

**CONTAMINANTS ORGÀNICS PERSISTENTS  
EN PEIXOS DE LLACS ALPINS I ÀRTICS**

Tesi Doctoral

Universitat Autònoma de Barcelona  
Programa de Doctorat de Ciències Ambientals

Íngrid Vives Rubio  
2004

Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències  
Programa de Doctorat de Ciències Ambientals  
Opció: Avaluació del Risc Biològic

**CONTAMINANTS ORGÀNICS PERSISTENTS  
EN PEIXOS DE LLACS ALPINS I ÀRTICS**

Íngrid Vives Rubio  
2004



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE  
BARCELONA  
Facultat de Ciències,  
Programa de Doctorat de Ciències Ambientals  
Opció: Avaluació del Risc Biològic

CONSELL SUPERIOR  
D'INVESTIGACIONS CIENTÍFIQUES  
Institut d'Investigacions Químiques i  
Ambientals de Barcelona  
Departament de Química Ambiental

Memòria presentada per optar al títol de  
Doctora en Ciències Ambientals  
per ÍNGRID VIVES RUBIO

DIRECTOR:

Dr. Joan Grimalt Obrador

Professor d'Investigació  
Dept. de Química Ambiental  
IIQAB  
CSIC

TUTOR:

Dr. Ricard Marcos Dauder

Catedràtic de Genètica  
Dept. de Genètica i Microbiologia  
Facultat de Ciències  
UAB

Aquest treball, que ha estat realitzat al Departament de Química Ambiental de l'IIQAB-CSIC, ha estat possible gràcies a una beca predoctoral de la Generalitat de Catalunya i al projecte europeu EMERGE (EVK1-CT-1999-00032).

Ivan Botev, Arne Fjelheim, Natàlia García-Reyero i Ingrid Vives formen l'autoria de les fotos de la portada.

A en Barend i a la resta de la família

When a trout rising to a fly gets hooked on a line and finds himself unable to swim about freely, he begins with a fight which results in struggles and splashes and sometimes an escape. Often, of course, the situation is too tough for him.

In the same way the human being struggles with his environment and with the hooks that catch him. Sometimes he masters his difficulties; sometimes they are too much for him. His struggles are all that the world sees and it naturally misunderstands them. It is hard for a free fish to understand what is happening to a hooked one.

-Karl A Menninger

## AGRAÏMENTS

Encara que per a molts de vosaltres aquesta serà la primera pàgina que llegireu de la meua tesi, per a mi ha estat l'última que he escrit, ja que fins aquest darrer moment hi ha hagut persones que m'han ajudat i donat suport. Voldria expressar el meu més profund agraïment a:

En Joan Grimalt, qui m'ha dirigit aquesta tesi amb dedicació, fascinació i esperit científic, per la seva confiança dipositada en mi, per introduir-me al món dels articles, projectes europeus i congressos, per les xerrades sobre els afers mediambientals del país i d'Espanya i pel seu suport constant i la seva comprensió.

En Ricard Marcos per acceptar la tutoria del present treball, per l'ajuda constant a l'hora de fer tràmits burocràtics a la universitat i sobretot pels ànims que m'ha donat per a finalitzar aquest treball.

En Benjamí Piña, la Pilar Fernández, la Silvia Lacorte, en Jordi Dachs, en Damià Barceló, en Josep Ma Bayona i en Joan Albaigés, que com a científics del centre m'han ajudat d'una manera o altra sempre que m'hi he dirigit.

Als membres del Tribunal, gràcies a tots per acceptar a formar-hi part.

La Natàlia García-Reyero pels bons moments que hem passat juntes, tant al "labo", a les reunions de projecte, com en l'expedició al llac Redó pescant "peixitus" com diu ella, i per la seva amistat.

A en Tirso, en Mike, la Rasha i l'Ester, pel seu ajut inacabable, les converses dels migdies i les festes de descoberta de Barcelona.

Als companys del laboratori i del departament (encara que no posi noms, penso en tots vosaltres), moltíssimes gràcies per ensenyar-me i deixar-vos ensenyar (especialment l'Eva), així com fer més agradable les hores de feina del dia a dia. Una especial menció és mereixen la Roser, la Dori, la Rosa i la Rosi per ajudar-me amb els equips cromatogràfics d'anàlisi.

Als que ja no estan pel Departament, però en el seu dia em van animar, recolzar i ajudar, Joan Villanueva, Eva, Carles, Guillem, Sandras, Peter, Lourdes, Laurence, Pilar, Imma, Sergi Gilabert, Carolina, Rosa, Natàlia, Núria, Cristina, Ntia. Especialment la Patrícia Villanueva i la Carol Folch de la Fuente per haver-me ajudat a processar alguns peixos.

To the EMERGE FISH TEAM (WP5) for all the field trips and discussions together about our fish. Especialment voldria agrair a en Marc Ventura, en Jordi Catalan i en Lluís Camarero per

la seva assistència en els mostratges del llac Redó i per tot el coneixement que m'han transmés sobre limnologia, especialment dels llacs del Pirineu. To all the people from Tatra sampling for their hospitality and help.

En Raimon Guitart, qui va ser qui em va introduir en el món de la contaminació ambiental, però a més a més en aquests últims anys ha pensat en mi per col·laboracions científiques en articles d'aquesta temàtica fora del context de la tesi.

Les secretàries, en Ramón i la Blanca del magatzem, la Teresa, les bibliotecàries, la Sra. Pilar i els altres funcionaris del centre per l'ajuda en tot moment.

Als papis, la Laia i l'Enric per l'ajuda incondicional i els ànims constants al llarg d'aquests anys de tesi. Gràcies també per les correccions ortogràfiques, la supervisió de l'estil i el retoc de les fotografies i imatges. Gràcies a la resta de la família i als nouvinguts. Especialment moltes gràcies a l'abueli i l'avi, per escoltar-me i preguntar-me sobre la tesi i per animar-me.

Leen en Feikje en de rest van de familie, ik wil jullie bedanken voor alle steun, hulp, vertrouwen en voor mij staan. Ook de vakanties met jullie en bezoeken waren heel goed voor mij omdat ik uit van de werk gedachten kan gaan.

I a tots els amics, els de sempre, els d'ambientals, els del CEG, les d'holandès, els de Groningen, els de FIU... que han patit les explicacions científiques de la contaminació dels llacs d'alta muntanya durant aquests últims anys. Mil gràcies per estar aprop meu!

En Barend: sobretot per la magnífica vida que tinc al teu costat, i ja en termes de tesi, pel gran suport al llarg de tots aquests anys en els moments bons i en els difícils.

Espero no haver-me oblidat de ningú; si així ha estat, aquest apunt final va per tu: Moltes gràcies.



## ÍNDEX

---

**ÍNDEX****1. INTRODUCCIÓ**

- 1.1. Els compostos orgànics persistents i els llacs d'alta muntanya
- 1.2. Objectius i estructura de la tesi

**2. COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS**

- 2.1. Compostos organoclorats
- 2.2. Hidrocarburs aromàtics policíclics
- 2.3. Èters difenils polibromats
- 2.4. Impacte socio-econòmic dels compostos orgànics persistents

**3. ÀMBIT D'ESTUDI**

- 3.1. Regions i llacs d'estudi
  - 3.1.1. Pirineus Centrals
  - 3.1.2. Alps Tirolesos
  - 3.1.3. Altes Tatres
  - 3.1.4. Muntanyes Rila
  - 3.1.5. Muntanyes Jotunheimen i Reinheimen
  - 3.1.6. Muntanyes Cairngorm
  - 3.1.7. Groenlàndia
  - 3.1.8. Característiques físiques i químiques dels llacs d'estudi
  - 3.1.9. Recull fotogràfic
- 3.2. Les truites
  - 3.2.1. Espècie
  - 3.2.2. Reproducció
  - 3.2.3. Creixement
  - 3.2.4. Factors ambientals limitants
  - 3.2.5. Comportament alimentari i dieta
  - 3.2.6. Població i comunitat
  - 3.2.7. Descripció dels organismes d'estudi
- 3.3. Breu descripció socio-econòmica dels ecosistemes lacustres d'alta muntanya

**4. DINÀMICA AMBIENTAL DELS CONTAMINANTS ORGÀNICS PERSISTENTS EN LLACS D'ALTA MUNTANYA**

- 4.1. L'atmosfera
  - 4.1.1. Transport atmosfèric global
  - 4.1.2. Deposició atmosfèrica

- 4.2. Distribució en els compartiments abiòtics dels llacs remots
  - 4.2.1. L'aigua
  - 4.2.2. Els sediments
- 4.3. Els organismes lacustres: el cas de les truites
  - 4.3.1. Exposició i biodisponibilitat
  - 4.3.2. Bioacumulació
  - 4.3.3. Excreció i biotransformació
  - 4.3.4. Disrupció endocrina
  - 4.3.5. Modelització dels organismes
- 4.4. Implicacions dels estudis d'alta muntanya al model de destil·lació global

## 5. RESULTATS

- Article 1:** Method for integrated analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in fish liver
- Article 2:** Age dependence of the accumulation of organochlorine pollutants in brown trout (*Salmo trutta*) from a remote high mountain lake (Redó, Pyrenees)
- Article 3:** Influence of altitude and age in the accumulation of organochlorine compounds in fish from high mountain lakes
- Article 4:** Food and water roles in brown trout organochlorine bioaccumulation in high mountain lakes
- Article 5:** Levels of endocrine disruption activity associated to organochlorine compounds in fish extracts from European mountain lakes
- Article 6:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland
- Article 7:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in a remote high mountain lake food web in the central Pyrenees
- Article 8:** Influence of deposited PAHs on the health status of fish in European mountain lakes
- Article 9:** Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in fish from lakes in European high mountain and Greenland

## 6. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

- 6.1. Anàlisi química dels compostos orgànics
  - 6.1.1. Presa de mostra
  - 6.1.2. Optimització del mètode de processament de les mostres
  - 6.1.3. Anàlisi instrumental i quantificació dels compostos organoclorats
  - 6.1.4. Anàlisi instrumental i quantificació dels PAHs
  - 6.1.5. Anàlisi instrumental i quantificació dels PBDEs
  - 6.1.6. Anàlisi del contingut lipídic dels teixits

- 6.2. Compostos organoclorats
  - 6.2.1. Composició i concentració en teixit muscular i fetge
  - 6.2.2. Anàlisi dels factors de bioacumulació
  - 6.2.3. Disrupció endocrina en els peixos de llacs d'alta muntanya
- 6.3. Hidrocarburs aromàtics policíclics
  - 6.3.1. Composició i nivells en fetge
  - 6.3.2. Variabilitat de les concentracions entre llacs
  - 6.3.3. Relació truita i compartiments abiòtics
  - 6.3.4. Xarxa tròfica
  - 6.3.5. Evidències de biotransformació i d'efectes sobre la salut
- 6.4. Èters difenils polibromats
  - 6.4.1. Composició i concentració en el teixit muscular i en el fetge
  - 6.4.2. Anàlisi dels factors de bioacumulació
  - 6.4.3. Implicacions en el model de destil·lació global

## **7. CONCLUSIONS**

## **8. BIBLIOGRAFIA**



## **1. INTRODUCCIÓ**

---

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1. Els compostos orgànics persistents i els llacs d'alta muntanya

El desenvolupament humà ha provocat des dels seus inicis una alteració del medi ambient. Les pràctiques com la caça, la crema de combustibles, l'agricultura i la creació de ciutats de les primeres societats ja generaren un impacte ambiental, no només d'intervenció del territori, sinó de desequilibri d'ecosistemes i d'alteració dels cicles biogeoquímics globals. Tanmateix, no és fins la Revolució Industrial, quan la contaminació ambiental deguda a les activitats antropogèniques agafa un abast i un ritme espectaculars. En l'actualitat, l'augment d'aquestes activitats pròpies de la societat industrial, amb el consegüent desmesurat ús energètic, de recursos i del territori, no genera només efectes puntuals d'alteració del medi a nivell local (propers a la font de producció i/o lloc d'aplicació) sinó que també produeix problemes a escala global. Sota aquest concepte de globalització dels problemes ambientals es troben efectes com el canvi climàtic, la destrucció de la capa d'ozó, la pèrdua de biodiversitat, l'alteració de la qualitat de l'aire, l'aigua i els sòls, entre molts d'altres. Les substàncies responsables d'aquests problemes han estat definides com contaminants a escala global i entre elles s'inclouen el diòxid de carboni, els gasos d'efecte hivernacle, els clorofluorocarbons, els radioisòtops, els metalls pesats i els contaminants orgànics persistents (COPs, o POPs en la nomenclatura anglesa per Persistent Organic Pollutants).

Els bifenils policlorats (PCBs), l'hexaclorobenzè (HCB), els hexaclorociclohexans (HCHs), els DDTs, els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) i altres substàncies de síntesi més recent, com els difenil èters polibromats (PBDEs), formen part d'aquest últim grup. La majoria de COPs, excepte els PAHs, són compostos xenobiòtics, que no existien en el medi ambient abans que l'home els sintetitzés en grans quantitats durant la primera meitat del segle XX. No és fins a principis dels anys 60s, amb la publicació del llibre "La Primavera Silenciosa" de Rachel Carson (1962), que es tenen les primeres evidències del dany que estaven provocant els compostos organoclorats en la fauna salvatge de les terres americanes. Des de llavors fins a l'actualitat, múltiples investigacions científiques han confirmat aquelles primeres observacions de Carson a nivell mundial. Simultàniament, diversos estudis han demostrat el caràcter global dels COPs. La seva presència ha estat descrita en tots els compartiments ambientals abiòtics i biòtics, inclosos aquells d'ambients remots del planeta, com les regions polars i les zones d'alta muntanya, on els COPs mai s'han produït ni utilitzat (AMAP 1998; Atlas i Giam 1988, Iwata *et al.* 1993, Panshin i Hites 1994, Halsall *et al.* 1997, Simó *et al.* 1997, Fernández *et al.* 2000, Grimalt *et al.* 2001).

Les primeres regulacions polítiques de prohibició de la producció i de l'ús de la majoria de COPs arriben durant els anys 70s. Recentment, les Nacions Unides han elaborat un programa sobre els COPs (UNEP/GC 18/32, 1995, Dinamarca 1998 i Estocolm 2001, <http://www.pic.int>) que els països de la Unió Europea ja han ratificat. Els signants s'han compromès a reduir o eliminar les emissions d'aquests compostos, eliminar el seu ús en la majoria dels casos, investigar sobre la seva incidència en el medi ambient i la salut humana i instaurar mesures pel futur. En aquest sentit, la Unió Europea ha formulat la Directiva Marc de l'Aigua (2000/60/EC) i les propostes del Paper Blanc del futur de la Química (COM(2001)88) que estableixen mesures de qualitat per assolir abans del 2020. És a dir, que en menys de 60 anys després de la seva massiva utilització s'han hagut de prendre mesures totalment restrictives per a eliminar-los. Així doncs, la comunitat científica en l'actualitat té com a repte esbrinar quin és el seu destí final, quines són les fonts difuses d'emissió i quin és el seu impacte sobre els ecosistemes fràgils i remots del planeta. Aquesta línia de recerca ajudarà a establir pautes d'avaluació de nous productes en el futur, conèixer les possibles conseqüències de la producció i ús de compostos químics persistents i oferir opcions per a la seva prevenció. Amb aquest objectiu, les darreres investigacions ja han permès definir algunes parts del problema.

La problemàtica ambiental dels COPs rau en què són compostos orgànics tòxics d'elevada estabilitat, considerablement resistents a qualsevol degradació física, química i/o biològica i que, un cop introduïts en el medi ambient, romanen allí quasi bé inalterats. Altres propietats físico-químiques com la semivolatilitat faciliten la seva transferència neta des de les localitats de producció i aplicació fins a zones remotes amb poca presència humana. Molts d'aquests contaminants s'evaporen amb l'augment de la temperatura ambiental i condensen quan les temperatures disminueixen, fet que permet un transport atmosfèric d'aquestes substàncies a llargues distàncies. Així doncs els "tres pols" freds del planeta (Antàrtida, Àrtic i les regions d'alta muntanya) són àrees de destí d'aquests contaminants (Iwata *et al.* 1993, Simonich i Hites 1995, Grimalt *et al.* 2001). Pel que fa a la seva dinàmica ambiental, els COPs demostren que conceptes clàssicament assumits per la humanitat com 1) la disminució de l'impacte ambiental a mesura que augmenta la distància a la font d'emissió, 2) l'efecte de dilució dels contaminants en alguns compartiments ambientals com l'atmosfera i l'aigua, i 3) l'increment d'aquest efecte pel transport dels contaminants a llargues distàncies, no són vàlids en tots els casos. Les concentracions atmosfèriques, per exemple, dels PCBs en zones remotes no han disminuït o ho han fet sensiblement des dels anys 1970s, malgrat la normativa de prohibició o reducció dràstica de la seva producció i ús en molts de països (Baker i Einsenreich 1990, Hung *et al.* 2001, Panshin i Hites 1994). Gràcies a les seves propietats físico-químiques, l'efecte dels COPs sobre els ecosistemes no es dilueix, sinó que es transfereix d'un lloc a un altre. Essent aquesta causa de preocupació ja que els seus efectes tòxics no desapareixen. Un cop introduïts en el medi



ambient poden provocar efectes nocius crònics perquè els sistemes enzimàtics dels organismes no són capaços de tractar-los. Simultàniament, la seva liposolubilitat elevada facilita la retenció en teixits corporals i la bioacumulació al llarg de les cadenes tròfiques, per això les concentracions en els éssers vius poden augmentar fins a nivells preocupants. L'estudi dels COPs en zones d'alta muntanya permet investigar totes les vessants d'aquest fenomen.

Aquestes zones, i més concretament els llacs que s'hi troben, es caracteritzen per localitzar-se sobre la línia local d'arbres, estar lluny d'influències antropogèniques, ser oligotròfics i tenir una hidrologia dependent de la precipitació atmosfèrica. Allà, qualsevol contaminació és producte del transport a llarga distància (>100 km). La vulnerabilitat d'aquests ecosistemes a la contaminació per COPs s'explica per diverses raons com 1) la baixa capacitat de neutralitzar l'impacte contaminant degut a la oligotrofia del sistema, 2) la reduïda volatilitat i biodegradació en aquests climes freds, 3) la manca de sòls desenvolupats i vegetació que no eviten l'arribada de la contaminació de la conca a les aigües del llac, 4) la lenta taxa de sedimentació lacustre, de manera que els COPs adsorbits es concentren en una fina capa de sediment, i 5) l'existència de cadenes tròfiques relativament curtes amb espècies d'elevada longevitat al capdamunt, que acumulen quantitats considerables d'aquests contaminants altament lipofílics. Tot atenent-nos a la temàtica de la present tesi, els peixos d'aquests llacs, normalment truites, viuen en condicions físiques i químiques molt extremes durant la major part de l'any, per les baixes temperatures i concentracions de cations i anions en l'aigua (especialment de calci). A més de la seva elevada vulnerabilitat als canvis ambientals i climàtics, la truita es troba en el nivell tròfic més alt d'aquests ecosistemes, per això és l'organisme ideal per a estudiar l'impacte i la importància de l'acumulació dels COPs en aquests llacs remots.

En l'opinió pública roman la percepció general que els llacs d'alta muntanya són llocs inalterats per la contaminació antropogènica. La majoria estan situats en regions sota protecció legal pel seu interès natural o paisatgístic, on es troben una part important de les reserves d'aigua dolça i on les activitats agrícoles i industrials són reduïdes o inexistents. Però els resultats obtinguts en la recerca científica actual demostren que els llacs d'alta muntanya registren nivells considerables de COPs produïts i utilitzats en àrees llunyanes i que hi arriben per transport atmosfèric difós. A més a més, les baixes temperatures ambientals d'aquestes zones permeten que certs contaminants orgànics es concentrin en aquests ecosistemes sense que es conegui la veritable extensió i magnitud dels efectes adversos d'una exposició crònica dels organismes. Un cop més, com en el cas del canvi climàtic i altres problemes ambientals actuals, ens trobem davant d'una contaminació que ja no afecta només a nivell local sinó que traspasa fronteres, els seus efectes són permanents i les seves conseqüències arribaran a les futures generacions.

## 1.2. Objectius i estructura de la tesi

La present tesi doctoral proposa extreure la màxima informació possible sobre l'impacte de la contaminació orgànica persistent que reben els organismes dels llacs d'alta muntanya i remots, especialment les truites. Aquest estudi parteix d'una extensa trajectòria del grup científic del Departament de Química Ambiental, IIQAB-CSIC, en la participació en projectes europeus relacionats amb la qualitat ambiental dels ecosistemes lacustres d'alta muntanya i remots (AL:PE 2 (*Acidification of Mountain Lakes: Paleolimnology and Ecology. Remote Mountain Lakes as Indicators of Atmospheric Pollution and Climatic Change*), MOLAR (*Mountain Lake Research: Dynamic Response Measure and Modelization of Remote Mountain Ecosystems to the Environmental Change. ENV4-CT95-0007*) i EMERGE (*European Mountain Lake Ecosystems: Regionalisation, Diagnostics and Socio.economic Evaluation. EVK1-CT1999-0032*)). Les múltiples publicacions del grup tracten la presència de contaminants orgànics persistents, bàsicament compostos organoclorats i PAHs, en els compartiments abiòtics d'aquests ecosistemes. Paral·lelament, en el punt de partida d'aquesta tesi doctoral, s'havien publicat dos articles dins del mateix grup de recerca que per primer cop detectaven nivells de contaminació organoclorada en el teixit muscular de les truites dels llacs d'alta muntanya europeus (Grimalt *et al.* 2001 i Rognerud *et al.* 2002).

