;
% input.objectives{1} min threshold values for each variable (1,J)
% input.objectives{2} max threshold values for each variable (1,J)
% ***** OUTPUT *****
% output=[nmissing,n1failed,n2failed,F1,F2,F3,WQI];
% nmissing is the number of missing values
% n1failed is the number of variables outside the threshold range for F1
% n2failed is the number of values outside the threshold range for F2
% F1, F2, F3 are the values of F1 (scope), F2 (frequency) and F3 (amplitude)
% WQI is the final value of the water quality index according to F1, F2 and F3
% *****

% input data
x=input.data;
[I,J]=size(x);
% definition of threshold values, min and max
trmin=input.objectives{1};
trmax=input.objectives{2};
% counters initialization
F1count=zeros(J);
F2count=zeros(I,J);
F3count=zeros(I,J);

% Calculation of F1
% scope F1=100 * [(number of failed variables)/(total number of variables)]

for j=1:J
    for i=1:I
        if x(i,j)<trmin(j),F1count(j)=1;end
        if x(i,j)>trmax(j),F1count(j)=1;end
    end
end
n1failed=sum(sum(F1count));
F1=100*(n1failed/J);
disp(['scope(F1)= ',num2str(F1)])
```

Annexos

```
% Calculation of F2
% frequency F2=100*[(number of failed tests)/(total number of tests)]

nmissing=0;
for j=1:J
    for i=1:I
        if isnan(x(i,j))==1,nmissing=nmissing+1;end
        if x(i,j)<trmin(j),F2count(i,j)=1;end
        if x(i,j)>trmax(j),F2count(i,j)=1;end
    end
end

n2failed=sum(sum(F2count));
ntotal=I*J-nmissing;
F2=100*(n2failed/ntotal);
disp(['frequency(F2)= ',num2str(F2)])

% Calculation of F3
% amplitude F3=(normalized sum of excursions, nse)/ (0.01*nse+0.01)

for j=1:J
    for i=1:I
        if x(i,j)<trmin(j),F3count(i,j)=(trmin(j)/x(i,j))-1;end
        if x(i,j)>trmax(j),F3count(i,j)=(x(i,j)/trmax(j))-1;end
    end
end
nse=sum(sum(F3count));
nse=nse/ntotal;
F3=nse/(0.01*nse+0.01);
disp(['amplitude(F3)= ',num2str(F3)])

% Calculation of wqi
% WQI = 100-((sqrt(F1^2+F2^2+F3^2))/1.732)

WQI=100-(sqrt(F1^2+F2^2+F3^2)/1.732);
disp(['final WQI = ',num2str(WQI)])

if WQI>=0 & WQI<=44,category='POOR';end
if WQI>44 & WQI<=64,category='MARGINAL';end
if WQI>64 & WQI<=79,category='FAIR'; end
if WQI>79 & WQI<=94,category='GOOD'; end
if WQI>94 & WQI<=100,category='EXCELLENT';end

% Output
output=[nmissing,n1failed,n2failed,F1,F2,F3,WQI];
disp('nmissing   nF1failed   nF2failed   F1   F2   F3   WQI')
disp(num2str([nmissing,n1failed,n2failed,F1,F2,F3,WQI]))
disp(['water quality category is: ',category])
```