L'estudi dut a terme en aquesta memòria de tesi pretén ampliar el coneixement de l'impacte dels COPs en els llacs d'alta muntanya europeus i remots de Grenlàndia mitjançant l'anàlisi de diversos teixits de les truites i dels organismes de la cadena tròfica, com a contribució a l'avaluació del canvi global. Aquest objectiu general es pot desglossar en diferents aspectes:

- Desenvolupament i adaptació de metodologies d'anàlisi de COPs a nivell traça en els diferents teixits biològics de les truites
- Anàlisi química de compostos organoclorats i PAHs en mostres de fetge i múscul de truites de llacs remots i d'alta muntanya
- Avaluació de l'impacte de nous contaminants com els PBDEs en les truites dels ecosistemes esmentats anteriorment
- Determinació de la importància dels factors biològics com l'edat, el sexe, el contingut lipídic, l'espècie i el factor de condició en la bioacumulació dels COPs davant dels factors geogràfics d'aquests llacs remots com la latitud, la longitud, l'altitud i la temperatura
- Estudi de la influència de la contaminació orgànica dels compartiments abiòtics lacustres (aigua i sediment) amb els nivells que presenten les truites
- Estudi de la bioacumulació i la biomagnificació dels contaminants organoclorats i PAHs al llarg de la xarxa tròfica d'un llac d'alta muntanya i,
- Avaluació de l'estat de salut de les truites en relació amb els seus nivells de contaminació.

## **2. COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS**

---

## 2. COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS

Com s'ha esmentat anteriorment en la introducció, els COPs són compostos químics tòxics que han esdevingut contaminants ubiqües. No obstant, cada grup d'aquests compostos va ésser sintetitzat amb diferents finalitats, usat en diverses localitats i s'ha distribuït arreu del planeta segons un perfil governat per les seves propietats físico-químiques. En aquest capítol, es descriuen els COPs estudiats.

### 2.1. Compostos organoclorats

Els compostos organoclorats comprenen un grup de compostos químics amb diferents estructures i funcions. Entre aquestes substàncies trobem els plaguicides organoclorats, els PCBs, l'HCB, les dioxines i els dibenzofurans (PCDDs i PCDFs, respectivament), com a grups més importants i coneguts. Els primers són compostos orgànics d'estructura diversa classificats en diverses categories segons el seu ús: herbicides, defolians, fungicides, acaricides o insecticides. Entre ells destaca, per la seva persistència, la família associada al DDT (*pp'*-DDT, *pp'*-DDD, *pp'*-DDE, metoxiclor...), els HCHs, que es presenten en forma de diversos isòmers com el  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH o lindà i  $\delta$ -HCH, els derivats ciclodien (dieldrín, aldrín, endrín, heptaclor...) i el grup del pentaciclodecà (mirex). L'introducció al medi ambient d'aquests plaguicides va molt relacionada amb l'aplicació temporal a l'agricultura en època de collita o d'invasió de plagues. No obstant, aquests productes també poden entrar al medi quan el seu magatzem és inadequat.

D'altra banda, els PCBs i l'HCB són compostos organoclorats d'origen i ús industrial, però molt semblants en estructura química i en comportament ambiental als plaguicides clorats. Encara que molts d'aquests compostos industrials formaven part del producte acabat, sovint s'introdueixen al medi ambient per processos de difusió atmosfèrica i per infiltracions a les aigües subterrànies després de la seva aplicació. Cal no oblidar tampoc les fonts potencials actuals que són les instal·lacions de sistema tancat encara en funcionament, la formació com a subproductes i el magatzem i els abocadors inadequats per a molt d'aquest material industrial obsolet. També d'origen industrial o relacionades amb la combustió trobem les PCDDs i els PCDFs, substàncies molt tòxiques però en concentracions molt baixes en les matrius biològiques i que precisen mètodes analítics específics per a la seva detecció. Ambdues raons exclouen l'estudi de les PCDDs i els PCDFs de l'àmbit de la present tesi.

Els plaguicides i els compostos industrials organoclorats foren inicialment produïts per protegir les collites i la humanitat de les plagues i per avançar tecnològicament. No obstant, molts d'aquests compostos tenen tres propietats importants que els fan ser contaminants ubiqües i

tòxics, especialment perillosos per a la fauna salvatge a qui no anava dirigida la seva acció (Newton 1979). La primera, és la seva extremada estabilitat química en el medi ambient, que els fa resistents a la degradació fotolítica, química i biològica i que comporta que persisteixin gairebé inalterats en el medi durant llargs períodes de temps. La segona, és la tendència a bioconcentrar-se i a biomagnificar-se a través de les cadenes tròfiques, gràcies al seu elevat coeficient de partició octanol-aigua ( $\log K_{ow}$ ) que es correspon amb la seva elevada hidrofobicitat (taula 1). Finalment, la tercera propietat és la capacitat per a ser dispersats atmosfèricament molt lluny de l'àrea de la seva aplicació, ja que són compostos semivolàtils (taula 1). La seva persistència i la toxicitat depenen del nombre d'àtoms de clor i la posició d'aquests en la molècula.

Durant els anys 70, la majoria de països occidentals (on la majoria dels compostos organoclorats foren produïts i utilitzats) començaren a prohibir la seva producció i ús; i avui en dia la majoria d'aquests compostos formen part de les llistes de COPs i de contaminants prioritaris, publicades per organismes de destacada importància com el Programa del Medi Ambient de les Nacions Unides, la Comunitat Europea i l'Agència de Protecció del Medi Ambient (EPA) dels Estats Units.

**Taula 1. Propietats físico-químiques d'alguns contaminants orgànics persistents.**

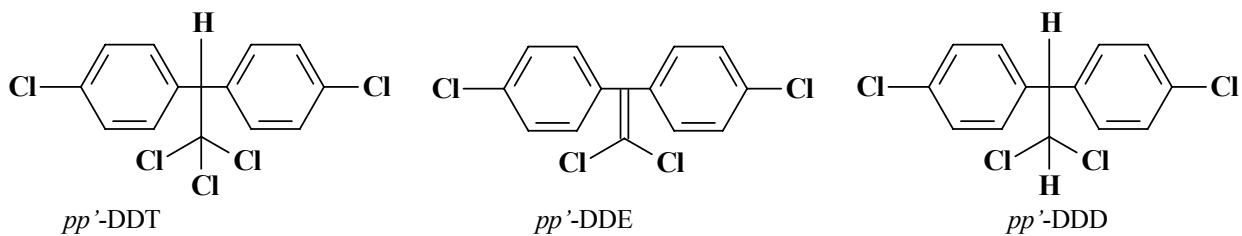
COP	Mol. Pes <sup>a</sup>	$P_L$ <sup>b</sup> (Pa)	$\log K_{ow}$	$H$ <sup>c</sup>
Fluorè	166	0.72	4.2	7.9
Fenantre	178	0.11	4.6	3.2
Antracè	178	$7.8 \times 10^{-2}$	4.5	4.0
Fluorantè	202	$8.7 \times 10^{-3}$	5.2	0.6
Pirè	202	$1.2 \times 10^{-2}$	5.2	0.9
Benzo[a]antracè	228	$6.1 \times 10^{-4}$	5.9	0.6
Crisè	228	$1.1 \times 10^{-4}$	5.9	0.2
Benzo[b]j]fluorantè	252	- <sup>d</sup>	5.8	0.15
Benzo[k]fluorantè	252	$4.1 \times 10^{-6}$	6.0	0.11
Benzo[a]pirè	252	$2.1 \times 10^{-5}$	6.0	0.045
Dibenzo[ah]antracè	276	$9.2 \times 10^{-8}$	6.8	0.069
Benzo[ghi]perilè	278	$1.4 \times 10^{-8}$	6.5	0.076
HCB	276	$3.1 \times 10^{-3}$	5.5	53
$\alpha$ -HCH	285	$7.3 \times 10^{-3}$	3.9	0.10
$\gamma$ -HCH	181	$1.9 \times 10^{-3}$	3.9	0.061
4.4'-DDT	181	$3.8 \times 10^{-5}$	6.0	6
4.4'-DDE	165	$8.6 \times 10^{-4}$	5.7	34
PCB28	235	$2.0 \times 10^{-2}$	5.8	29
PCB52	257	$1.0 \times 10^{-2}$	6.1	32
PCB101	292	$3.0 \times 10^{-3}$	6.4	25
PCB138	326	$5.0 \times 10^{-4}$	7.0	13
PCB153	361	$2.0 \times 10^{-4}$	6.9	17
PCB180	361	$1.0 \times 10^{-5}$	6.9	11
PBDEs	249-960	$10^{-3}$ - $10^{-7}$	4.5-8.6	9-12

<sup>a</sup>Pes molecular. <sup>b</sup>Pressió de vapor. <sup>c</sup>Constant de Henry. <sup>d</sup>No s'han trobat dades.

Font d'informació: Ballschmitter i Wittlinger 1991, Fischer *et al.* 1991, Mackay *et al.* 1992, Hargrave *et al.* 1997, de Wit 2002, Braekevelt *et al.* 2003, Tittelmier i Tomy 2000.

En el present treball s'han analitzat alguns plaguicides organoclorats dels grups del DDT i del HCH i productes industrials com l'HCB i alguns congèneres dels PCBs en diferents teixits i òrgans de peixos. A continuació, es presenta una descripció de les principals característiques de cadascun d'aquests compostos o famílies de compostos.

**DDT i els seus derivats:** L'insecticida DDT (diclorodifeniltricloroetà) (figura 1) és un sòlid de color blanc cristal·lí, sense gust i gairebé sense cap mena d'olor. Generalment el terme DDT es refereix a l'isòmer *pp'*-DDT (1,1'-(2,2,2-tricloretilèndie)-bis-(4-clorobenzè)) (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>), que és també el compost predominant del producte tècnic (70%), seguit amb menys d'un 15% per l'isòmer *op'*-DDT (Niesink *et al.* 1996).



**Figura 1: Estructura dels plaguicides *pp'*-DDT, *pp'*-DDE i *pp'*-DDD.**

El DDT va ser sintetitzat per primer cop per Othmar Zeidler (1874), encara que les seves propietats com a biocida van ser descobertes per Paul Müller l'any 1939 (aquest descobriment li valgué el premi Nobel de medicina al 1948). El DDT es començà a utilitzar en l'agricultura a finals dels anys 40. Era aplicat principalment en forma polvoritzada per a acabar amb les plagues d'insectes tant en els conreus com en els camps d'herba. A partir del 1950, també fou utilitzat en la ramaderia i en l'aviram. Sense cap mena de dubte, era un compost terriblement efectiu contra les plagues i per això fou utilitzat en massa i de manera indiscriminada. Com que la seva toxicitat aguda era relativament baixa en organismes de sang calenta, semblava que els seus usos no tenien límits i molts indicaren que els beneficis que aportaven a la humanitat eren comparables als de la penicil·lina i d'altres antibiòtics. Per a donar una idea del volum total d'aplicació, als Estats Units s'utilitzaren més de 100000 Tm de DDT (Voldner i Li 1995). A l'inici de la dècada dels anys 70, apareixen les primeres regulacions imposades per Nord Amèrica i Europa i la prohibició del seu ús, degut a la persistència de quantitats residuals de DDT en el medi aquàtic i en aliments làctics i càrnis, la capacitat de bioacumulació, l'evidència mutàgena del *pp'*-DDT i la resistència que començaven a mostrar alguns insectes després de certes aplicacions (Carson 1962). Com a conseqüència, actualment les

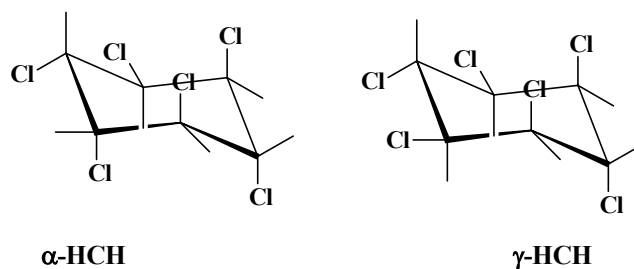
Nacions Unides han restringit el seu ús a problemes de salut pública per a prevenir malalties com la malària. També és permès com a producte intermedi en la síntesi del dicofol (UN/ECE <http://www.unece.org>, 1999). Per això, el seu ús encara és present en alguns països de l'Àfrica, a l'Índia i a Mèxic (Douthwaite 1991). L'ús industrial del DDT fou sempre molt minoritari.

El DDT i els seus metabòlits són fàcilment i ràpidament assimilables pels organismes, gràcies a la seva alta solubilitat en lípids i a la seva baixa solubilitat en aigua, que els permet quedar retinguts en el teixit adipós de forma molt estable. La seva gran estabilitat també ha permès a aquests productes romandre intactes, a punt per a ser absorbits, en els sòls i en els sediments, tot convertint-se així en una font d'exposició a llarg termini. Els estudis sobre el metabolisme d'aquest producte dins l'organisme han permès observar que la major part del *pp'*-DDT absorbit és lentament metabolitzat a *pp'*-DDE, que és la forma principal en què s'emmagatzema (Lund 1998). La part restant del producte es transforma en *pp'*-DDD, que a continuació es metabolitza lentament a *pp'*-DDA, producte soluble d'excreció del DDT per l'orina (Heberer i Dünnbier 1999). Aquest procés metabòlic dona lloc a què el producte majoritari emmagatzemat en els organismes i els sediments de zones remotes sigui el *pp'*-DDE (Fernández *et al.* 2000, Iwata *et al.* 1993, Atlas i Giam 1988).

L'acció insecticida del DDT es basa en una ràpida penetració dins la cutícula de l'insecte, tot provocant una estimulació violenta dels impulsos nerviosos de la via aferent, que condueixen a convulsions i finalment a la mort. S'han trobat també altres conseqüències adverses més indirectes d'aquest insecticida com el seu potencial inhibidor de les ATPases de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> del cervell en els mamífers, cosa que provoca efectes neurotòxics en l'animal, i la seva influència en l'èxit reproductiu d'algunes aus, tot provocant toxicitat embrionària o efectes sobre la closca dels ous (Newton 1979, Steidl *et al.* 1991). Recentment, l'exposició a *pp'*-DDE i *pp'*-DDT s'ha relacionat amb la mutació d'un oncogen (K-ras) en malalts de càncer de pàncreas (Porta *et al.* 1999).

**Hexaclorociclohexà (HCH):** L'estructura química dels HCHs és 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexà amb la fórmula empírica de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. Aquests compostos tenen 8 isòmers estèrics separables, dels que s'analitzen en aquest estudi l' $\alpha$  i el  $\gamma$  (figura 2). Els HCHs van ser sintetitzats per primera vegada per M. Faraday el 1825 i el 1912 van der Linden aconseguí isolar quatre dels isòmers d'aquest compost. Durant la Primera Guerra Mundial van ser utilitzats com a bomba de fum però no fou fins el 1942, quan es descobriren les seves propietats insecticides. L'HCH és comercialment produït per la cloració fotoquímica del benzè. El producte tècnic conté bàsicament 4 isòmers:  $\alpha$  (60-70%),  $\beta$  (5-12%),  $\gamma$  (10-15%) i  $\delta$  (6-10%). Com que l'isòmer  $\gamma$  és el que té les propietats insecticides més importants, gràcies a la seva estabilitat estructural davant dels augments de temperatura, aquesta mescla va ser redefinida i es comercialitza com a insecticida vaporitzable coneguda amb el nom de lindà (Walker *et al.* 1999). El lindà s'ha utilitzat universalment com a substitut del DDT quan aquest fou restringit i prohibit. S'estima que les produccions del producte

tècnic i de lindà es situen al voltant de 550000 Tm i 720000 Tm pels països en vies de desenvolupament i pels desenvolupats, respectivament. El producte tècnic està prohibit en molts països però l'ús del lindà segueix vigent a Nord Amèrica i Europa (Walker *et al.* 1999), encara que les Nacions Unides (1999) restringeix les seves aplicacions en tractament de llavors, aplicacions directes al sòl, salut pública, insecticida tòpic en veterinària, aplicacions no aèries en arbres i gespa a petita escala, aplicacions industrials i residencials, com a intermedi en processos de fabricació d'altres productes, etc.



**Figura 2. Estructures d'alguns isòmers del HCH.**

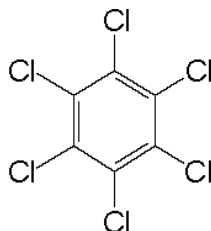
Tots els isòmers del HCH, excepte l' isòmer  $\beta$ , mostren una alta solubilitat en aigua i una moderada pressió de vapor en comparació amb altres plaguicides organoclorats (Mackay *et al.* 1992). De manera que els HCHs tendeixen a trobar-se en la fase gasosa de l'atmosfera o dissolts en l'aigua, i rarament associats a partícules. Aquesta propietat i el fet que presenten vides mitjanes relativament llargues (Geyer *et al.* 1997), fan que aquests compostos siguin transportats atmosfèricament llargues distàncies. Els isòmers més comuns en mostres ambientals són  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ , essent l' isòmer  $\beta$  predominant en fluids biològics, gràcies a la seva total configuració equatorial que el fa molt soluble en matèria orgànica. Es discuteix si els diferents isòmers es poden transformar els uns amb els altres, principalment en l' $\alpha$ , ja que en moltes localitzacions abunda aquest isòmer, tot i tenir un percentatge molt menor en l'insecticida comercial (Iwata *et al.* 1993, Walker *et al.* 1999). Per a justificar aquesta hipòtesi s'ha proposat una fotoisomerització en l'aire (Pacyna i Oehme 1988) o una possible bio-isomerització en el sòl i sediments (Benezet i Matsumura 1973, Hühnerfuss *et al.* 1992). Altres estudis justifiquen aquest predomini de l' isòmer  $\alpha$  envers el  $\gamma$  en base les constants de Henry, les velocitats de degradació i les vides mitjanes que afectarien a la distribució global d'aquests isòmers (Brubaker i Hites 1998, Iwata *et al.* 1993).

Tots aquests isòmers mostren toxicitat aguda en mamífers, encara que l'exposició crònica a aquest producte s'ha relacionat amb problemes immunològics i neurològics en els humans i amb càncer de fetge en rates i ratolins (Willett *et al.* 1998). D'aquests quatre isòmers estudiats el  $\gamma$ -HCH és el més tòxic per exposició aguda (Hudson *et al.* 1984), mentre que l' isòmer  $\alpha$  ha estat classificat en el



grup B2, com a probable carcinogen en humans, per l'EPA dels Estats Units, i l'isòmer  $\beta$  presenta activitat estrogènica (Walker *et al.* 1999).

**Hexaclorobenzè (HCB):** És un compost organoclorat (figura 3) molt conegut per la seva aplicació com a preservant de la fusta i fungicida per a llavors. Aquesta última finalitat provocà una de les intoxicacions més grans de la història, quan a Turquia al 1955-59, sorgí un desastrós brot de porfíria en humans després d'ingerir aliments contaminats per HCB. L'HCB ha estat prohibit com a producte directe, però es produeix com a subproducte en la síntesi de dissolvents organoclorats com el tetracloretilè, el tricloretà, tricloretilè etc., tot alliberant-se a l'exterior (atmosfera, aigües residuals...). L'emissió total global s'ha estimat al voltant dels 23000 kg·any<sup>-1</sup> dins de l'interval de 12000-92000 kg·any<sup>-1</sup> (Bailey 2001).

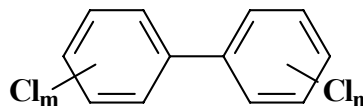


*Figura 3: Estructura de l'HCB.*

L'HCB és quasi insoluble en aigua, però s'evapora ràpidament gràcies a la seva elevada pressió de vapor. Per això, la seva presència a l'atmosfera és notable i pot ser transportat a llargues distàncies. A part de l'efecte en humans abans esmentat, s'ha demostrat que té una capacitat inhibidora de la fotosíntesi en algues, efectes en la fertilitat de les rates, teratogènics en ratolins i, recentment, s'ha relacionat amb càncer de tiroides i teixit conjuntiu (Grimalt *et al.* 1994).

**Bifenils policlorats (PCBs):** Els PCBs són compostos clorats, derivats del bifenil. El grup dels PCBs inclou 209 congèneres, que tenen com a fórmula general C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Cl<sub>n</sub>, on *n* varia entre 1 i 10 (figura 4). Per tant, els congèneres es diferencien en el grau de cloració i en la posició d'aquests àtoms de clor, que pot ser para, meta i/o orto. Per a la denominació dels diferents congèneres la IUPAC ("International Union of Pure and Applied Chemists") ha adoptat el sistema de numeració sistemàtica dels congèneres proposat per Ballschmitter i Zell (1980), corregida per Guitart *et al.* (1993). Els congèneres de PCBs tractats en el present estudi són el #28 (2,4,4'-triCB), #52 (2,2',5,5'-tetraCB), #101 (2,2',4,5,5'-pentaCB), #118 (2,3',4,4',5-pentaCB), #138 (2,2',3,4,4',5-hexaCB), #153 (2,2',4,4',5,5'-hexaCB) i #180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB), que són una mostra

representativa dels 209 congèneres de PCBs, ja que comprenen molècules de 3 a 7 àtoms de clor amb diferents propietats físico-químiques (taula 1 i 2).



**Figura 4: Estructura genèrica dels PCBs.**

Els PCBs foren sintetitzats per primera vegada el 1881 per Schmidt i Schultz i es començaren a comercialitzar cap al 1929, bàsicament com a mesclades complexes d'aquests congèneres i, a vegades, juntament amb altres compostos policlorats. Aquestes mesclades eren conegudes amb el nom d'Aroclor<sup>R</sup>, Clophen<sup>R</sup>, Pyralene<sup>R</sup>, Kanechlor<sup>R</sup>, etc, segons els diferents fabricants. Aquestes van ser usades àmpliament en diverses aplicacions com a fluïds dielèctrics en transformadors, fluïds de transferència de calor, fluïds hidràulics, olis lubricants i com a additius en plaguicides, pintures, paper de còpia, paper de carbó, adhesius i plàstics. La producció global s'estima que fou al voltant dels 1-2 milions de Tm. Actualment, el seu ús està prohibit des de finals dels anys 70s i només queda restringit en alguns transformadors antics que encara resten, essent però sistemes tancats. La seva presència en els diferents compartiments ambientals es deu doncs a la revolutilització i la persistència d'aquests compostos.

**Taula 2. Caracterització dels congèneres de PCBs (fórmula estructural, nomenclatura, isòmers, pes molecular i percentatge d'àtoms de clor) (de Voogt i Brinkman 1989).**

Fórmula estructural	Prefix -CB	Nº isòmers	Nom. IUPAC <sup>a</sup>	Pes Mol. <sup>b</sup>	% Cl	Nº isòmers identificats en mesclades tècniques
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	Mono	3	1-3	188.65	18.79	3
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	Di	12	4-5	233.10	31.77	12
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	Tri	24	16-39	257.54	41.30	23
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	Tetra	42	40-81	291.99	48.65	41
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	Penta	46	82-127	326.43	54.30	39
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	Hexa	42	128-169	360.88	58.93	31
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	Hepta	24	170-193	395.32	62.77	18
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	Octa	12	194-205	429.77	65.98	11
C <sub>12</sub> HCl <sub>9</sub>	Nonta	3	206-208	464.21	68.73	3
C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	Deca	1	209	498.66	71.10	1

<sup>a</sup> Nomenclatura de la IUPAC basada en el sistema numèric proposat per Ballschmiter i Zell (1980) i corregida per Guitart et al. (1993). <sup>b</sup> Pes molecular.

Els primers estudis alarmants de la seva presència de PCBs en organismes daten de finals dels anys 60 (Jensen *et al.* 1969) i en pocs anys es relacionaren amb efectes adversos. La presència de PCBs s'ha detectat arreu del planeta, des de les regions polars fins a les altes muntanyes. Les

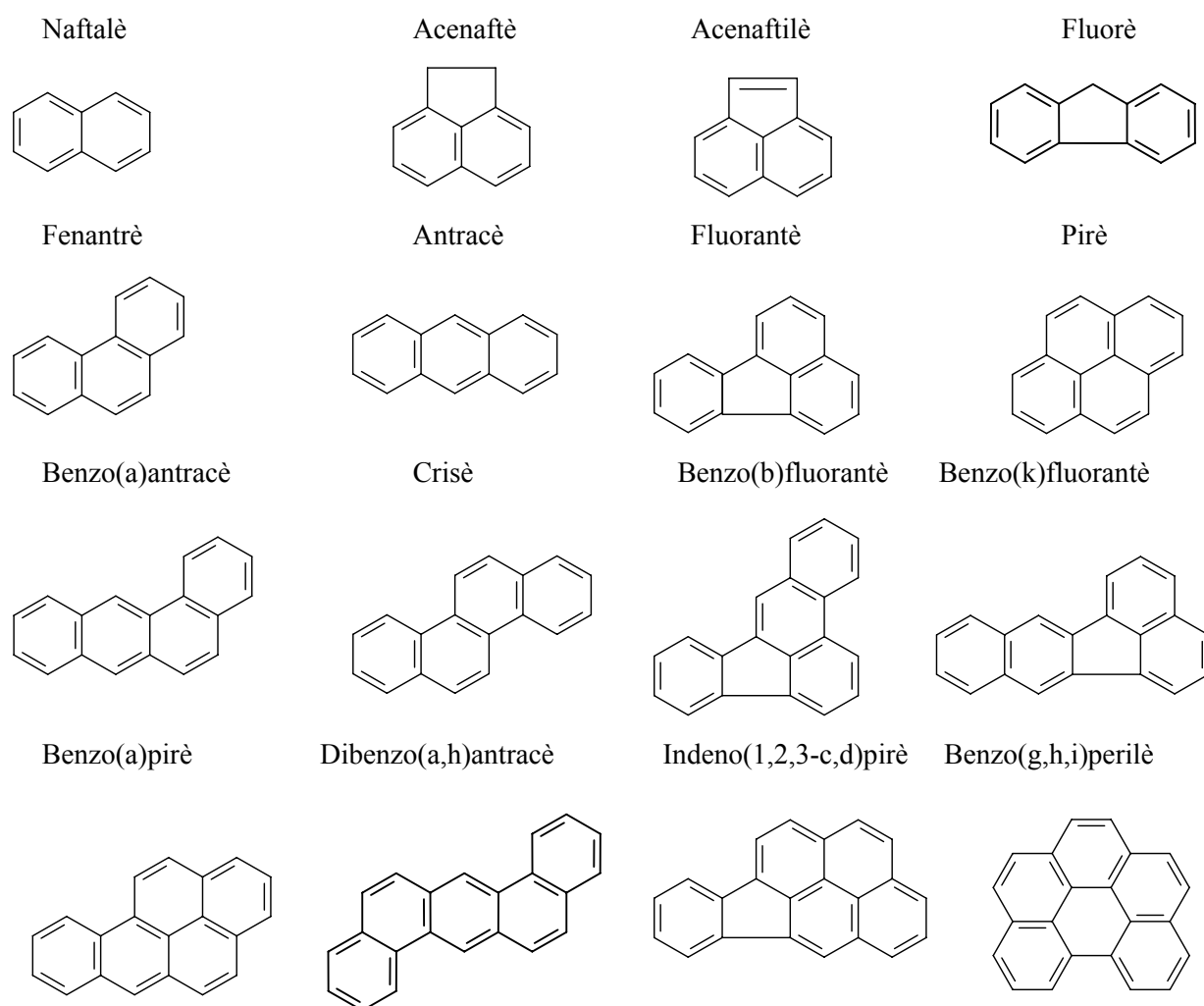
concentracions varien segons la matriu ambiental, però els PCBs han estat detectats en pluja i neu (Fingler *et al.* 1994, Carrera *et al.* 2001, Carrera *et al.* 2002), en aigües marines i dolces i en els sediments (El-Dib i Badaway 1985, Iwata *et al.* 1993, Allen-Gil *et al.* 1997, Galassi *et al.* 1997, Metcalfe *et al.* 2000, Fernández *et al.* 2000, Grimalt *et al.* 2001, Vilanova *et al.* 2001, Booij i van Drooge 2001), en els sòls i vegetació (Ribes *et al.* 2002, Ockenden *et al.* 2003, Davidson *et al.* 2003, Meijer *et al.* 2003), l'atmosfera (Atlas i Giam 1988, van Drooge *et al.* 2002, Strandberg *et al.* 2001, Hung *et al.* 2001, Meijer *et al.* 2003) i en biota (Norstrom *et al.* 1998, Hargrave *et al.* 1992, Kidd *et al.* 1998, Valette-Silver *et al.* 1999, Berggren *et al.* 1999, Cleemann *et al.* 2000, Strandberg *et al.* 2000, Stapleton *et al.* 2001, Grimalt *et al.* 2001).

Els diferents estudis de toxicitat dels PCBs han fet palès els efectes de toxicitat aguda per exposició a dosis altes, - tot donant lloc a lesions dèrmiques, oculars, desordres respiratoris, immunològics, etc.-, i una toxicitat d'efectes crònics o a llarg termini (Erickson 1997) caracteritzada per una pèrdua de pes, atròfia tímica, desordre de la resposta immunitària, hepatotoxicitat, porfíria, cloracné, carcinogènesi, teratogènesi, desordres reproductius i una inducció del sistema enzimàtic P450 (de Voogt *et al.* 1990). Recentment, l'exposició a alguns congèneres de PCBs s'ha relacionat amb mutacions d'oncogens (K-ras) en malalts de càncer de pàncreas (Porta *et al.* 1999). La posició dels àtoms de clor dins de la molècula és important a l'hora de determinar la toxicitat de cada congènere. La toxicitat és més elevada quan les posicions orto de la molècula no són substituïdes, com és el cas del PCB#77 (3,3',4,4'-tetraCB), #126 (3,3',4,4',5-pentaCB) i #169 (3,3',4,4',5,5'-hexaCB). En aquests casos, ambdós anells de fenil poden rotar lliurement i la molècula té una estructura plana que és la més estable d'acord amb els enllaços  $\pi$  dels bifenils. Aquests congèneres s'anomenen planars o coplanars. Els PCBs mono-orto i di-orto (amb les posicions 2 i 2' substituïdes) són menys tòxics dins del grup dels coplanars (de Voogt *et al.* 1990, van Straalen i Verkleij 1993).

## 2.2. Hidrocarburs aromàtics policíclics

Un altre dels grups de contaminants ubicus al medi ambient són els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs). La seva estructura química conté dos o més anells benzènics en disposició lineal, angular o *clúster*. Les característiques físico-químiques dels PAHs estan determinades generalment pel seu pes molecular. La pressió de vapor i la solubilitat en aigua decreixen en augmentar el pes molecular, mentre que la lipofilitat incrementa (Neff 1979). En aquest estudi s'han analitzat 16 PAHs que alguns d'ells estan descrits com a contaminants prioritaris per les Nacions Unides i l'EPA dels Estats Units (figura 5) i amb els quals s'ha fet la majoria de recerca científica ja que comprenen un interval ampli de propietats físico-químiques (taula 1).

Els PAHs són producte de qualsevol combustió de matèria orgànica, procés que pot donar-se tant de forma natural (incendis forestals, erupcions volcàniques, etc.) com per les activitats humanes (crema de combustibles fòssils, incineració de residus, etc.). La composició emesa de PAHs depèn del combustible cremat i de la temperatura a la qual té lloc la combustió (Howsam i Jones 1998). A temperatures menors, s'originen fàcilment molècules d'elevat pes molecular degut a una mala eficiència en el procés de combustió, mentre que la presència d'oxigen afavoreix un procés més eficient. A part de les fonts pirolítics, alguns processos diagenètics també produeixen PAHs, malgrat que la seva contribució a la concentració global de PAHs és ínfima. Els processos diagenètics donen lloc a descarboxilació, aromatització i/o desfuncionalització de determinats triterpenoides naturals, tot obtenint compostos específics directament relacionats amb les estructures hidrocarbonades dels seus precursors (Wakeham *et al.* 1980a, 1980b). Finalment els derivats petrogènics es caracteritzen per mescleres complexes de compostos amb cadenes alquilades de fins a 5-6 àtoms de carboni, on predominen els homòlegs no substituïts.



**Figura 5: Estructures químiques dels PAHs estudiats**

Els PAHs entren bàsicament en el medi ambient per emissions atmosfèriques i són transportats fàcilment a llargues distàncies. Aquesta és la causa que ha convertit aquests compostos en contaminants persistents ubicus, que han arribat fins a àrees remotes on mai van ser produïts (Wania i Mackay 1996). Altres fonts importants d'entrada de PAHs en el medi ambient són els vessaments de petroli i derivats i els processos geoquímics naturals de diagènesi de la matèria orgànica sedimentària. L'increment de PAHs en els testimonis sedimentaris de llacs remots d'alta muntanya des de finals del segle XIX (Fernández *et al.* 2000) reflecteix una major contribució de l'aportació antropogènica per les activitats industrials. Aquestes concentracions tenen el seu màxim durant 1960-1980, abans que entressin en vigència restriccions legislatives en la combustió i millores en la tecnologia.

Els PAHs presenten un marge ample de propietats físico-químiques (taula 1) que determinen el destí ambiental de cada compost individual. De manera que els compostos de baix pes molecular amb elevada pressió de vapor i elevada solubilitat tendeixen a trobar-se en la fase vapor de l'atmosfera (Pankow 1987) o en la fase dissolta en aigua i els compostos més pesats associats en els aerosols, les fases lipídiques, els sediments i la fase particulada de l'aigua (Vilanova *et al.* 2001).

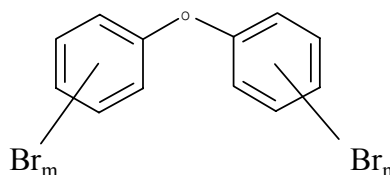
El pes molecular dels PAHs també determina el seu procés metabòlic. Els PAHs de baix pes molecular són més fàcilment ingeribles en comparació amb els d'alt pes molecular (3-5 anells benzènics) (Varanasi i Stein 1991, Varanasi *et al.* 1987). Altrament, els PAHs d'alt pes molecular tendeixen a ser bioacumulats i han de ser metabolitzats prèviament a la seva excreció. En canvi, els hidrocarburs de baix pes molecular són fàcilment excretats per les brànquies i en menor quantitat per la pell i les mucoses (Varanasi 1989).

L'efecte cancerigen i mutagènic d'aquestes substàncies es coneix des del 1775, quan en un hospital de Londres s'observà una alta incidència de tumors escrotals en nens que treballaven netejant xemeneies. No obstant, no tots els PAHs presenten activitat cancerígena o mutagènica. L'efecte carcinogènic d'aquests compostos ha estat observat principalment en els hidrocarburs de 3, 4, 5 i 6 anells, sovint amb l'estructura derivada del benzo(a)piré (Varanasi 1989). S'ha demostrat que el benzo(a)piré s'uneix amb el DNA hepàtic tot provocant una susceptibilitat a la formació de neoplàsies (Tipping *et al.* 1980).

### 2.3. Difenils èters polibromats

Els retardants de flama són compostos o barreges de compostos adicionades als materials o productes de consum per a reduir la seva inflamabilitat. La necessitat d'ús de materials no inflamables en la societat moderna és clau, ja que la majoria d'aparells generen calor, i així s'eviten incendis que provoquen danys i desastres personals, pèrdues econòmiques i efectes ambientals. Els retardants de flama s'addicionen en plàstics, en electrodomèstics com els aparells de televisió, els ordinadors i les pantalles, en el tèxtil i en les escumes del mobiliari domèstic i automobilístic; la qual cosa significa que estem diàriament en contacte amb aquests compostos. Els retardants de flama són substàncies reactives enllaçades químicament a un polímer o simplement additius dissolts amb el polímer (Renner 2000). Un gran nombre de compostos químics són utilitzats amb aquesta funció, entre els que s'inclouen compostos inorgànics (com els hidròxids d'alumini i de magnesi i els fosfats d'amoni), compostos halogenats (bàsicament espècies clorades i bromades) i compostos organofosforats (com els èsters fosfats) (WHO/IPCS, 1994). L'ús de retardants de flama bromats és l'opció més econòmica i viable en l'actualitat, ja que els compostos basats en fòsfor i metalls resulten més cars i poden tenir inconvenients en la seva fabricació.

Els retardants de flama bromats són un gran grup de compostos halogenats àmpliament utilitzats. Entre ells, els difenil èters polibromats (PBDEs) són els aplicats més freqüentment, juntament amb el tetrabromobisfenol A (WHO/IPCS, 1994). L'estructura general dels PBDEs consisteix en dos anells fenil connectats per un pont d'èter, que contenen fins a cinc substitucions bromades cadascun (figura 6). Aquesta estructura permet obtenir 209 congèneres que tenen masses moleculars entre 249 i 960 Daltons (taula 1). La nomenclatura de la IUPAC per aquests compostos segueix el sistema numèric ja desenvolupat pels PCBs (Ballschmitter i Zell 1980).



*Figura 6. Estructura química genèrica dels PBDEs.*

Encara que teòricament són possibles 209 congèneres de PBDE, només s'ha detectat la presència d'un nombre limitat d'aquests en el medi ambient. Això és degut a què les barreges comercials de PBDE només inclouen certs congèneres. Les tres principals barreges comercials de PBDEs són la pentaBDE, la octaBDE i la decaBDE, anomenades segons la predominança de

congèneres amb cinc, vuit i deu substitucions bromades, respectivament. El consum a Europa (1999) de penta-, octa- i decaBDE s'estima que va ser de 210, 450 i 7500 Tm, respectivament, mentre que als Estats Units les xifres de consum rondaven per 8290, 1375 i 24300 Tm, respectivament. Les barreges de pentaBDE i octaBDE s'estan retirant progressivament dels mercats d'Europa i Japó per la normativa recent que regula l'ús d'aquests productes (de Wit 2002, Renner 2000). Això ha provocat un augment desmesurat de la utilització de la barreja decaBDE, on hi predomina el congènere BDE#209. Als Estats Units, totes les barreges de PBDEs se segueixen utilitzant àmpliament.

Els PBDEs són retardants de flama additius, que no estan covalentment units al material, de manera que en el procés de combustió actuen per eliminació dels radicals lliures, tot finalitzant així amb el procés exotèrmic de l'incendi. La manca d'enllaç covalent amb el polímer els permet migrar fora del material i alliberar-se contínuament al medi ambient durant tota la vida del producte. Aquest procés depèn de la temperatura i les emissions de PBDEs són majors a temperatures més elevades. Per altra banda, en el tractament de residus dels productes de consum es desconeixen els nivells de PBDEs alliberats, tant pel que fa als abocadors i com als processos de combustió de les incineradores.

El coeficient de partició octanol-aigua ( $\log K_{ow}$ ) pels PBDE es troba entre 4.5 i 8.5 (Braekevelt *et al.* 2003) (taula 1), per això són considerats compostos lipofílics. La pressió de vapor d'alguns PBDEs és menor que la que presenten els congèneres similars de PCBs, i disminueix quan augmenta el nombre d'àtoms de brom a la molècula (Tittelmier i Tomy 2000). Diversos estudis han demostrat la persistència i la ubiqüitat ambiental dels PBDEs (de Boer *et al.* 1998, de Wit 2002, Palm *et al.* 2002), així com la capacitat de bioacumulació i biomagnificació al llarg de la cadena tròfica (Gustafsson *et al.* 1999, Haglund *et al.* 1997, Burreau *et al.* 2000, Christensen *et al.* 2002 i Boon *et al.* 2002). Alguns estudis mostren la pèrdua d'àtoms de brom del congènere BDE#209 quan s'exposa a radiació UV en dissolvents orgànics, tot donant lloc a PBDE amb menys substitucions bromades (Sellström *et al.* 1998), o la debrominació d'aquest per processos de metabolització *in vivo* (Darnerud *et al.* 2001). En condicions extremes de temperatura, els PBDEs poden donar lloc a la formació de dibenzofurans i dibenzodioxines polibromades (Buser 1986).

L'exposició a PBDEs suposa un risc potencial per a la salut dels organismes (de Wit 2002, MacDonald *et al.* 2002). Encara que la toxicitat aguda dels PBDEs és baixa (WHO/IPCS, 1994), aquests provoquen efectes crònics adversos en animals d'experimentació (Darnerud *et al.* 2001). Per altra banda, algunes biomolècules, com les hormones tiroidees T3 i T4 són difenils èters halogenats, de manera que s'assemblen als PBDEs (de Boer *et al.* 1998). Alguns experiments de laboratori han demostrat que alguns metabòlits hidroxilats de PBDE inhibeixen

per competència la unió de la T4 amb la proteïna (Meerts *et al.* 1988) i que ratolins nous exposats a PBDEs presenten desordres d'aprenentatge i motors (Eriksson *et al.* 1998). Per tant, els PBDE es comencen a descriure com a possibles disruptors endocrins. En peixos, estudis toxicològics demostren que els PBDEs indueixen el sistema enzimàtic EROD (Hakk i Letcher 2003), augmenten el volum del fetge (Burreau *et al.* 2000, Haglund *et al.* 1997, Kierkegaard *et al.* 1999) i disminueixen l'èxit reproductiu (Holm *et al.* 1993), l'activitat de GSH reductasa i els nivells d'hematòcrits i glucosa en sang (Tjärnlund *et al.* 1998). Els estudis carcinogènics del decaBDE revelen alguns efectes a dosis molt elevades en animals experimentals, fet que ha promogut la classificació d'aquest en el grup 3 per la IARC (1990). Per altra banda, també existeixen raons suficients per a pensar que els congèneres amb menys substitucions bromades poden presentar un cert potencial cancerígen (McDonald 2002).

Totes les propietats físico-químiques anteriorment citades (estabilitat, lipofilitat, i toxicitat potencial) i l'ampli consum dels PBDEs fan que actualment ja es considerin contaminants ambientals prioritaris, malgrat que encara no han estat inclosos en la llista de COPs del Programa Ambiental de les Nacions Unides. Els PBDEs s'han detectat en mostres de diferents compartiments ambientals com en sediments (Sellström *et al.* 1998, Lacorte *et al.* 2003, Allchin *et al.* 1999, de Boer *et al.* 2003), aire (Ter Schure i Larsson 2002, Strandberg *et al.* 2001, Gouin i Harner 2003) i biota (Jansson *et al.* 1987, Allchin *et al.* 1999, Manchester-Neesvig *et al.* 2001, Sellström *et al.* 1998, de Boer *et al.* 1998, Haglund *et al.* 1997, Herzke *et al.* 2003, Boon *et al.* 2002, Rice *et al.* 2002, Law *et al.* 2003, Johnson i Olson 2001, Dodder *et al.* 2002, Luross *et al.* 2002, Ter Schure *et al.* 2002, Norstrom *et al.* 2002). Segons els estudis anteriors, els congèneres de PBDE que es detecten amb concentracions majors en el medi ambient són el BDE#47, BDE#99, BDE#100 i BDE#153, essent el primer el més freqüentment identificat en altes concentracions.

Els PBDEs s'han definit recentment com "el nou problema global", en referència al ja existent dels PCBs, degut a la seva demostrada persistència, bioacumulació i capacitat de viatjar llargues distàncies (Palm *et al.* 2002, Gouin i Harner 2003, Ikonomou *et al.* 2002). Encara que ara per ara pocs estudis demostren la seva presència en zones remotes (Christensen *et al.* 2002, Sellström *et al.* 1998 i Ikonomou *et al.* 2002), les seves propietats físico-químiques (taula 1) suggereixen que segurament també es concentraran en les regions fredes com els PCBs. Els estudis temporals indiquen que les concentracions d'aquests compostos en el medi ambient estan incrementant (de Boer *et al.* 2001), així com els nivells en biota (Ikonomou *et al.* 2002, Luross *et al.* 2002) i humans (Meironyté *et al.* 1999), i que encara no s'ha arribat a un equilibri global de distribució dels PBDEs.



#### **2.4. Impacte socioeconòmic dels compostos orgànics persistents**

El dany ambiental causat pels compostos orgànics persistents ha esdevingut un tema de primera plana internacional en temàtica ambiental. A tall d'exemple, es pot citar l'informe recent de l'Agència Europea del Medi Ambient sobre la distribució de COPs en els ecosistemes aquàtics (EEA, 2003). Els COPs emesos per fonts difoses repartides per tot el planeta es degraden molt lentament, de manera que provoquen una acumulació crònica en els organismes. A més a més, tenen la capacitat de ser transportats a llargues distàncies amb el potencial d'afectar humans i ecosistemes lluny del seu lloc de producció i ús.

El comportament humà està darrera de tota emissió de contaminants orgànics persistents en el medi ambient i es manifesta, per exemple, en la política empresarial de produir uns determinats béns de mercat o la decisió del consumidor a comprar determinats productes. El sistema econòmic juga un paper doble, ja que pot ser considerat com a originador d'aquestes substàncies o com a receptor (en termes de nivell de benestar) (Opschoor i Hafkamp 1991). De bon principi, tots els COPs van ser àmpliament utilitzats pels grans beneficis que donaven a la humanitat, alguns per temes de salut pública i altres pel desenvolupament tecnològic que oferien. Posteriorment, s'ha vist que la majoria dels COPs provoquen efectes ambientals irreversibles, com poden ser l'extinció d'espècies, la pèrdua d'ecosistemes o els impactes en els cicles biogeoquímics i ecològics.

Des de la publicació del llibre "La Primavera Silenciosa" de Rachel Carson (1962) s'ha observat un increment notable en la consciència social respecte les emissions i abocaments de substàncies químiques al medi ambient, especialment dels compostos que poden provocar un canvi ambiental global. La resposta política ha estat bastant eficient a l'hora de formular normatives de reducció de les emissions, malgrat que els danys provocats per aquestes substàncies han estat majors del que s'esperava i sovint l'atenció s'ha posat en els contaminants més visibles i d'efectes més directes, que no pas en aquells menys notables que fan mal lentament. Els COPs formen part d'aquest últim grup perquè responen a múltiples fonts d'emissió en el planeta i a un període temporal llarg entre l'emissió i la detecció del seu efecte. Aquestes característiques i la incertesa de la relació entre emissió, concentració lliard i efecte, estableixen una problemàtica a l'hora de formular propostes legislatives. Molts autors han esmentat la necessitat de construir un "pont" entre els científics ambientals i ecotoxicòlegs, i els economistes (Opschoor i Pearce 1991, Pugh 1991). La tasca dels científics s'ha de conduir a subministrar informació clara sobre l'escala, la significació i la persistència del dany sobre l'ecosistema, especialment en la direcció que s'està avançant en l'actualitat d'avaluar el risc d'una exposició crònica. El paper clàssic dels economistes ha consistit en avaluar monetàriament béns o serveis amb un valor monetari de compra o amb conseqüències directes

per a la humanitat. En el cas del canvi ambiental global provocat pels COPs, l'economista es troba davant d'un escenari diferent que li impedirà dur a terme l'anàlisi clàssica de cost-benefici, degut a la incertesa, la irreversibilitat o persistència, l'escala i la definició de "mal públic" d'aquests compostos.

La incertesa pren diverses formes en el cas dels COPs. En termes de contaminació ambiental, existeix incertesa sobre les fonts d'emissió, la magnitud de les emissions, els processos de transformació dins dels diferents ecosistemes planetaris, la resposta de l'ecosistema (tot incloent-hi la resposta humana) a les dosis agudes i cròniques, la resposta espacial deguda a la capacitat de transport d'aquests compostos i els efectes sinèrgics entre totes les substàncies exògenes que es troben en el medi. El factor temporal és clau per a la determinació de l'acumulació dels COPs, dels que ja s'en pot preveure el seu destí mitjançant les anàlisis fisicoquímiques de les propietats, pràctica estesa en la disciplina de la contaminació ambiental. L'equilibri, el destí final de molts d'aquests compostos, s'assoleix després d'anys de la seva introducció al medi i, per tant molts dels seus efectes s'observen encara més tard. Sovint les primeres alteracions en els organismes són de tipus bioquímic (molecular, cel·lular, histològic i orgànic), però després, com una successió d'efectes en cascada, poden provocar canvis poblacionals, en la comunitat i en l'ecosistema (Bayne *et al.* 1985). En dimensions econòmiques i temporals, l'escenari no està més clar. Existeix incertesa en el valor del dany provocat i en el que pot ocórrer.

La irreversibilitat i l'escala global dels efectes són característiques molt habituals en la majoria de COPs. L'escala global està relacionada amb l'última característica de "mal públic". Aquesta és el contrari del que es defineix com a bé públic en economia. Un "mal públic" existeix quan el dany provocat en un individu no redueix el dany provocat en els altres sinó que l'amplifica. Aquest és el cas de l'extinció d'espècies que no només afecta a l'espècie desapareguda sinó a totes aquelles que tenen relacions positives amb aquesta. L'anàlisi del risc ambiental jugarà un paper molt important en l'avaluació dels efectes adversos dels COPs i que segurament servirà de pauta per a intentar evitar contaminacions ambientals de conseqüències desastroses en un futur.



### **3. ÀMBIT D'ESTUDI**

---

### 3. ÀMBIT D'ESTUDI

#### 3.1. Regions i llacs d'estudi

Els llacs remots d'alta muntanya han demostrat ser excel·lents indicadors del canvi global perquè estan lluny d'influències directes d'impacte antropogènic com canvis d'usos de sòls o abocaments de residus. A més a més, els factors geològics i climàtics d'aquestes regions combinats amb la pobresa dels sòls i l'abruptesa del relleu fan que siguin sistemes sensibles i vulnerables a la contaminació atmosfèrica de llarga distància (acidosa i contaminants atmosfèrics tòxics) (Fernández *et al.* 1999, Galassi *et al.* 1997, Grimalt *et al.* 2001) i al canvi climàtic global.

Els llacs estudiats en aquesta tesi són llacs d'alta muntanya i de l'Àrtic situats al continent europeu i Groenlàndia (figura 7). Aquests ecosistemes lacustres d'Europa formen part dels sistemes muntanyosos principals, mentre que l'aïllament de Groenlàndia ens dona dades d'un indret sense cap influència considerable d'activitats antropogèniques ni en el passat ni en l'actualitat. Els criteris de selecció dels llacs de mostreig s'han basat en 1) una localització per sobre de la línia regional d'arbres, tot descartant així la influència dels boscos en la química del llac, 2) la presència d'una població de truites i 3) una hidrologia dominada per la deposició atmosfèrica (seca o humida) directa o a través de l'entrada d'aigua procedent del desgel de la seva conca. Per tant, tots els llacs d'estudi es troben lluny d'emissions antropogèniques directes i l'única entrada de contaminació ambiental és per via atmosfèrica.



Figura 7. Localització dels llacs europeus d'alta muntanya i de l'Àrtic estudiats.

Aquesta selecció ha resultat en una sèrie de llacs similars en molts aspectes, com l'origen geològic, la geomorfologia de les cubetes lacustres i les condicions climàtiques generals, encara que, degut al relleu complex d'aquestes zones, existeixen influències considerables dels climes regionals i locals.

Tots els llacs d'estudi són fruit de l'erosió glacial durant l'última era glacial, que segons l'orientació de les parets muntanyoses, l'efecte de factors meteorològics com el vent i el tipus de roca donen trets específics als llacs en cada regió. Després d'un període de màxima extensió glacial s'inicià el desglaçament dels massissos més al sud, com el Pirineus, els Alps i les Tatres, i el retrocés del casquet polar que deixava al descobert les muntanyes Caledònia en les regions d'Escandinàvia, d'Escòcia, de Grenlàndia i d'Amèrica del Nord. Aquest procés, que finalitzà ara fa 10000 anys, modelà el relleu dels massissos d'estudi tal i com el podem veure avui en dia. Generalment, aquesta sobreexcavació glacial ha donat lloc als circs glacials que tenen una o més cubetes lacustres al fons i morenes a les parets de les crestes i pics. Per tant, els llacs d'estudi reben només aportacions hídriques per deposició atmosfèrica o pel desgel estacional de la neu en la seva conca.

Degut als pendents, al tipus de roca i a les condicions climàtiques d'aquestes zones, els sòls són pobres i poc desenvolupats en contingut orgànic (leptosol, histosol i podsol), amb una capa de matèria orgànica i un horitzó de minerals d'uns pocs centímetres que cobreix la roca mare. La majoria dels llacs d'estudi presenten una certa acidificació natural (els seus pH són lleugerament àcids o propers a la neutralitat), fonamentalment a causa del substrat rocós on es troben i les concentracions baixes de sals dissoltes (taula 4) (Mosello *et al.* 2002). Alguns d'ells són també molt susceptibles d'ésser acidificats en cas de l'augment de l'acidesa de la pluja, ja que la seva capacitat tamponant és minsa (alcalinitat per sota els 200  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , taula 4) (Mosello *et al.* 2002, Kopáček *et al.* 2002). També és interessant destacar la peculiaritat d'alguns paràmetres de la química de l'aigua dels llacs de Grenlàndia. Aquests es caracteritzen per presentar un contingut orgànic alt, que respondria a unes taxes de mineralització baixes a causa de les baixes temperatures de la zona, i a unes concentracions de sals d'origen marí elevades degudes a la influència de l'aerosol marí.

Un altre tret comú a tots els llacs inclosos en l'estudi és que passen un període considerable (almenys 5 mesos) amb la seva superfície gelada, durant el qual la penetració de radiació i llum és inexistent i la temperatura de l'aigua es troba al voltant dels 3°C. L'estratificació tèrmica de les aigües es produeix a l'hivern i a l'estiu, després de les èpoques de barreja de la tardor i la primavera. Encara que les aigües estan ben oxigenades, es pot produir una disminució de l'oxigen dissolt a l'hivern en les capes més profundes, però sense arribar mai a condicions anòxiques, ja que la vida de les truites seria llavors insostenible. Tots els llacs d'estudi són

oligotròfics o ultraoligotròfics, limitats principalment pel fòsfor ( $<10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (taula 4). El conjunt d'aquestes característiques fan que siguin llacs poc productius, que tenen un o dos màxims de clorofil·la per sota la termoclina segons la durada del període sense gel (Ventura *et al.* 2000).

La informació que es presenta a continuació descriu alguns aspectes generals de cada sistema i de cada llac d'estudi, amb unes pinzellades de les condicions climàtiques i de l'empremta humana en la regió. S'ha fet especialment èmfasi en aquelles zones més desconegudes o amb menys accessibilitat a informació. En alguns casos, les fonts d'informació han estat sovint la pròpia experiència i les comunicacions personals amb gent local o amb la gent encarregada del mostreig de la zona. Al final s'inclouen unes taules que resumeixen les característiques físiques i químiques dels llacs estudiats (taules 3 i 4).

### 3.1.1. Pirineus Centrals

Els Pirineus són la frontera natural entre la Península Ibèrica i la resta del continent europeu i s'allarguen 435 km des del mar Mediterrani fins a l'oceà Atlàntic. L'estany Redó és troba situat als Pirineus Centrals, relativament proper als cims més alts d'aquest massís (Aneto, 3404 m) i al capdamunt de la vall formada pel riu Noguera-Ribagorçana. Els Tucs de Port deth Vielha (2606 m), de Sarraera (2630 m) i de l'Estany Redó dominen el paisatge del llac Redó. El circ que l'envolta és granític i la seva conca ocupa unes 155 hectàrees, de les quals un 16% estan ocupades pel mateix llac. L'estany Redó, el llac més profund del present estudi (73 m), està només obert en la part sud, on l'aigua s'escapa per alimentar el riu de la vall de Conangles, afluent del riu Noguera-Ribagorçana. Com tots els llacs d'aquest estudi, el Redó no té una entrada principal d'aigua al llac, sinó que rep les aigües del desgel de la conca i de la deposició atmosfèrica directa. En èpoques de sequera, el llac Redó no rep cap entrada d'aigües (Catalan 1987, 1988).

El clima dominant als Pirineus és l'alpí, caracteritzat per hiverns freds i estius relativament frescos. L'existència d'una estació meteorològica automàtica al costat del llac Redó permet tenir dades específiques d'aquesta àrea (temperatura ambiental, radiació, precipitació, pressió atmosfèrica, humitat relativa i força i direcció del vent). La precipitació anual és al voltant de 1500 mm, bàsicament en forma de neu durant els mesos d'hivern, i la temperatura ambiental mitjana anual és de  $3.2^{\circ}\text{C}$  amb unes mínimes i màximes de  $-10.5$  i  $16.2^{\circ}\text{C}$ , respectivament durant els anys 1996-1998 (Ventura *et al.* 2000). El llac Redó comença a gelar-se a principis de desembre i aquest gel roman fins ben entrat el mes de maig.

L'impacte antropogènic dels Pirineus centrals es reflecteix fonamentalment en la construcció d'infraestructures per a la pràctica de l'esquí alpí i per a projectes hidroelèctrics. Altres valls de

la zona s'han vist afectades per aquestes intervencions territorials, com Baqueira Beret i la Vall Fosca. La població més important és Vielha, mentre que la resta són bàsicament petits pobles, alguns fins i tot ja abandonats, sense la presència de cap activitat industrial important.

L'accessibilitat al llac d'estudi només és possible mitjançant senders excursionistes que superen 600 m de desnivell des del Centre de Recerca d'Alta Muntanya de la Universitat de Barcelona situat a la boca sud del túnel de Vielha. Així doncs, a part dels científics, el llac només és visitat puntualment per alguns excursionistes, ja que es troba fora de les rutes dels senders de Gran Recorregut.

### 3.1.2. *Alps Tirolesos*

Els llacs Gossenkölle i Rotfels es troben a la regió de Kùhtai, als Alps Centrals, propers a la vall de Sellrain. El circ muntanyós que envolta aquests llacs està format pels pics Irzwände, Pirchkogel i Grieskogel amb unes altituds que es mouen al voltant dels 2600-2800 m. La conca és de roca granítica, gneiss i amfibolita i només un 10% està coberta per sòl i vegetació (prats alpins i brucs) (Kamenik *et al.* 2000).

El llac Gossenkölle alberga una estació meteorològica automàtica a la part sud-est del litoral. En aquest sentit, les dades meteorològiques d'aquesta regió, tal com passava a l'estany Redó, són preses al costat mateix del llac. La temperatura mitjana anual és al voltant dels 0.5°C, essent el mes de desembre quan les temperatures són més baixes (-5.4°C, 1996) i el mes d'agost el període més calorós (8.7°C, 1997) (Nickus 1999). La precipitació anual es mou entre els 1300 i 1500 mm.

Malgrat que actualment la presència humana a la zona és minsa, les pastures alpines foren una activitat present durant l'època medieval. La presència de peixos en ambdós llacs d'estudi era originàriament inexistents fins que a finals del segle XV es realitzaren repoblaments de truites, tot modificant l'estructura de la cadena tròfica que hi havia fins llavors. La població de truites d'aquests llacs alpins no necessita control exogen, de manera que els repoblaments d'aquests llacs ja duen més de 100 anys sense succeir-se.

### 3.1.3. *Tatres Altes*

Vysoké Tatry, o les Tatres Altes, són la zona situada més al nord i més alta dels 1200 km de longitud dels Càrpats. Es troben al nord d'Eslovàquia, tot fent frontera amb Polònia, qui també té alguna part del massís sota el seu domini. Aquest massís ocupa una àrea de 260 km<sup>2</sup> i té una longitud de 34 km i una amplada de 10 km. Encara que és la regió alpina més petita d'Europa, els pics més alts d'aquesta cadena muntanyosa sobrepassen els 2500 m (Gerlachovský štít (2654



m) i Lomnický štít (2634 m)). Les muntanyes de les Tatres Altes són relativament joves quan es comparen amb formacions muntanyoses properes que es formaren durant l'Era Secundària o Terciària (Tatres Baixes per exemple). Geològicament parlant, a les Tatres Altes predomina el granit i els esquists cristal·lins sobretot en les zones dels llacs, encara que en alguns punts apareix roca calcària i dolomita.

L'aigua és una decoració típica de les valls d'aquesta regió, en forma de gorgs, llacs i cascades i alimenta als rius Váh, Propad i Dunajec, que formen part de les conques europees del mar Negre i Bàltic. Existeixen al voltant de 116 llacs de més de 0.01 hectàrees. Vel'ke Hinoçovo ha estat el llac d'estudi escollit per aquesta regió. Aquest és el llac més extens (18.2 hectàrees) i profund (53.2 m) de la part eslovaca de les Tatres Altes i és també el punt més alt (1946 m) d'Eslovàquia on s'hi poden trobar peixos. El llac Vel'ke Hinoçovo no és àcid, encara que la zona ha patit els greus efectes de la pluja àcida i l'acidesa dels llacs no és un fenomen anormal en aquestes muntanyes (Kopáček *et al.* 2002).

El clima de la zona varia entre un clima Atlàntic del oest d'Europa fins a un purament continental per la seva situació al cor de l'Europa central. Els hiverns són freds i llargs i els estius curts es caracteritzen per les tempestes freqüents (juny i juliol). La temperatura mitjana anual de les zones més elevades és al voltant de  $-3.8^{\circ}\text{C}$ , mentre que a l'estiu es poden trobar diferències de  $10^{\circ}\text{C}$  entre els 1000 i els 2500m. La precipitació també varia amb l'alçada entre 650 i 2200 mm. A l'alçada del llac d'estudi, la neu es present al voltant de 200-250 dies a l'any. El llac Vel'ke Hinoçovo està cobert amb gel des de mitjans de novembre fins a principis de juliol i la màxima temperatura de l'aigua superficial arriba només als  $8^{\circ}\text{C}$ .

El poblament de les Tatres Altes es confirma per les troballes antropogèniques de coves de caçadors d'ossos i poblats celtes. A l'Edat Mitjana bandolers, pastors i llenyataires dominaven la regió. No és fins al segle XV que comencen les activitats mineres per a l'extracció de metalls. Uns documents del segle XVII afirmen ja la importància científica (biològica i geològica) i l'atractiu turístic de la zona. Això provocà la construcció de les primeres infraestructures com el poble de Starý Smokovec (1797) i més tard, amb l'arribada de la línia del ferrocarril (1871), començà la construcció d'hotels i balnearis.

La figura legislativa de protecció ambiental d'aquesta zona no sorgeix fins el 1949, tot creant el Parc Nacional de les Tatres Altes. Les raons que impulsaren a la creació d'aquesta figura legal foren la iniciativa de conservar els valors únics d'aquesta regió, tot establint zones amb major protecció "Reserves de Natura" i "Reserves Nacionals de Natura", encara que la presència de balnearis i centres de rehabilitació està oficialment acceptada. El 1993 el Parc Nacional de les Tatres Altes va ser declarat reserva de la biosfera per la UNESCO.

Actualment es controla molt estrictament el turisme, que només té accés al parc pels camins oficialment oberts per les pràctiques de l'excursionisme, l'esquí i l'alpinisme i dos telefèrics. L'helicòpter és només utilitzat per a casos de rescat, de manera que tot l'avituellament dels refugis és transportat a coll. Aquest fet ha portat a superar rècords Guinness de càrrega per part de la població local. Laco Kulanga, propietari del refugi Skalnáté Chata, manté el rècord per haver pujat 530 m de desnivell amb 207.5 kg a l'esquena en només 5 hores. L'entrada d'animals domèstics, com gossos i ases, està totalment prohibida en la zona del parc. Sortir dels camins senyalitzats està penalitzat. Un plafó informatiu dóna la benvinguda al nostre llac d'estudi, tot informant de les característiques del llac i prohibint el bany, la pesca en les seves aigües i l'acampada al seu voltant.

Una característica que diferencia les Tatres Altes de les altres regions incloses dins la present tesi és la relativa proximitat a l'anomenat Triangle Negre de l'est d'Europa. Aquesta zona amb indústria pesada que funcionà intensivament després de la Segona Guerra Mundial ha estat la causa dels efectes d'acidificació d'aquest paratge natural. Les poblacions disperses de les Tatres Altes constitueixen petits nuclis i les ciutats més properes es troben a 50 km (Poprad i Zakopane).

#### 3.1.4. *Muntanyes Rila*

Les muntanyes Rila són l'indret de mostreig més a l'est inclòs en aquest estudi. Les Rila són el massís més alt de la Península Balcànica i es troben al sud-oest de Bulgària, formant part del sistema muntanyós Rilo-Pirin-Rhodopean. L'extensió total d'aquestes muntanyes s'estima al voltant de 2393 km<sup>2</sup>, que serien aproximadament el 2.2% del territori del país. Geomorfològicament, les muntanyes Rila es caracteritzen per una estructura de falles tectòniques en bloc amb crestes per sobre dels 2600-2800 m, donant lloc a un relleu característicament alpí i subalpí de granits i gneiss.

Les conques hidrogràfiques del massís pertanyen al sistema del Danubi i del mar Egeu. Els 140 llacs d'aquestes muntanyes es situen a les parts nord-oest, est i central, mentre que al sud-oest només hi ha 4 llacs petits. Okoto i Bliznaka són els dos llacs mostrejats d'aquesta regió, situats al circ de Sedemte ezera, a la part nord-oest del massís. Bliznaka (2243 m), un dels de major volum d'aigua d'aquestes muntanyes, es troba sota el cim més alt de la Península Balcànica (Mussala, 2925 m). Okoto, que significa *ull* en búlgar, és el llac natural més profund de Bulgària (37.5 m) i el llac més elevat d'aquestes muntanyes (2440 m).

Les muntanyes Rila presenten un clima totalment alpí des que s'assoleixen els 1000 m d'alçada. Els factors climàtics principals que afecten els ecosistemes de la regió són la precipitació i la temperatura atmosfèrica. La temperatura mitjana anual varia entre 3.3°C en la zona subalpina i

els  $-3^{\circ}\text{C}$  en les crestes de les muntanyes. Les temperatures mitges al Mussala (prop dels 3000 m) a l'hivern i a l'estiu són  $-10.9$  i  $5.3^{\circ}\text{C}$ , respectivament, i la precipitació és de 1100 mm a l'any, bàsicament en forma de neu a l'hivern. Aquests llacs estan coberts per gel la majoria de mesos de l'any, excepte de juny a octubre.

La zona de les muntanyes Rila va ser declarada Parc Nacional l'any 1992, per a conservar els ecosistemes alpí i subalpí i actualment està inclosa a les llistes de Reserva de la Biosfera i Patrimoni de la Humanitat de la UNESCO. La majoria de les poblacions a les muntanyes Rila són pobles i petites comunitats, encara que la regió de muntanya es troba relativament propera a Sofia, la capital del país (a 75 km). La majoria dels habitants de la zona manté una relació estreta amb les muntanyes, tenint present que una de cada dues persones va regularment a recollir plantes medicinals, bolets i fruits salvatges a les Rila per a comercialitzar-los.

Aquest massís no s'escapa del turisme en algunes zones amb els equipaments construïts a Borovetz i Maliovitza i amb l'atractiu de l'important monestir de Rila. L'excursionisme és l'activitat principal del parc, per això la construcció de casetes hoteleres és abundant. Les reserves d'aigua dolça del Parc representen el 10% del recurs hídric del país, de manera que la construcció de projectes de canalització i hidroelèctrics a la zona no és gens estranya.

### 3.1.5. *Muntanyes Jotunheimen i Reinheimen*

Més del 40% del territori de Noruega es troba situat per sobre la línia regional d'arbres i les zones d'estudi, Jotunheimen i Reinheimen, presenten les alçades més elevades del país. D'aquí el nom de la primera regió que significa *terra de gegants* en noruec. Ambdues regions es troben a la serralada muntanyosa de Kjolen. Jotunheimen es troba situada al centre del sud de Noruega i Reinheimen més al nord, en la mateixa àrea. El llac Ovre Heindsvatn es troba a la banda est de les muntanyes Jotunheimen, mentre que els llacs Ovre Neadalsvatn, Nedre Neadalsvatn i Fallbekktjern s'ubiquen dins la regió Reinheimen. La serralada Kjolen, pertanyent al sistema de les muntanyes Caledònies, és de roca granítica. La regió de Jotunheimen es caracteritza per valls que es troben entre els 800 i 1400 m d'alçada i per més de 250 pics que s'eleven fins als 2000-2500 m. El pic més alt de Noruega es troba en aquesta regió, Galdhøpiggen (2469 m). Per altra banda, els cims no arriben als 2000 m a la regió de Reinheimen, el nom de la qual dona una pista de la presència de rens a la zona (rein significa ren en noruec).

El clima de les regions muntanyoses de Noruega té clarament la influència atlàntica dels climes escandinaus, encara que en les regions muntanyoses les condicions són més severes. Des de 1979, l'Institut Noruec de Recerca Atmosfèrica (NILU) té instal·lat un mostrejador de deposició atmosfèrica i una estació meteorològica automàtica al litoral del llac Ovre Neadalsvatn. La

temperatura mitjana anual és al voltant dels 3.25°C i la precipitació és abundant (1700 mm) degut a la seva marcada influència atlàntica.

Noruega comprèn més 100000 llacs petits i mitjans, que serveixen per al cultiu de la truita. Les truites presents en la majoria d'aquests llacs no hi pogueren arribar sense l'ajuda de l'home. Documents i inscripcions noruecs detallen el repoblament dels llacs al voltant del segle XI. Així doncs, aquest peix ja fa almenys un miler d'anys que es troba en aquests llacs. La influència humana en els llacs d'estudi va començar amb els caçadors de cérvols als anys 5000-6000 AC i amb les construccions de granges de pastura en l'època dels Vikings (750-1050 DC). Actualment, no hi ha habitants permanents al voltant d'aquests llacs, l'afluència és limitada per la manca de camins aptes per a vehicles i els llacs han passat a ser propietat del Ministeri Noruec d'Agricultura, qui dóna pocs permisos per a la pràctica recreativa de la pesca.

La regió de Jotunhenimen va ser proposada com a Parc Nacional a principis dels anys 50s, però no fou fins el 1980 que la part central d'aquesta zona obtingué aquesta figura legal. Per altra banda, la regió d'estudi, Reinheimen, ha estat sovint proposada com a Parc Nacional, però segurament els grans projectes hidroelèctrics han frenat aquesta proposta.

### 3.1.6. *Muntanyes Cairngorm*

Les muntanyes Cairngorm formen la part nord de la serralada Grampian que es troba a l'est dels Highlands escocesos centrals. Les Cairngorm són l'àrea més extensa per sobre els 800 m del Regne Unit i allí s'ubiquen 4 dels 5 cims més alts del país (Ben Macdhui (1309 m), Braeriach (1296 m), Cairn Toul (1291 m) i Cairn Gorm (1245 m)).

El llac Lochnagar, situat a una certa alçada (785 m) per a la latitud en que es troba, està envoltat d'un circ granític al sud-est de la serralada muntanyosa de Cairngorm. Es troba sota la paret nord-est del pic amb el mateix nom (1155 m). Aquest llac de forma de pera ocupa una àrea de 9.8 hectàrees amb una conca de 91.9 hectàrees. El perfil batimètric s'enfonsa abruptament per arribar al punt més profund a 26 m. Encara que no té entrades d'aigua clares, no és un sistema tancat, ja que desemboca pel nord-est a una sèrie de petits estanys, i les seves aigües arribaran finalment a un afluent del riu Dee, el Gelder Burn. La conca del Lochnagar es caracteritza per ser rocosa. Només de tant en tant, s'observa vegetació dispersa de brugueroles i nabius, líquens i molses.

Aquesta regió presenta un clima totalment atlàntic, les nevades són freqüents a l'hivern i la força del vent elevada en arribar prop dels cims més alts i a les extenses planes alpines. Encara que en algunes zones d'Escòcia la pluviositat arriba fins a 4000 mm a l'any, a les Cairngorm plou

només al voltant de 1200 mm anualment. La neu està present en el paisatge de la zona de novembre a maig i el llac es cobreix amb gel des del gener fins a l'abril.

Només una quarta part dels deu milions de turistes estrangers a Escòcia trepitgen les zones muntanyoses i s'han comptabilitzat al voltant de 85 milions de sortides de la població escocesa a aquestes zones durant l'any 1991. Encara que algunes zones de les muntanyes Cairngorm alberguen infraestructures d'esquí amb complexos hotelers i restaurants, la majoria dels indrets mantenen la solitud dels paratges d'alta muntanya. A tall d'exemple, el turisme a les Cairngorm ha incrementat en un 60% a les zones d'esquí entre 1944-1988, mentre que en zones sense aquestes infraestructures només ho ha fet en un 13% en el mateix període temporal. El llac d'estudi està per sobre el límit superior de ramaderia de l'estiu (700 m) i no hi ha cap rastre de canvi d'usos del sòl ni gestió activa d'aquesta conca.

Les Cairngorm tenen la figura legal de Parc Nacional d'Escòcia. La conca hidrogràfica del Lochnagar està protegida per la categoria de Reserva Natural administrada pel Scottish Wildlife Trust i s'inclou dins la xarxa d'aigües de la UNECE ICP i de la UK ECN. Conseqüentment, és un dels llacs més intensament estudiats del Regne Unit.

### 3.1.7. Grenlàndia

Grenlàndia és l'illa més extensa del planeta amb més de 2.2 milions de km<sup>2</sup>, dels quals 1.8 milions estan formant el casquet polar a l'interior de l'illa. En alguns punts, aquest casquet arriba a uns 3.5 km de gruix i amb aquest volum grandios representava un 10% de les reserves d'aigua dolça del planeta. Grenlàndia es troba a 730 km del Pol Nord en el seu punt més al nord i les zones més al sud es troben a la mateixa latitud que les capitals nòrdiques d'Oslo i Helsinki. La geologia granítica de l'illa és la mateixa que es troba a les regions de Noruega, d'Escòcia i del nord-est d'Amèrica, que fa 300.000 anys enrera formaven en conjunt les muntanyes Caledònies. Encara que la manca d'arbres i l'escassa vegetació són trets comuns a l'illa, la part sud-oest on es troba el llac d'estudi, es caracteritza per una vegetació més o menys ufana que es converteix en àrees boscoses en zones a recer del vent i alberga més de 20000 llacs.

La immensa extensió del casquet de gel interior i els corrents freds dels oceans determinen el clima àrtic de tota l'illa, on la temperatura mitjana mensual mai excedeix els 10°C, fins i tot en els mesos més calorosos de l'any. La zona sud-oest de l'illa presenta un marcat gradient climàtic entre el casquet polar interior i la costa. La zona adjacent al casquet, on es troba el llac d'estudi, es caracteritza per tenir un clima continental amb poca precipitació (<170 mm) i una temperatura mitjana anual de -6°C.

El llac d'estudi, Fergusson o Tasersuatsiaq, es troba a la regió de Kangerlussuaq, que significa fiord llarg en grenlandès. El llac és la reserva d'aigua més important de la regió, ja que es troba a prop del casquet polar interior. El fiord té 185 km de llargària amb un petit aeroport, militar durant la Segona Guerra Mundial, a 60 km al nord del Cercle Polar Àrtic. L'àrea és plena de turons que comprenen alçades fins als 500 metres per sobre el nivell del mar, on s'hi ubiquen molts de llacs de mides diferents. La limnologia dels llacs mostra el gradient climàtic de la zona. La zona de Kangerlussuaq té un clima àrtic moderat amb temperatures de  $-4.5^{\circ}\text{C}$  d'octubre a abril i màximes al voltant dels  $20^{\circ}\text{C}$  entre el juny i l'agost. Els llacs propers al casquet sovint són salins per l'elevada evaporació que supera la precipitació anual. Aquesta característica no es mostra en el nostre llac d'estudi degut a les entrades constants d'aigua provinents de la fosa del gel, fet que ha permès la vida de les truites.

La hidrologia àrtica juga un paper principal en els balanços d'energia del planeta i en la circulació oceànica (Vörösmarty *et al.* 2001). Els canvi global degut a l'efecte de les activitats antropogèniques influirà en el sistema climàtic d'energia i masses hidrològiques de les conques àrtiques.

La majoria de les 56000 persones que viuen a Grenlàndia han nascut a l'illa i 2/3 d'aquesta població viu a la costa oest. Encara que les ciutats són el lloc principal de residència, especialment la capital Nuuk amb 13000 habitants, queden encara al voltant de 130 poblats arreu del país. L'èxode rural es produí a finals dels anys 70s, ja que els poblats no podien oferir les mateixes possibilitats laborals ni educatives que es trobaven a les ciutats. La regió Kangerlussuaq no ha estat gaire poblada des de la Segona Guerra Mundial, encara que el fiord s'ha utilitzat com a lloc de lleure per a navegadors i pescadors. La població permanent de la zona no arriba als 300 habitants i viu de les feines relacionades amb l'aeroport local, ara civil i de poc trànsit.

Les tasques científiques desenvolupades a la zona sempre han estat importants, per això a la base aeroportuària s'aixeca un hotel específic per a científics. La recerca limnològica s'ha concentrat principalment en l'anàlisi de testimonis sedimentaris per a estudis climàtics (Anderson *et al.* 2000, Anderson *et al.* 2002). En la zona, també es troba el centre de recerca de la ionosfera "Sondrestrom Incoherent Scatter Radar" de la US National Science Foundation i del Danish Meteorological Institute i una de les oficines del "Polar Ice Coring" de la Universitat d'Alaska. Aquesta fou la regió de recerca del programa europeu "The Greenland Icecore Programme (GRIP)".

A la costa del llac d'estudi és troba una infraestructura del club de rem Roklubben que permet la seva pràctica als seus socis. La pesca de *Salvelinus alpinus* està permesa al llac i els rècords de pes estimen individus de fins a 3 kg.

### 3.1.8. Característiques físiques i químiques dels llacs d'estudi

**Taula 3. Característiques físiques dels llacs d'estudi.**

Nom del llac	Cadena muntanyosa	Latitud (° N)	Longitud (° E)	Altitud (m a.s.l.) <sup>a</sup>	Area llac (ha)	Area conca (ha)	Profunditat màxima (m)	T (°C) <sup>b</sup>	P (mm) <sup>c</sup>	Període llac glaçat
Redon	Pirineus Centrals	42,64208	0,77951	2240	24	155	73	3,18	1600	gen-maig
Gossenkoellesee	Alps Centrals	47,22528	11,01390	2413	1,7	59	9,9	-0,33	1300	nov-juny
Rotfelssee	Alps Centrals	47,22647	11,00796	2485	1	33	5	-0,74	1300	nov-juny
Velké Hincovo	Tatres	49,17970	20,06060	1946	18,2	127	53,2	0,50	1000-2200	nov-jul
Okoto	Rila	42,19964	23,30584	2440	6,8	42	37,5	-0,09	1100	nov-maig
Bliznaka	Rila	42,20122	23,31497	2243	9,1	217	27,5	1,09	1100	nov-maig
Øvre Heimdalsvatnet	Jotunheimen, Kjolen	61,41877	8,89696	1088	77,5	2440	13	1,09	1900	oct-juny
Øvre Neådalsvatn	Reinheimen, Kjolen	62,77778	8,98237	728	50	1600	18	3,25	1700	nov-maig
Fallbekktjørna	Reinheimen, Kjolen	62,74996	9,03719	1043	27	370	12	1,36	1700	nov-maig
Nedre Neådalsvatn	Reinheimen, Kjolen	62,41243	7,98756	566	-	-	-	4,22	-	-
Lochnagar	Cairngorm, Grampian	56,95914	-3,23128	785	9,8	91,9	26	3,70	1200	gen-abr
Fergusson	Groenlàndia	66,96667	-50,65	60	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>Metres per sobre el nivell del mar. <sup>b</sup>Temperatura mitjana anual de l'aire. Les dades meteorològiques ens han estat subministrades pel Departament of Geology and Geophysics de la University of Edinburgh, Regne Unit. Alguns llacs tenen estacions meteorològiques automàtiques i d'altres, la temperatura s'ha estimat per gradients altitudinals de temperatura a partir de dades d'estacions meteorològiques properes. <sup>c</sup>Precipitació anual. <sup>d</sup>Valor no determinat.

**Taula 4. Química de l'aigua dels llacs d'estudi.**

Nom del llac	pH	Alcalinitat (µeq L <sup>-1</sup> )	Conductivitat (mS m <sup>-1</sup> )	P total <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	N total <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	TOC <sup>c</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	DOC <sup>d</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
Redon	6,67	45	1,2	1	220	0,82	0,35	1,32	0,25	0,21
Gossenkoellesee	6,90	100	2,0	5	304	0,42	0,38	2,85	0,33	0,07
Rotfelssee	7,26	125	2,5	3	300	- <sup>e</sup>	0,35	3,25	0,60	0,10
Velké Hincovo	6,85	106	2,3	2	400	-	0,42	2,94	0,34	0,16
Okoto	7,18	115	2,6	7	182	-	-	2,93	0,85	0,33
Bliznaka	6,82	209	3,3	7	244	-	-	4,13	1,09	0,32
Øvre Heimdalsvatnet	6,93	88	1,5	2	75	0,79	-	1,60	0,59	0,10
Øvre Neådalsvatn	6,22	26	1,2	2	57	0,73	-	0,44	0,70	0,50
Fallbekktjørna	6,09	13	0,8	1	41	0,19	-	0,36	0,68	0,90
Lochnagar	5,42	1	1,8	3	316	1,6	-	0,64	1,77	2,59
Llacs de Groenlàndia <sup>f</sup>	8,4 ± 0,39	2869 ± 1896	76 ± 98	8 ± 6	1281 ± 392	-	31 ± 11	32 ± 20	69 ± 119	107 ± 191

<sup>a</sup>Concentració total de fòsfor. <sup>b</sup>Concentració total de nitrogen. <sup>c</sup>Carboni orgànic total. <sup>d</sup>Carboni orgànic dissolt. <sup>e</sup>Valor no determinat.

<sup>f</sup>Mitjana dels llacs mostrejats a Groenlàndia (n = 11).

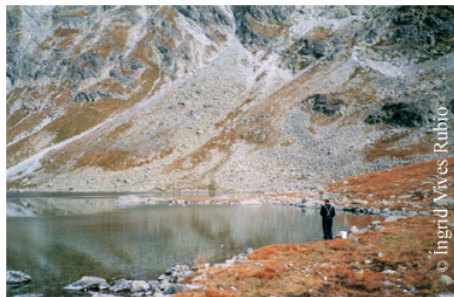
## 3.1.9. Recull fotogràfic



Redon



Gossenkoellesee



Velké Hincovo



Okoto



Øvre Neådalsvatn



Fallbekktjørna



Lochnagar



Fergusson

**Figura 8. Fotografies dels llacs d'estudi.**



### 3.2. Les truites

En l'àmbit mundial, s'han descrit unes 8275 espècies de peixos osteïctis que colonitzen habitualment les aigües epicontinentals i unes 11650 que sempre viuen al mar. Això reflecteix la gran diversitat d'hàbitats possibles en aigües no marines, tot tenint en compte que els oceans representen un 97% del volum d'aigua mundial, mentre que les aigües dels rius i els llacs només arriben al 0.0093% (sense incloure l'aigua atmosfèrica, les aigües subterrànies, les masses de glaç, etc.). En conseqüència, un 41% dels peixos ossis del món ocupen menys del 0.01% del volum d'aigua de la terra. Aquesta riquesa d'espècies s'explica per la diversitat d'hàbitats i de nínxols ecològics, però també per motius relacionats amb la biogeografia històrica i per la relativa facilitat d'aïllament geogràfic que comporta el fet de viure en un medi aquàtic epicontinental.

Les aigües epicontinentals de les regions d'estudi pertanyen a la supraregió ictogeogràfica holàrtica, que comprèn les regions paleàrtica i neàrtica, on s'hi troben els llacs d'alta muntanya europeus i els de Grenlàndia, respectivament. Encara que aquesta supraregió ocupa un territori bastant extens, està només habitada per un nombre modest de grups de peixos en comparació amb la supraregió tropical. Això es deu a l'efecte de les glaciacions amb el conseqüent desplaçament de les faunes vers el sud i l'extinció d'un nombre elevat d'espècies.

En general, les truites dels llacs estudiats són l'única espècie de peix que hi habita, encara que en alguns casos (llac Bliznaka) conviu amb el barb roig (*Phoxinus phoxinus*), un peix que no sobrepassa els 10 cm de llargada i té un pes inferior als 10 g (Com. Pers. Reinhard Lackner, Universitat de Innsbruck, 2001).

#### 3.2.1. Espècie

La família dels salmònids (*Salmonidae*) pertany a l'ordre dels salmoniformes (*Salmoniformes*) de la classe dels peixos típics o osteïctis teleostis (*Osteichthyes teleostei*). Els salmònids constitueixen un grup d'espècies d'aigua dolça, algunes migratòries; habiten a l'hemisferi nord i colonitzen els dominis de les aigües fredes, tant els rius com els llacs de muntanya. Són molt bons nedadors, i per això tenen un cos robust i típicament fusiforme, proveït d'una aleta adiposa al peduncle caudal. Les aletes tenen radis segmentats i les escates són de tipus cicloide, adherides fortament a la pell. En conjunt, els salmònids són un grup de gran importància comercial i esportiva.

Els salmons i les truites formen part d'aquesta família, per bé que en aquesta recerca només s'han analitzat truites. Les truites tenen un cap gros amb una boca ben armada de dents. Les aletes pelvianes estan situades en posició abdominal i les pectorals estan a la part inferior del

cos; la mida d'aquestes aletes és discreta i l'aleta caudal és lleugerament escotada. La coloració, (lleugerament variable amb l'edat, l'estat sexual i les condicions ambientals) sol ser de tonalitats grogues verdoses, amb taques fosques petites que s'alternen amb unes altres vermelles i una mica més grans.

### 3.2.2. *Reproducció*

Encara que el comportament reproductiu de les truites dels llacs d'alta muntanya es coneix ben poc, se sap que es reproduïxen entre novembre i gener, quan la temperatura de l'aigua es troba entre els 5 i 10°C i el llac encara no està totalment cobert de gel. Les femelles ponen entre 1000-4000 ous d'uns 4-5 mm de diàmetre. Les postes són dipositades a recer en nius o forats sobre fons de sorra o grava, sense cap mena de vigilància. Els mascles alliberen una gran quantitat d'esperma, capaç de contenir  $10^{10}$  espermatozoides per mil·límetre cúbic. Després de la fresa i la fecundació cobreixen els ous amb fulles, pedres, etc. Els alevins, que fan entre 15 i 25 mm, neixen al cap de 6 o 8 setmanes, segons la temperatura de l'aigua.

### 3.2.3. *Creixement*

Una de les característiques biològiques dels peixos que els fa ben diferents de la resta de vertebrats és la seva capacitat de creixement continu al llarg de tota la vida, sempre que tinguin una bona i adequada font d'aliment. Conseqüentment, els individus d'una mateixa espècie que viuen en el mateix hàbitat comparteixen una mida similar si tenen la mateixa edat. En estudis anteriors dels primers projectes europeus de llacs d'alta muntanya es determinava l'edat de les truites en relació amb la llargada del peix.

L'estudi del creixement és sovint emprat com a indicador del grau de salut de les poblacions. En general, una taxa ràpida de creixement indica abundor d'aliment i condicions de vida favorables; contràriament a una taxa lenta que fa pensar en una manca de recursos o una mala salut de la població. D'altra banda, el ritme de creixement d'una espècie no és constant, sinó que dins d'un mateix cicle anual manifesta períodes favorables i d'altres desfavorables, sovint relacionats amb la temperatura de l'aigua. Els períodes freds i calents marquen amb cercles o franges algunes estructures externes esquelètiques de les truites. L'anàlisi d'aquestes estructures pot emprar-se com a mètode per a determinar, amb exactitud, l'edat dels individus. En la present tesi, l'estudi de l'edat s'ha dut a terme per l'anàlisi dels otòlits i les escates en els laboratoris del NIVA, Noruega.

Els otòlits es troben en les cambres de l'oïda interna de les truites. Són estructures compostes essencialment de carbonat càlcic i proteïna que estan en contacte amb un cos gelatinós, on penetren els filaments de les cèl·lules pilíferes sensorials. La seva funció dins el sistema

acústicolateral és la de transmetre informació sobre les ones acústiques i els canvis de posició del cos i d'acceleració. El gruix dels otòlits augmenta progressivament amb l'edat de l'individu, perquè durant els períodes de creixement s'hi dipositen capetes fines calcàries concèntriques. Pel que fa a les escates, en elles es dipositen unes capes òssies concèntriques a partir d'una zona central o *focus*, anomenades *circulis*. De la primavera a la tardor els *circuli* estan més separats, perquè el creixement és ràpid. En canvi, a l'hivern els *circuli* són molt pròxims entre ells tot formant bandes estretes i fosques. D'aquesta manera, mitjançant el simple comptatge d'aquestes marques en ambdues estructures es pot determinar amb exactitud l'edat d'un individu, conèixer aspectes del seu passat i canvis en el seu cicle biològic.

El factor de condició és un altre paràmetre que indica si el creixement de la truita és normal. Aquesta variable es calcula tot dividint el pes per la longitud del peix elevada al cub. Els valors d'aquest factor propers a la unitat indiquen un estat general de salut del peix bo. A simple vista, els peixos que passen fam mostren un cap gros en relació a les proporcions del seu cos.

#### 3.2.4. *Factors ambientals limitants*

La truita és una espècie tèrmicament exigent, ja que no colonitza hàbitats on la temperatura mitjana més càlida sobrepassi els 22°C. La temperatura de l'aigua influeix en el metabolisme i el comportament de les truites d'aquests llacs d'alta muntanya. Es pensa que a l'hivern, degut a les baixes temperatures (al voltant dels 3 °C) i a la foscor regnant en les aigües d'aquests llacs, les truites disminueixen el seu metabolisme, la seva mobilitat pel llac i ingereixen molt poc aliment a base de filtrar l'aigua que els envolta.

Els peixos han de mantenir un equilibri constant entre la concentració de sals dels seus teixits i la del medi que els envolta. Les truites són hiperosmòtiques, ja que la concentració de ions dels seus líquids corporals és major a la de l'aigua on viuen; per tant, la tendència natural és ingressar aigua i perdre ions de l'organisme. Per això, la regulació osmòtica és un procés molt important en les truites d'aquests llacs d'aigües poc mineralitzades. Els ions que limiten la possibilitat de supervivència de les truites són el calci, el sodi i el clorur, a uns nivells teòrics de 40, 12 i 3  $\mu\text{mols}$ , respectivament. Essent el calci, el ió que presenta els nivells lliure més elevats i juga un paper important en la no acidificació d'aquests ecosistemes, s'observa que la seva concentració és qui controla la presència de truites als diferents llacs (Com. Pers. Jean-Charles Massabuau, Laboratoire de Neurobiologie et Physiologie Comparées, Université Bordeaux I i CNRS, Marc Ventura i Jordi Catalan, Centre d'Estudis Avançats de Blanes, CSIC i Universitat de Barcelona, 2002).

L'oxigen dissolt en aigua és un factor clau per a la presència de molts organismes, especialment les truites. Els llacs d'alta muntanya estudiats són d'aigües relativament ben oxigenades amb

valors al voltant dels 8-10 mg L<sup>-1</sup> de mitjana de tota la columna d'aigua durant tot l'any (Ventura *et al.* 2000). Quan el llac està cobert amb gel, les concentracions d'oxigen dissolt disminueixen fins a uns 2-5 mg L<sup>-1</sup> al fons del llac, encara que molt rarament es formen zones anòxiques (Ohlendorf *et al.* 2000). L'estrès fisiològic de les truites per manca d'oxigen és un fenomen inexistent en aquests llacs d'alta muntanya d'estudi.

La il·luminació és un altre factor de vital importància per als peixos, ja que la majoria es valen del sentit de la vista per a detectar l'aliment, orientar-se, desplaçar-se i pel comportament social, etc. Són poques les espècies capaces de sobreviure en la foscor absoluta durant tot l'any. La llum en les aigües dels llacs d'alta muntanya disminueix o és inexistent durant el període de cobertura de gel de la superfície (entre 5 i 8 mesos), de manera que les truites resten immòbils o només realitzen desplaçaments curts i lents durant els mesos de major foscor (al voltant d'uns 4 mesos), principalment per reduir el desgast energètic ja que l'aportació alimentària en aquests períodes no és precisament molt abundant (Com. Pers. R. Lackner, Universitat de Innsbruck, 2001).

### 3.2.5. Comportament alimentari i dieta

L'alimentació dels peixos està relacionada tant amb els aspectes morfològics com amb els biològics i, també amb el comportament. És difícil conèixer la dieta de les truites dels llacs d'alta muntanya ja que depèn de l'abundància i la disponibilitat d'aliment en cada moment i per a cada llac estudiat. No és estrany doncs que la truita variï la seva dieta en determinades èpoques de l'any segons l'abundància d'unes o altres preses. Un estudi de la dieta de les truites del llac Redó determina una abundant ingestió de quironòmids (larves i pupes) al juny, mentre que al novembre, quan la productivitat del llac és molt menor i la dificultat de trobar aliment incrementa, la majoria de preses consistia en zooplàncton de la columna d'aigua (Com. Pers. J. Catalán i M. Ventura, CEAB-CSIC i UB, 2003). L'eficiència òptima en les captures és un altre tret fonamental en els peixos, de manera que la qualitat de l'aliment sempre ha de ser superior a l'esforç invertit en la recerca, en la captura i en la mateixa ingestió de l'aliment. Aquesta és una altra raó per la poca mobilitat de les truites durant l'hivern quan la productivitat és més baixa.

El canibalisme és un fenomen que s'ha observat en alguns llacs remots de l'Àrtic (Svenning i Borgstrom 1995) mitjançant l'anàlisi de l'estructura d'edats de la població de *Salvelinus alpinus*. Quan es produeix canibalisme es troben de forma molt clara dos grups d'edat molt diferenciats. És a dir que apareix un salt d'edats. En el cas dels llacs triats dins d'aquesta tesi l'estudi de les poblacions pescades mostra una distribució normal de les edats en tots els llacs estudiats, per tant no es donen casos de canibalisme.

### 3.2.6. Població i comunitat

No existeixen estudis d'avaluació del nombre de truites que viuen en els llacs d'alta muntanya estudiats. La realització d'uns transectes en el llac Redó amb sondes estimà que el nombre de truites en aquest llac podria arribar als 16000 individus. En el llac Øvre Neådalsvatn s'han estimat al voltant d'un miler de truites (Dalziel *et al.*, 1995). En tots els llacs, l'estudi de les senyals isotòpiques del nitrogen i del carboni situen a les truites al capdamunt de la cadena tròfica, sense que tinguin cap mena de depredador.

### 3.2.7. Descripció dels organismes d'estudi

La majoria de truites d'estudi pertanyen a l'espècie de truita comuna (*Salmo trutta*), encara que alguns llacs contenen truites de rierol (*Salvelinus fontinalis*) i *Salvelinus alpinus*. Les característiques biològiques de les truites de cada llac es presenten en la taula 5. El valor mig de les edats dels peixos estudiats es mou entre els 3 i 14 anys dels llacs Bliznaka i Vel'ke Hinçovo, respectivament. En general, la majoria de truites analitzades dins del present estudi presenten factors propers a 1 i els valors mitjos mínim i màxim són 0.78 i 1.54  $\text{cg cm}^{-3}$  pels llacs Rottfelssee i Okoto, respectivament. S'intentà que fos equitativa l'abundància d'individus dels dos sexes, encara que en alguns casos fou impossible ja que tots els organismes pescats eren mascles (Vel'ke Hinçovo). El contingut lipídic en fetge és en la majoria dels organismes més alt que l'obtingut per a la mateixa metodologia en el múscul (Vives-Rubio 2001). Les truites de Okoto es desvien d'aquesta tendència general, tot presentant valors lleugerament més elevats en el múscul.

**Taula 5. Característiques biològiques dels peixos analitzats en aquesta tesi**

Nom del llac	Espècie	Edat <sup>a</sup> (anys)	Pes (g)	Llargada (cm)	Factor de condició <sup>b</sup> ( $\text{cg cm}^{-3}$ )	Sexe <sup>c</sup>	Lípids en múscul <sup>d</sup> (%)	Lípids en fetge <sup>d</sup> (%)
Redon	<i>Salmo trutta</i>	11	230	29	0,98	1,5	3,12	4,59
Gossenkoellesee	<i>Salmo trutta</i>	5,4	140	23	1,08	1,6	- <sup>e</sup>	2,15
Rottfelssee	<i>Salvelinus alpinus</i>	8,2	86	22	0,78	1,5	1,16	3,59
Velké Hincovo	<i>Salmo trutta</i>	14	130	24	0,95	1,0	1,17	3,41
Okoto	<i>Salvelinus fontinalis</i>	3,8	600	34	1,54	1,6	4,14	3,53
Bliznaka	<i>Salmo trutta</i>	3,0	244	28	1,01	1,8	2,50	-
Øvre Heimdalsvatnet	<i>Salmo trutta</i>	3,7	275	32	0,85	1,5	0,94	-
Øvre Neådalsvatn	<i>Salmo trutta</i>	4,6	240	27	1,08	1,4	2,90	5,91
Fallbekktjørna	<i>Salmo trutta</i>	11	280	31	0,89	1,7	0,74	6,27
Nedre Neådalsvatn	<i>Salmo trutta</i>	4,75	434	33	1,1	1,8	2,1	-
Lochnagar	<i>Salmo trutta</i>	6,5	275	32	0,82	1,0	0,65	-
Fergusson	<i>Salvelinus alpinus</i>	10	475	37	0,8 <sup>h</sup>	1,3	1,90	4,29

<sup>a</sup>Mitjana d'edat dels peixos analitzats en cada llac. <sup>b</sup>Mitjana de factor de condició dels peixos analitzats en cada llac. <sup>c</sup>Masle= 1, Femella= 2.

Valor mig dels peixos analitzats en cada llac. <sup>d</sup>Valor mig dels peixos analitzats per a cada llac. <sup>e</sup>No s'ha determinat. <sup>f</sup>Factor de condició calculat com  $\text{pes} \cdot 100 / \text{llargada}^3$ . <sup>g</sup>Només teixit muscular analitzat. <sup>h</sup>Només el fetge analitzat.

### 3.3. Breu descripció socioeconòmica dels ecosistemes lacustres d'alta muntanya

La necessitat de donar un valor econòmic al medi ambient és obligada en la nostra societat. Tota decisió política duu un pressupost econòmic al darrera, tot estudi d'impacte ambiental conté un apartat d'anàlisi de cost-benefici del projecte i tot preu de mercat hauria d'incloure el valor adequat d'impost ambiental. Malmetre, degradar o destruir el medi ambient no afecta només al benestar dels usuaris actuals d'un determinat servei ambiental (anomenat valor d'ús), sinó al benestar dels usuaris potencials (valor d'opció), a la possibilitat de disposar d'aquest servei ambiental per a les futures generacions (valor de llegat) i al valor intrínsec del bé ambiental (valor d'existència) (Pearce i Markandya 1989).

Una problemàtica fonamental dels béns ambientals és que la pràctica econòmica més extesa és insensible a l'hora d'avaluar altres valors que no siguin els valors d'ús, i només en pocs casos els d'opció. Per això, sovint, el que només s'ha aconseguit és establir estimacions de beneficis monetaris a través d'anàlisis econòmiques contingents que es limiten a donar una idea de quant estarien disposats a pagar els membres actuals de la societat per a preservar un determinat bé ambiental. En el cas de llacs d'alta muntanya, s'associa sovint el valor d'ús amb valor d'oci, que inclou un ús de consum, associat a les activitats de pesca de truita; un de no-consum, relacionat amb l'excursionisme i el senderisme; i un d'opció, que seria assegurar l'oci en un futur. El valor intrínsec del llac com a tal, com a element necessari per a l'existència dels ecosistemes alpins, com a reserves d'aigua dolça, com a hàbitat d'espècies úniques, com a sensors per l'estudi del canvi ambiental global, ... és sovint ignorat. Simultàniament, existeix una percepció social dels llacs d'alta muntanya com a zones verges i inassolibles per a la contaminació antropogènica. La majoria es troben en zones declarades parcs naturals, amb una gran bellesa paisatgística, lluny d'activitats agrícoles i industrials, malgrat que alberguen importants reserves d'aigua dolça en forma de gel, neu o aigua lacustre. L'alteració d'aquests ecosistemes pot provocar danys irreversibles i costos elevats per la pèrdua de recursos.

## **4. DINÀMICA AMBIENTAL DELS CONTAMINANTS ORGÀNICS PERSISTENTS EN LLACS D'ALTA MUNTANYA**

---

## 4. DINÀMICA AMBIENTAL DELS CONTAMINANTS ORGÀNICS PERSISTENTS EN LLACS D'ALTA MUNTANYA

La detecció de contaminants orgànics persistents (COPs) en àrees remotes on mai van ser utilitzats ni produïts demostra la importància del transport atmosfèric de llarga distància que experimenten aquests compostos. Les propietats físico-químiques específiques dels COPs juguen un paper important en la distribució d'aquests compostos en els diferents ecosistemes. No obstant, per a comprendre de quina manera es produeix el procés de distribució i per què no es compleixen els conceptes generalment assumits a nivell de coneixements previs sobre la distribució de contaminants, és molt important saber quins mecanismes intervenen en el transport i quins processos afecten el destí final dels compostos i determinen la seva retenció i la bioacumulació en els peixos.

### 4.1. L'atmosfera

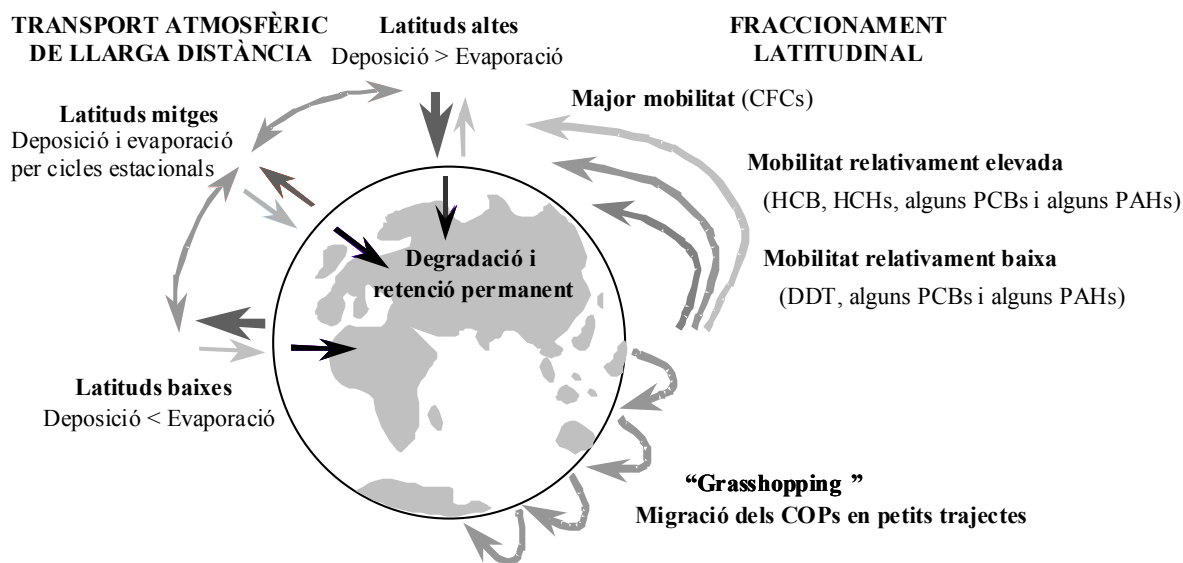
#### 4.1.1. *Transport atmosfèric global*

La majoria dels COPs ha quedat retinguda, més o menys temporalment, en els sòls de les zones on s'han produït o utilitzat aquests compostos, és a dir, en zones temperades. Gràcies a la seva semivolatilitat (taula 1, capítol 2), una part ha passat a l'atmosfera i s'ha transportat a llargues distàncies fins arribar a zones remotes i fredes, com les regions àrtiques i alpines (Wania i Mackay 1996), lluny de les seves fonts de producció i d'ús originals. D'aquesta manera els habitants de l'hemisferi nord no només hem exportat la nostra contaminació, sinó que també l'hem transferit a les zones més ben preservades del nostre planeta.

L'atmosfera, gràcies al seu volum i a la velocitat de les masses d'aire per recórrer llargues distàncies, és la via més important d'aportació de contaminants a aquests llocs remots. Durant les últimes dècades, diversos estudis han intentat explicar la presència de COPs en zones remotes, a través de models basats en les propietats físico-químiques dels compostos individuals i en les característiques i condicions ambientals dels ecosistemes (models de sistemes de circulació global). Molts contaminants orgànics persistents tenen pressions de vapor situades dins l'interval de les temperatures ambientals de les zones temperades ( $10^{-2}$ - $10^{-5}$  Pa, taula 1, capítol 2). En aquest sentit, els contaminants s'evaporen amb l'augment de les temperatures ambientals (més aport d'energia) i condensen quan aquestes decreixen. Aquest model s'ha anomenat amb diversos termes segons el fenomen que es volia explicar. La "Destil·lació global" (Goldberg 1975) explica aquest procés com un símil al que passa dins d'un forn d'un cromatògraf de gasos. Els compostos que s'evaporen més ràpidament tindran una major mobilitat atmosfèrica que els compostos que necessiten temperatures més altes per evaporar-se i



quedar en fase gas, ja que les temperatures decreixen de sud a nord a l'hemisferi nord (figura 9). Una vegada que els contaminants orgànics persistents estan en fase gas a l'atmosfera, no és difícil predir que quan les temperatures disminueixin els compostos que necessiten majors temperatures per a mantenir-se en estat gasos condensaran primer. Aquest procés s'ha descrit com "Fraccionament global o latitudinal" i "Condensació freda" o "Retenció selectiva" (Wania i Mackay 1996, 1993, Agrell *et al.* 1999, Calamari *et al.* 1991, Grimalt *et al.* 2001). El principi és el mateix que en el procés de destil·lació global anteriorment descrit, però aquests termes s'han utilitzat per a descriure els canvis de composició relativa de contaminants en les diferents matrius ambientals en relació amb la latitud (Agrell *et al.* 1999, Ockenden *et al.* 1998, Kalantzi *et al.* 2001, Meijer *et al.* 2003) o en relació amb la altitud (Galassi *et al.* 1997, Grimalt *et al.* 2001). En aquest cas els "tres pols" planetaris (Antàrtida, Àrtic i les regions d'alta muntanya) s'han considerat com a possibles àrees de destí d'alguns COPs. El concepte d'efecte "Grasshopping" o de salt de llagosta s'utilitza per a descriure els processos de migració dels COPs en petits "salts" o trajectes d'evaporació/condensació tot depenent dels canvis estacionals de temperatura des de latituds mitjanes fins a latituds altes, enlloc d'un únic trajecte (figura 9).



**Figura 9.** Processos de transport i fraccionament latitudinal dels COPs (Wania i Mackay 1996).

El transport atmosfèric dels COPs succeeix en dues fases, la gasosa i la particulada. La distribució dels compostos entre ambdues fases depèn de les propietats físico-químiques del compost (bàsicament la pressió de vapor, (Junge 1977, Yamasaky *et al.* 1982)) i de les condicions físiques de l'atmosfera, com la temperatura, la quantitat i la composició de partícules en suspensió (Pankow 1987), Pankow i Bidleman 1992). L'adsorció dels COPs a partícules

atmosfèriques és un fenomen no menyspreable, degut al caràcter lipofílic de la majoria ( $\log K_{ow} > 4$ ), tot prenent una major importància pels compostos químics amb  $\log K_{ow}$  més elevat o una pressió de vapor menor (Fernández *et al.* 2002, Fernández *et al.* 2003). Conseqüentment, la capacitat de viatjar a llargues distàncies vindrà llavors determinada per la mida de partícula. Les partícules grans ( $> 25 \mu\text{m}$ ) estan governades per la gravetat, de manera que es dipositaran prop de les fonts d'emissió. A partir de mides entre els  $0.1$  i  $10 \mu\text{m}$ , les partícules poden viatjar a llargues distàncies ( $> 100 \text{ km}$ ) (Cotham i Bidleman 1991). A tall d'exemple, s'ha demostrat que l'adsorció, i fins i tot en alguns casos l'absorció, dels PAHs sobre partícules de sutge emeses conjuntament en les combustions han permès el transport d'aquests contaminants inalterats fins a les zones remotes (Gustafsson *et al.* 2001 Dachs i Einsenreich 2000, Fernández *et al.* 2002, Ribes *et al.* 2003). En el cas dels PCBs, la seva presència en l'atmosfera és bàsicament en fase gas (van Drooge *et al.* 2002), ja que la seva emissió es caracteritza principalment per processos de revolatilització des de fonts difuses (Breivik *et al.* 2002, Meijer *et al.* 2003).

La vida mitjana en l'atmosfera és un dels paràmetres que determinen la persistència i la tendència a viatjar llargues distàncies dels compostos químics. Després de ser emesos a l'atmosfera, els PAH tenen vides mitjanes entre hores i dies; els plaguicides organoclorats, els HCHs i els DDTs de dies i setmanes; i els PCBs de setmanes i mesos. El HCB presenta la vida atmosfèrica mitjana més llarga amb valors d'alguns anys (Gramatica 2001). Les concentracions de la majoria COPs en l'atmosfera demostren una gran homogeneïtat espacial, després de viatjar a llargues distàncies. En aquest sentit, la composició i les concentracions dels COPs en la troposfera lliure depenen poc de l'origen i la trajectòria de les masses d'aire planetàries (van Drooge *et al.* 2002).

De tota manera, existeixen altres fenòmens que també influeixen en els processos de repartiment i en la vida mitjana d'aquests compostos una vegada introduïts a l'atmosfera. Entre aquests, cal destacar la degradació fotoquímica i la deposició atmosfèrica, que són processos d'eliminació o rentat dels compostos del medi atmosfèric.

La fotodegradació pot produir-se per radiació solar directa o indirecta que elimina o transforma els contaminants de l'atmosfera. La fotodegradació indirecta és a través de reaccions amb radicals lliures generats per fotòlisi, com els hidroxils i l'ozó, entre d'altres (Lemaire *et al.* 1982). En qualsevol cas, el procés de fotodegradació és irreversible. En el present, no existeixen molts d'estudis relacionats amb la investigació dels efectes d'aquest procés sobre els COPs, encara que alguns articles demostren la possibilitat de fotodegradació en condicions de laboratori i estimen l'atac dels radicals hidroxils com a principal procés de fotodegradació dels COPs en l'atmosfera (Bunce 1982, Atkinson i Aschmann 1985, Bunce *et al.* 1989 Anderson i Hites 1996, Brubaker i Hites 1998).

#### 4.1.2. Deposició atmosfèrica

La deposició atmosfèrica dels COPs està molt relacionada amb la seva distribució en les fases gasosa i particulada i amb les condicions atmosfèriques (temperatura, estabilitat, precipitació, tipus i concentració de partícules atmosfèriques). La deposició, al igual que la fotodegradació, renta l'atmosfera de contaminants, però els seus efectes no són irreversibles. Un contaminant dipositat pot ser re-introduït un altre cop a l'atmosfera per processos com la revolatilització governats pels equilibris de partició dependents principalment de la temperatura ambiental. La deposició atmosfèrica pot tenir lloc per deposició humida (pluja, neu o boira que netegen els gasos i/o aerosols atmosfèrics), per deposició seca de partícules i/o aerosols (absorció gasosa, precipitació per gravetat, difusió turbulenta), o per intercanvi gasós amb superfícies (Cotham i Bidleman 1991). En les zones d'alta muntanya, la deposició humida és la via predominant d'aportació de COPs transportats en fase gas i per associació a partícules, encara que s'observen diferències geogràfiques i estacionals segons la quantitat de precipitació (Carrera *et al.* 2002, Fernández *et al.* 2003). La solubilitat en aigua, la pressió de vapor en la deposició humida i el coeficient de partició gas/partícula són característiques físico-químiques del compost importants en aquests processos de deposició (Cotham i Bidleman 1991, Fernández *et al.* 2002, Fernández *et al.* 2003, Carrera *et al.* 2002). En aquest sentit, els HCHs, que tenen una solubilitat en aigua i pressió de vapor elevades en comparació amb altres compostos organoclorats com els PCBs més pesats, són rentats eficientment de l'atmosfera per la pluja i la neu (van Drooge *et al.* 2001, Carrera *et al.* 2001, Carrera *et al.* 2002). En canvi, en el cas d'aquests PCBs, la deposició seca juga un paper més important (van Drooge *et al.* 2001). La deposició atmosfèrica de PAHs en les àrees remotes resulta ser independent de les concentracions atmosfèriques i està principalment controlada per la deposició particulada i la precipitació pels compostos de major pes molecular, i per la temperatura ambiental pels de menor pes molecular (Fernández *et al.* 2003). L'abundància de PAHs de menor pes molecular en la neu de les zones d'alta muntanya confirma un altre cop l'eficàcia de transferència entre la fase gas atmosfèrica i els flocs de neu per aquest tipus de compostos (Carrera *et al.* 2001).

La variabilitat estacional i geogràfica en la composició de la deposició atmosfèrica és un fenomen que s'ha observat en les regions d'alta muntanya en el cas dels COPs que encara estan en ús o producció. Mentre que els fluxos de deposició dels PCBs,  $\alpha$ -HCH i HCB són similars en les diferents àrees de muntanya europees (31-99, 31-40 i 1.4-15 ng m<sup>-2</sup> mes<sup>-1</sup>, respectivament), els endosulfans i el  $\gamma$ -HCH, productes amb un ús actual en l'agricultura, presenten diferències significatives segons l'àrea i el període de mostratge (0.2-340 ng m<sup>-2</sup> mes<sup>-1</sup>, 120-430 ng m<sup>-2</sup> mes<sup>-1</sup>, respectivament) (Carrera *et al.* 2002). La deposició de PAHs, al igual que passa amb les concentracions atmosfèriques (Fernández *et al.* 2002), mostra una gran similitud en els llacs

europaus d'alta muntanya (Fernández *et al.* 2003), excepte aquells localitzats a les muntanyes Tatra. Les anàlisis atmosfèriques d'aquesta última regió han mostrat concentracions elevades de PAHs. Les concentracions atmosfèriques de PAHs a l'alta muntanya són més importants a l'hivern degut a l'increment d'emissions per crema de combustibles en els períodes freds (Fernández *et al.* 2002). En canvi s'observa una major deposició de PAHs en els períodes més càlids (primavera i estiu) quan les precipitacions són més freqüents (Fernández *et al.* 2003, Dickhut i Gustafson 1995).

#### 4.2. Distribució en els compartiments abiòtics dels llacs remots

La dinàmica general dels COPs en llacs d'alta muntanya i remots es mostra a la figura 10, on es resumeixen els principals processos físics, químics i biològics que pateixen aquests compostos. Els fenòmens de transport i barreja dins d'un compartiment ambiental donat, així com els processos de transferència entre fases i/o compartiments diferents (parlem doncs d'intercanvi aire/aigua, adsorció, sedimentació, intercanvi aigua/sediment...) no alteren l'estructura de la molècula. Les reaccions químiques, fotoquímiques i biològiques (activitats microbianes i enzimàtiques) transformen l'estructura original del compost per donar lloc a metabòlits o productes amb propietats i efectes diferents al compost parental.

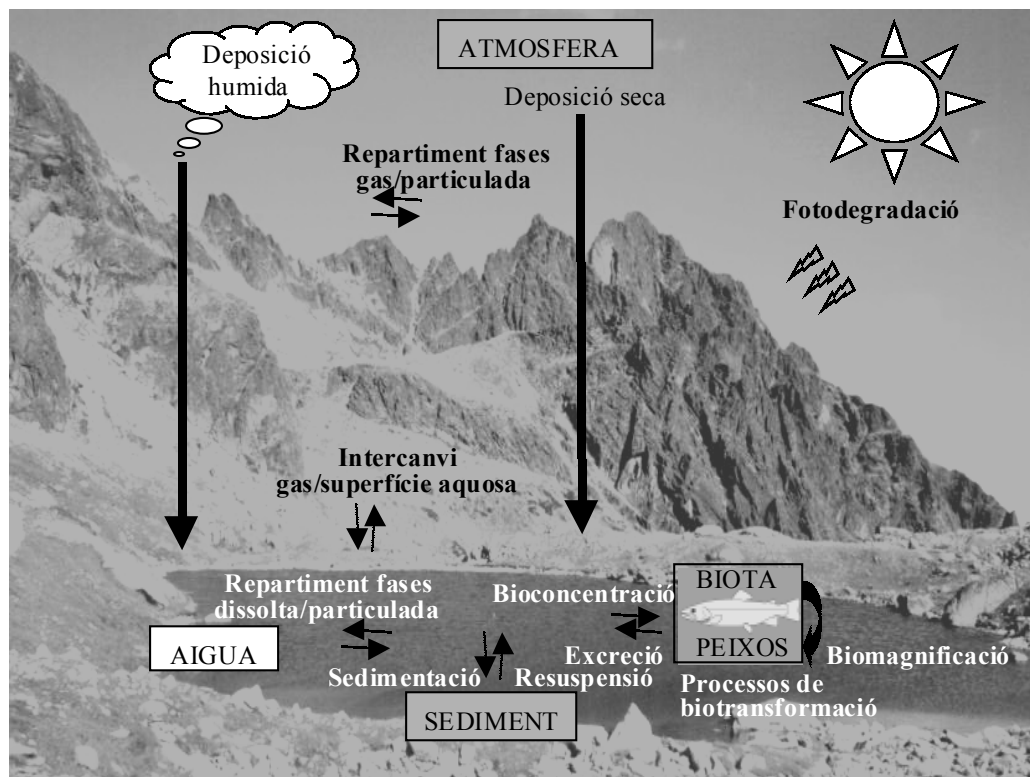


Figura 10. Dinàmica ambiental dels COPs en els llacs d'alta muntanya.

#### 4.2.1. L'aigua

L'entrada dels COPs en els llacs remots prové de la deposició atmosfèrica en el llac i en la seva conca (apartat 4.1.) i de l'intercanvi dels compostos entre la fase gasosa i la superfície aquosa. Aquest coeficient de partició entre ambdues fases es defineix com la tendència del compost a ser dissolt en aigua i està controlat per la temperatura ambiental, el gruix de la capa fronterera entre les dues fases i les concentracions relatives d'ambdós medis.

El destí i el transport dels compostos orgànics dins d'un sistema aquàtic venen controlats principalment per la seva partició entre les fases particulada i dissolta de la columna d'aigua. El grau de partició depèn de les propietats físico-químiques del compost individual (especialment la seva solubilitat en aigua i la lipofilitat), la quantitat i el tipus de la matèria orgànica particulada i dissolta de la columna d'aigua (Baker *et al.* 1991, Chiou *et al.* 1983), la presència de col·loides (Baker *et al.* 1986), i la temperatura de l'aire i l'aigua (Bergen *et al.* 1993). En general, els compostos dissolts poden patir més fàcilment processos de transformació en la columna d'aigua i són més biodisponibles i fotodegradables que aquells units a partícules. El material particulat de la columna d'aigua del llac és una barreja heterogènia de material biòtic i abiòtic que prové de diverses fonts i té mides molt diferents. Aquest material és ric en lípids, per tant té una gran afinitat pels COPs (Cotham i Bidleman 1991).

En l'aigua dels llacs d'alta muntanya, els HCHs són el grup de contaminants organoclorats més abundant (300-2900 pg L<sup>-1</sup>) i es troben en el rang de concentracions més elevades descrites per aigües continentals en el cas dels llacs dels Pirineus i dels Alps (2900 i 990 pg L<sup>-1</sup>, respectivament) (Vilanova 2000). Aquestes concentracions i el predomini de l'isòmer  $\gamma$  respecte l' $\alpha$  són explicables per l'ús actual majoritari de lindà pur a Europa (Vilanova 2000). Els HCHs es troben principalment en la fase dissolta, gràcies a la seva solubilitat en aigua relativament elevada ( $2 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-4}$  mol m<sup>-3</sup>) (Vilanova *et al.* 2001). Les concentracions de PCBs (26-110 pg L<sup>-1</sup>) són majors en la fase particulada, mentre que el repartiment entre ambdues fases del HCB i dels DDTs no està tan definit i és regulat segurament per la temperatura de l'aigua i la concentració de partícules en suspensió (Vilanova *et al.* 2001, Vilanova *et al.* 2001). Les concentracions de PAHs en l'aigua, on predominen els compostos més lleugers, són més elevades en períodes hivernals i són també sensiblement majors en la fase particulada que en la fase dissolta (410-570 i 270-560 pg L<sup>-1</sup>, respectivament) (Vilanova *et al.* 2001). A diferència dels PAHs, les concentracions de PCBs mostren una remarcable uniformitat estacional i vertical en la columna d'aigua, que confirmen un estat d'equilibri estable d'aquests compostos en els llacs d'alta muntanya. A excepció dels nivells de HCHs trobats en alguns llacs, les concentracions en aigua de tots els COPs són menors, al voltant d'un ordre de magnitud, que les d'altres ecosistemes aquàtics continentals amb major impacte antropogènic.

#### 4.2.2. Els sediments

Després del pas per la columna d'aigua, els COPs associats a partícules pateixen processos de sedimentació que els transporten finalment al fons del llac per a formar part dels sediments lacustres. Aquests, considerats sovint com un dels destins finals dels COPs, regulen la retenció d'aquests compostos per diversos factors com el contingut de carboni orgànic, l'intercanvi aigua/sediment, la temperatura, les alteracions físiques com la torbació, i en menor importància, les transformacions químiques i biològiques (Hites i Eisenreich 1989, Iwata *et al.* 1994, Gevaio *et al.* 1997, Chen *et al.* 1999, Fernández *et al.* 1999 i 2000, Grimalt *et al.* 2001).

En qualsevol cas, els testimonis sedimentaris són registres de contaminació que han demostrat el seu valor per la interpretació temporal i espacial de l'aportació atmosfèrica de COPs. En zones remotes com els llacs d'alta muntanya, l'estudi dels PAHs en els testimonis sedimentaris reflecteix la història de les emissions pirolítiques a Europa, amb un augment considerable a començaments del segle XX, respecte el nivell de fons, que arriba al seu màxim al voltant dels anys 1965-1980 en la majoria de llacs (Fernández *et al.* 2000).

El perfil de PAHs en els sediments dels llacs d'alta muntanya està dominat pels compostos parentals d'origen pirolític, especialment els de major pes molecular amb estructures catacondensades (Fernández *et al.* 1996, Fernández *et al.* 1999). Aquests resultats són coherents amb els estudis anteriorment presentats que descriuen un procés d'homogenització atmosfèrica, on només els compostos resistents a la fotòlisi i a la degradació química sobreviuen el transport a llargues distàncies. La contaminació per PAHs dels sediments superficials mostra els nivells més elevats en els llacs de l'est d'Europa (13000-18000 ng g<sup>-1</sup> pes sec o, el que és el mateix, un flux anual de 96000-170000 pg·cm<sup>-2</sup>), similars als de les zones urbanes i industrials, i les concentracions menors en aquells llacs situats a la zona Àrtica (210 ng·g<sup>-1</sup> pes sec o un flux de 900 pg cm<sup>-2</sup>) (Fernández *et al.* 1999, Fernández *et al.* 2002), Vilanova 2000).

En el cas dels compostos organoclorats, els fluxos sedimentaris anuals no mostren diferències tan clares entre els llacs estudiats (per exemple pel PCB#153 entre 17-230 pg cm<sup>-2</sup>), encara que s'ha observat una retenció selectiva dels compostos més pesats (menys volàtils) en els sediments de les zones més elevades. Aquest efecte de fraccionament, que no prové d'una influència de les emissions locals, ja que com s'ha descrit anteriorment les concentracions atmosfèriques de compostos organoclorats en zones remotes són similars, s'explica per les menors temperatures ambientals a mesura que augmenta l'alçada (Grimalt *et al.* 2001).

### 4.3. Els organismes lacustres: el cas de les truites

#### 4.3.1. Exposició i biodisponibilitat

L'anàlisi del risc ambiental dels contaminants pels organismes comença per conèixer la disponibilitat biològica del compost en el medi i la quantitat de substància tòxica que arriba als òrgans diana de l'organisme. El coneixement de la fracció biodisponible es basa en estudis sobre les propietats físico-químiques de la substància i el medi, la degradació biològica, el transport i la cinètica d'ingesta i excreció, etc. (Baumard *et al.* 1998).

Les tres rutes d'exposició que presenten els organismes aquàtics en llacs remots són l'aigua, els sediments o la cadena tròfica, a través de la respiració, la difusió dèrmica i l'alimentació. L'absorció de productes químics presents en els sediments succeeix per contacte dèrmic directe i oral (ingestió seguida de l'absorció en el tracte intestinal) (Varanasi 1989). Aquesta ruta d'exposició a través dels sediments serà de menor o major importància segons el comportament de l'espècie en qüestió, és a dir, la interacció que s'estableixi entre l'organisme i el sediment. L'isòtop  $\delta^{13}$  del carboni permet conèixer l'habitat d'un organisme, ja que ens informa de la font principal de carboni utilitzada. En aquest sentit, l'anàlisi de les senyals isotòpiques del carboni en la cadena tròfica dels llacs permet distingir entre organismes bènctics, del litoral o de la columna d'aigua.

La biota és també un compartiment ambiental considerat sovint com un dels destins finals dels COPs. A diferència dels sediments, l'entrada dels COPs en els organismes no es regeix únicament per mecanismes passius regulats per coeficients de partició aigua/lípid, sinó que els processos actius de retenció de contaminants també juguen un paper destacat.

#### 4.3.2. Bioacumulació

Quan s'estudia l'exposició dels organismes vius a COPs apareix el terme bioacumulació. Aquest concepte defineix la seva capacitat d'acumular contaminants químics en el seu cos, directament a partir del medi a través de les brànquies, de la pell o de la ingestió de partícules en suspensió (bioconcentració) o indirectament per les preses alimentàries (biomagnificació) (Barron 1990). Aquests mecanismes estan regulats per diversos factors com les propietats físico-químiques dels compostos (mida i pes molecular, solubilitat, pressió de vapor,  $\log K_{ow}$ , hidrofobicitat o lipofilitat), la biodisponibilitat del compost, el control fisiològic de l'animal en la captació, la biotransformació i l'eliminació dels contaminants, el contingut lipídic dels teixits i les variacions intraespecífiques, interespecífiques i ambientals (Barron 1990, Spacie *et al.* 1995). En aquest sentit la persistència, la toxicitat, la capacitat de bioacumulació i el transport a llargues distàncies dels COPs afavoreix l'aparició d'efectes crònics en una fase tardana de la

vida, en els organismes situats al nivell tròfic més elevat o en generacions futures (Tillitt *et al.* 1992, Gobas i Mackay 1987, Mackay i Fraser 2000).

El factor de bioconcentració d'un compost químic és el quocient entre les concentracions en l'organisme i en el compartiment ambiental que l'envolta, en el cas dels peixos, l'aigua o la fase dissolta d'aquesta. L'ús de la fase dissolta (partícules  $< 0.4 \mu\text{m}$ ) és sovint més adequat, ja que s'inclou només la fracció química que és immediatament biodisponible pels organismes. L'entrada dels contaminants dins de l'organisme és bàsicament un mecanisme de difusió passiva, similar al que es coneix per l'oxigen (Thomann i Connolly 1984) i per tant, el flux d'entrada dependrà de les concentracions en l'aigua (Gobas *et al.* 1986) i del contingut lipídic de les membranes (Spacie i Hamelink 1982). Encara que pugui semblar que la bioconcentració augmenta entre els compostos amb  $\log K_{ow}$  elevat, això només succeeix fins a valors més petits de 6, ja que després els impediments estèrics de la molècula no permeten travessar algunes membranes o presenten taxes d'excreció més elevades (van der Oost *et al.* 1988, Thomann 1989). En canvi, per compostos com els HCHs, amb una solubilitat relativament elevada en aigua, els processos de bioconcentració juguen un paper molt important en el seu repartiment (van der Kooij *et al.* 1991).

La biomagnificació s'expressa sovint com el quocient entre les concentracions de contaminants en l'organisme i en la seva presa. La bioacumulació dels compostos amb elevades  $K_{ow}$ , que no es pot explicar a través de processos de difusió passiva, es descriu satisfactòriament en alguns casos a través de la ingestió de preses contaminades (Thomann 1989, Fisk *et al.* 1998). A partir d'estudis de la dieta, models bioenergètics i anàlisis de les concentracions en diferents preses, s'ha estimat que la biomagnificació és el mecanisme principal que regula la bioacumulació dels PCBs en molts ecosistemes aquàtics (van der Oost *et al.* 1988, Metcalfe i Metcalfe 1997). En el cas, per exemple, de les truites i els salmons del Lake Michigan (Estats Units) retenen un 80 i un 50 %, respectivament, dels PCBs de les seves preses (Madenjian *et al.* 1999, 2002).

#### 4.3.3. Modelització dels organismes

Els models empírics i els models mecanístics s'utilitzen generalment per a quantificar el fenomen de bioacumulació. Els models mecanístics o de balanç de masses consisteixen en quantificar els diferents processos d'entrada i de sortida de compostos en l'organisme (Mackay i Fraser 2000). Aquests models necessiten una sèrie de dades que sovint són difícils d'obtenir, especialment per a les truites de llacs d'alta muntanya, com per exemple les taxes de respiració, d'alimentació, d'excreció i les eficiències d'adsorció, que a més requereixen molta experimentació al laboratori. De tota manera, els models mecanístics tenen l'avantatge d'incloure l'efecte de dilució degut al creixement i les taxes metabòliques específiques per a



cada tipus de compost. En el marc del present estudi, s'aplicaren només models empírics, que treballen amb quocients de les concentracions de camp dels organismes i del compartiments abiòtics lacustres. Encara que aquests últims models presenten una elevada variabilitat biològica, les dades representen les condicions "reals" i el seu objectiu és aconseguir la reproduïbilitat i, per tant, el possible ús del model com a model de predicció.

#### 4.3.4. Excreció i biotransformació

Els organismes aquàtics presenten cinc rutes d'excreció d'un contaminant en el seu cos: 1) respiració, 2) difusió dèrmica, 3) excreció d'excrements i orina (Clark *et al.* 1990, Gobas *et al.* 1993), 4) pèrdues reproductives (posta d'ous) i 5) dilució per creixement (que seria una reducció de la concentració com a conseqüència de la presència d'una mateixa quantitat de contaminant en un volum de teixit major) (Broman *et al.* 1999, Mackay i Fraser 2000). Aquestes rutes poden excretar el contaminant en la forma original (compost parental) o bé els seus metabòlits després de processos de biotransformació. Aquests processos modifiquen la toxicitat del compost que pot ser beneficiosa (desintoxicació) o perillosa (bioactivació) per a l'organisme. El fetge és l'òrgan principal per a la biotransformació de compostos aliens, degut a les seves funcions, a la seva posició i al subministrament de sang. L'activació d'aquests processos depèn bàsicament dels tipus de proteïnes presents, de les seves funcions catalítiques i dels seus sistemes de regulació (Stegeman 1989), així com de les condicions i durada de l'exposició i de les condicions biològiques del peix com la fase reproductiva, l'edat i l'estat nutricional.

El mecanisme de biotransformació segueix dues fases. Els processos de fase I consisteixen en la introducció de grups polars (hidroxils, carboxils, amines) en la molècula xenobiòtica mitjançant reaccions d'oxidació, de reducció o d'hidròlisi catalitzades per enzims. En canvi, la fase II suposa la conjugació amb constituents cel·lulars hidrofílics i amb grups polars, com l'àcid glucorònic, els sulfats o el glutatió (To-Figueras *et al.* 1997), tot resultant així la formació de conjugats altament solubles en fluids biològics o en aigua. En ambdues fases, els productes poden ser fàcilment excretats per la bilis, el ronyó o les brànquies (Gobas i Mackay 1987).

En els peixos, les reaccions d'activació o de fase I són principalment catalitzades pel citocrom P450 del sistema oxidatiu de funció mixta (MFO). Aquest es localitza en el reticle endoplasmàtic del fetge i altres teixits (Niesink *et al.* 1996). Aquest sistema en els peixos és, en molts sentits, semblant al dels mamífers, però amb algunes característiques pròpies com la menor temperatura òptima del sistema MFO (Buchelli i Fent 1995). Sovint, aquesta activació metabòlica resulta en productes més tòxics i perillosos que les estructures parentals, ja que la polarització atorga mobilitat i capacitat de reacció, fins i tot a nivell de l'ADN (Niesink *et al.* 1996).

El coneixement encara limitat sobre els enzims dels sistemes de fase II dels peixos s'ha centrat en els processos de glucuronització i de conjugació amb glutatió. Les respostes induïdes pels sistemes enzimàtics de fase II són generalment menys pronunciades que les dels enzims de fase I, ja que poden estar emmascarades per factors naturals de variabilitat com el sexe, la maduresa, l'espècie, la nutrició, l'estacionalitat, la temperatura, etc. Els glutatons reduït (GSH) i oxidat (GSSG), per exemple, prenen funcions importants en l'acció de l'enzim glutatió-S-transferasa (GST) de la fase II, tot substituint les posicions d'hidrògens, clors i grups nitrats. Els nivells d'aquesta parella química informen de l'estrès oxidatiu de l'organisme (Stein *et al.* 1992).

En el cas concret dels PAHs, el cit-P450 és induït fàcilment tot desencadenant la formació en el fetge de metabòlits intermediaris dels PAHs que s'enllacen a l'ADN hepàtic o formen compostos conjugats que són excretats per la bilis (Hellou *et al.* 1994). Aquestes estructures més polars són de vegades més tòxiques o carcinogèniques que els compostos parentals (Varanasi 1989). La biotransformació també és important per a la bioacumulació d'alguns compostos organoclorats en els peixos. El pp'-DDT és parcialment metabolitzat a pp'DDE, fet que concorda amb les elevades concentracions de pp'-DDE en els organismes (Lund 1998). Els HCHs presenten elevades taxes d'excreció en peixos (Moisey *et al.* 2001 i Wong *et al.* 2002), per tant la bioacumulació no juga un paper tan important. Diversos estudis han constatat la biotransformació dels PCBs menys clorats (Spigarelli *et al.* 1983, Campbell *et al.* 2003).

#### 4.3.5. Disrupció endocrina

En les últimes dècades s'ha descobert que molts contaminants orgànics a nivell traça poden imitar el comportament endocrí (hormonal) i per tant, provocar efectes en el desenvolupament el comportament i la fertilitat dels organismes vius. Aquests contaminants, anomenats disruptors endocrins –EDCs-, afecten la funció hormonal bé bloquejant la funció de les hormones naturals o bé augmentant o disminuint els seus efectes (Kavlock *et al.* 1996). Atesa la gran diversitat de funcions de les hormones, la seva alteració pot provocar múltiples efectes adversos, des de l'esterilitat fins a deficiències mentals (Degen i Bolt 2000, Barlow *et al.* 1999), tot provocant efectes a nivell poblacional (Colborn *et al.* 1993). Molts EDCs són persistents i bioacumulables, fet que augmenta considerablement el seu perill. Els organismes situats al capdamunt de la cadena tròfica són, en aquest sentit, els més vulnerables als efectes de la disrupció endocrina, ja que en ells el fenomen de bioacumulació és especialment important i, per altra part, les seves taxes de reproducció són relativament reduïdes. D'entre els EDCs, aquells capaços d'imitar l'hormona esteroidea femenina, són especialment perillosos, ja que actuen generalment a concentracions relativament baixes i donen lloc a efectes fisiològics molt diversos, com la feminització dels mascles, intersexuació i diversos trastorns de conducta (Colborn *et al.* 1993, García-Reyero *et al.* 2001).

#### 4.4. Implicacions dels estudis d'alta muntanya per al model de destil·lació global

Els estudis presentats fins ara ens confirmen que existeix una contaminació per COPs en els paratges remots d'alta muntanya i que tal i com s'ha explicat en l'apartat 4.1, les regions muntanyoses funcionen com a llocs de destí dels COPs transportats per sistemes de circulació atmosfèrica global. No obstant, queden encara molts aspectes a esbrinar sobre els mecanismes que retenen els COPs temporalment o definitivament en les zones d'altres cotes, quins compartiments ambientals s'en veuen més afectats i els diferents factors que poden magnificar o esmorteir la seva acumulació o els seus efectes.

D'entrada, ens trobem que la retenció de COPs en les àrees alpines ve potenciada per la dinàmica d'aquestes zones que es caracteritza per 1) baixa capacitat de retenció dels sòls pobres en matèria orgànica i de la poca vegetació de les conques, 2) existència de pendents pronunciades que focalitzen els contaminants cap als llacs, 3) temperatures baixes i glaciació del llac que impedeixen l'evaporació dels contaminants, 4) inexistència de processos importants de degradació de matèria orgànica i de contaminants per una activitat biològica baixa i 5) nivells de precipitació abundants que assegurin un bon rentat de les fases gasosa i particulada atmosfèriques.

En el cas de la present tesi ens trobem davant de dos comportaments de dinàmica ambiental ben diferents. Els PAHs, compostos que actualment encara són emesos, viatgen llargues distàncies associats a partícules si el seu pes molecular és elevat. Per tant, la seva distribució ve regulada per la dinàmica de les partícules. En el cas dels PAHs de menor pes molecular i  $P_v$  és elevada ( $10^{-0.39} - 10^{-2.35}$  Pa, taula 1, capítol 2), tendeixen a trobar-se en fase gas a les zones temperades. En canvi, els compostos organoclorats mostren un model d'acumulació amb l'altitud. Les primeres indicacions d'aquest mecanisme de retenció altitudinal dels compostos organoclorats apareixen en un estudi global de la contaminació per HCB en la vegetació, que descriu un gradient positiu de concentracions de sud a nord i de baixes a altes alçades (Calamari *et al.* 1991). Després hi ha hagut estudis sobre la detecció de nivells toxafens en peixos i l'acumulació de compostos organoclorats en la neu i les glaceres de les muntanyes Rocalloses del Canadà (Donald *et al.* 1996, Blais *et al.* 1998, Blais *et al.* 2001a, Blais *et al.* 2001b), les elevades concentracions d'alguns compostos organoclorats en les fulles dels pins situats a una major altitud en els Alps (Weiss *et al.* 1998) i en les àrees muntanyoses d'Alberta i British Columbia al Canadà (Davidson *et al.* 2003), les concentracions considerables de PCBs en l'aigua i en els sediments de llacs de l'Himàlaia (Galassi *et al.* 1997) i l'atrapament selectiu dels compostos organoclorats en els sediments i en les truites dels llacs de les muntanyes de les zones temperades europees (Grimalt *et al.* 2001).

En aquest sentit, la deposició atmosfèrica dels compostos organoclorats en les zones d'alta muntanya és relativament uniforme i independent de les condicions locals, almenys pel que fa a l'escala europea (Carrera *et al.* 2002). Per contra, les condicions locals d'aquestes zones alpines determinen l'acumulació final dels compostos dipositats. De manera que l'aportació atmosfèrica de compostos organoclorats és similar a tots els llacs però apareixen grans diferències en la composició de l'aigua d'aquests llacs i s'observa un major contrast en els sediments i peixos (Grimalt *et al.* 2001). Les concentracions d'aquests dos últims compartiments ambientals correlacionen positivament amb l'altitud del llac pel que fa als compostos menys volàtils com el pp'-DDE i els PCBs amb més de quatre substitucions clorades, i mostren correlacions febles o inexistentes pel HCB, i els PCB #28 i #52. Aquestes relacions no s'expliquen per una dependència de l'altitud del llac amb altres factors com la composició dels sediments, la velocitat de sedimentació, l'edat i característiques biològiques dels peixos, les relacions conca/superfície lacustre i la precipitació atmosfèrica. De fet, la disminució de la temperatura de l'aire amb l'altitud és el paràmetre físic que controla aquesta dinàmica de retenció selectiva. Els compostos organoclorats amb una pressió de vapor  $P_v < 10^{-2.5}$  Pa mostren una acumulació preferent respecte els d'elevada volatilitat en els llacs situats a cotes superiors. Així doncs la temperatura ambiental de les zones i la pressió de vapor del compost seran els paràmetres determinants del destí final dels compostos organoclorats.

El model de destil·lació global predica l'evaporació i condensació dels COPs segons la temperatura ambiental, per tant hom troba més adient parlar de entalpies de canvi de fase ( $\Delta H$ ) dels compostos. Aquest paràmetre descriu l'energia necessària per a que el canvi de fase tingui lloc. Aquestes entalpies no són iguals per a tots els compostos, sinó que depenen de la  $P_v$  en una relació expressada per:

$$\ln P_v = (-\Delta H_{\text{vap}} / RT) + \text{constant} \quad (1) \quad (\text{Hoff } et al., 1998)$$

on R és la constant universal dels gasos perfectes ( $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) i T és la temperatura ambiental en K. Així doncs, veiem que la  $P_v$  depèn de la temperatura. En el laboratori, es troben corbes experimentals que determinen un repartiment del compost entre un compartiment ambiental i l'aire segons la  $P_v$ . En els cas dels COPs, alguns estudis que descriuen aquestes corbes experimentals es troben a Harner i Bidleman (1996) pels PCBs, i Finizio *et al* (1997) per alguns compostos organoclorats. Per tant, l'expressió (1) es pot rescriure segons:

$$\ln (C/C_a) = (\Delta H / RT) + \text{constant} \quad (2),$$

on C és la concentració de COP en un compartiment ambiental (com els sediments o els peixos) i  $C_a$  és la concentració de COP en l'aire. El que s'ha vist és que la concentració atmosfèrica dels

compostos organoclorats és bastant uniforme per a tots ells en zones temperades d'alta muntanya. Per tant, podem considerar la concentració en aire com una constant a tot arreu que dependrà de l'alçada del llac. Les concentracions en aire a una baixa altitud són relativament majors que les mesurades a una altitud més elevada (Knap 1991, van Drooge *et al.* 2002). L'ajust lineal de la representació del logaritme de la concentració trobada en un compartiment ambiental (C, sediments o peixos) respecte l'invers de la temperatura ens dona una expressió del tipus:

$$\text{Log}_{10} C = (\text{pendent}/T) + \text{constant} \quad (3)$$

Per transformació entre logaritmes de diferent base,

$$\ln C = \log_{10} C \cdot \ln(10),$$

les equacions (2) i (3) ens donen l'expressió següent:

$$\Delta H = \text{pendent} \cdot R \cdot \ln(10) \quad (4)$$

D'aquesta manera, es poden calcular les pseudoentalpies experimentals que caldrà comparar amb els valors teòrics. Quan els resultats experimentals són del mateix ordre de magnitud que els teòrics es considera que el compost químic queda retingut per un procés d'adsorció a les superfícies sòlides, tal com passa als sediments (Grimalt *et al.* 2001). En canvi, quan les pseudoentalpies experimentals són molt més grans a les teòriques, existeix llavors un altre procés, també dependent de la temperatura, que fa que el compost es quedi retingut més del que s'esperava. Aquest últim fet s'observa en els peixos d'aquests llacs on la suma de les dues entalpies teòriques de volatilització (Falconer i Bidleman 1994) i solubilització (Dickhut *et al.* 1986) són aproximadament la meitat de la pseudoentalpia global experimental (Grimalt *et al.* 2001). En aquest cas, es considera que existeix un altre procés, que encara està per esbrinar, que fa que els peixos retinguin més material en condicions fredes. Aquests processos poden estar relacionats a desorcions lentes per una menor activitat enzimàtica, a canvis en la dieta degut al gel i desgel del llac i/o a l'edat entre d'altres.

En obtenir l'ajust lineal (3) i aplicar l'expressió (4) per a les mostres de llacs alpins de zones temperades, no s'ha d'oblidar que existeix un error experimental degut a:

- 1) Un interval de temperatures ambientals dels diferents ecosistemes relativament més petit ( $\Delta T$  màxim de 10.5°C) que el marge de temperatures que treballen els laboratoris ( $\Delta T$  al voltant de 40-50°C).

- 2) La dificultat per a conèixer la temperatura mitjana del lloc de mostratge. En el cas de la recerca en llacs d'alta muntanya sense estació meteorològica automàtica, la temperatura de l'aire s'estima per models "altitudinal lapse rates" a partir de les temperatures dels centres meteorològics propers. Aquests models segurament són aproximats i poden tenir errors de l'ordre de  $\pm 2$  °C respecte a la temperatura local del llac. No obstant, proporcionen sèries de dades consistents entre elles. És a dir que les diferències de temperatura entre llacs no canvien independentment del model utilitzat.
- 3) La tria del tipus de temperatura mitjana que s'utilitza. En el cas dels llacs d'alta muntanya de zones temperades, no s'observen diferències significatives si es pren com a referència la temperatura mitjana anual, estiuenca, o d'hivern ni si s'utilitzen temperatures mínimes o màximes.

El model de destil·lació global dels COPs proposa no només un mecanisme eficient de dispersió relacionat amb la volatilitat i persistència dels compostos, sinó també un procés de concentració vinculat amb la condensació d'aquests compostos en ambients freds. Les diferències qualitatives en les distribucions descrites anteriorment aporten més dades sobre aquesta qüestió tot evidenciant la capacitat de les àrees muntanyoses de les zones temperades per a retenir els compostos menys volàtils però no aquells amb unes pressions de vapor més elevades. Aquests últims segurament condensaran i quedaran retinguts en zones més fredes que els llacs d'alta muntanya de zones temperades, segurament a latituds més elevades (Stern *et al.* 1997, Meijer *et al.* 2003) o en muntanyes més elevades (Blais *et al.* 1998). De tota manera, aquesta acumulació preferencial dels compostos menys volàtils a les zones de muntanya pot tenir també altres implicacions mediambientals com pot ser un major dany d'aquests ecosistemes alpins per la toxicitat més elevada d'aquests compostos respecte als seus homòlegs de menor pes molecular, que queden principalment retinguts en les zones polars



## **5. RESULTATS**

---



## 5. RESULTATS

Els resultats d'aquesta tesi es troben exposats als articles que s'inclouen a continuació, on també es descriu l'aportació científica de cada autor:

1. Vives, I i Grimalt, JO (2002). **Method for integrated analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in fish liver**. Journal of Chromatography B 768, 247-254.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques, interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Interpretació i discussió dels resultats.

2. Vives, I, Grimalt, JO, Ventura, M, Catalan, J i Rosseland, B (2003). **Age dependence of the accumulation of organochlorine pollutants in brown trout (*Salmo trutta*) from a remote high mountain lake (Redó, Pyrenees)**. Environmental Pollution, sotmès per a publicació.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques, interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Interpretació i discussió dels resultats.

Marc Ventura. Mostratge, determinació del sexe dels peixos i discussió dels resultats.

Dr. Jordi Catalan. Director de la tesi de MV. Discussió dels resultats.

Dr. Bjorn Olav Rosseland. Determinació de l'edat dels peixos.

3. Vives, I, Grimalt, JO, Catalan, J, Rosseland, B i Battarbee, RW (2003). **Influence of altitude and age in the accumulation of organochlorine compounds in fish from high mountain lakes**. Environmental Science and Technology, acceptat per a publicació.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques, interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Jordi Catalan. Discussió dels resultats.

Dr. Bjorn Olav Rosseland. Mostratge, determinació de l'edat dels peixos i discussió dels resultats.

Dr. Rick W. Battarbee. Coordinador del projecte EMERGE. Discussió dels resultats.

4. Catalan, J, Ventura, M, Vives, I i Grimalt, JO (2003). **Food and water roles in brown trout organochlorine bioaccumulation in high mountain lakes**. Environmental Science and Technology, sotmès per a publicació.

Dr. Jordi Catalan. Director de la tesi de MV. Interpretació i discussió dels resultats.

Marc Ventura. Mostratge, identificació dels organismes, anàlisis isotòpiques i discussió dels resultats.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Discussió dels resultats.

5. García-Reyero, N, Vives, I, Fernández, P, Grimalt, JO i Piña, B (2003). **Levels of endocrine disruption activity associated to organochlorine compounds in fish extracts from European mountain lakes**. Environmental Science and Technology, sotmès per a publicació.

Natàlia García-Reyero. Mostratge, desenvolupament i aplicació bioassaigs per a la determinació de l'activitat endocrina en peixos i discussió dels resultats.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i discussió dels resultats.

Dra. Pilar Fernández. Discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Discussió dels resultats.

Dr. Benjamí Piña. Director de la tesi de NGR. Interpretació i discussió dels resultats.

6. Vives, I, Grimalt, JO, Fernández, P i Rosseland, B (2003). **Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland**. The Science of the total Environment, acceptat per a publicació.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Discussió dels resultats.

Dra. Pilar Fernández. Discussió dels resultats.

Dr. Bjorn Olav Rosseland. Mostratge, determinació de l'edat dels peixos i discussió dels resultats.

7. Vives, I, Grimalt, JO, Ventura, M i Catalan, J (2003). **Polycyclic aromatic hydrocarbons in a remote high mountain lake food web in the Central Pyrenees**. Environmental Toxicology and Chemistry, sotmès per a publicació.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Discussió dels resultats.

Marc Ventura. Mostratge, identificació dels organismes, anàlisis isotòpiques i discussió dels resultats.

Dr. Jordi Catalan. Director de la tesi de MV. Discussió dels resultats.

8. Grimalt, JO, Vives, I, Fernández, P, Lackner, R, Hoffer, R, Psenner, R, Alk, E, Rosseland, B, Rognerud, S, Lien, L, Massabuau, JC i Stuchlik, E (2003). **Influence of deposited PAHs on the health status of fish in European mountain lakes.** Sotmès per a publicació.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Coordinació del treball i discussió dels resultats.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i interpretació i discussió dels resultats.

Dra. Pilar Fernández. Discussió dels resultats.

Dr. Reinhard Lackner. Mostratge, anàlisis d'enzims i discussió dels resultats.

Dr. Rudolf Hoffer. Anàlisis histològiques i discussió dels resultats.

Dr. Roland Psenner. Discussió dels resultats.

Erik Alk. Mostratge.

Dr. Bjorn Olav Rosseland. Mostratge i discussió dels resultats.

Sigurd Rognerud. Mostratge, anàlisis de metalls i discussió dels resultats.

Leif Lien. Mostratge.

Dr. Jean-Charles Massabuau. Discussió dels resultats.

Dr. Evzen Stuchlik. Mostratge i discussió dels resultats.

9. Vives, I, Grimalt, JO, Lacorte, S, Guillamón, M i Barceló, D (2003). **Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in fish from lakes in European high mountain and Greenland.** Environmental Science and Technology, acceptat per a publicació.

Ingrid Vives Rubio. Mostratge, anàlisis químiques i interpretació i discussió dels resultats.

Dr. Joan Grimalt Obrador. Director de la tesi d'IVR. Discussió dels resultats.

Dra. Sílvia Lacorte. Assessorament en l'anàlisi instrumental i discussió dels resultats.

Míriam Guillamón. Assessorament en l'anàlisi instrumental.

Dr. Damià Barceló Cullerès. Discussió dels Resultats.

