



**CONSELL SUPERIOR D'INVESTIGACIONS
CIENTÍFIQUES (CSIC)**

INSTITUT DE DIAGNOSI AMBIENTAL I ESTUDIS DE L'AIGUA (IDAEA)
DEPARTAMENT DE QUÍMICA AMBIENTAL



UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA

CONTAMINACIÓ PER COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS EN EL SISTEMA FLUVIAL DEL RIU EBRE

CARME BOSCH I SUADES

JULIOL DE 2009



UNIVERSITAT DE BARCELONA. FACULTAT DE QUÍMICA. DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA

**PROGRAMA DE DOCTORAT
“QUÍMICA ANALÍTICA DEL MEDI AMBIENT I LA POL·LUCIÓ”
BIENNI 2004 – 2006**

**MEMÒRIA PRESENTADA PER OPTAR AL GRAU DE DOCTORA PER LA
UNIVERSITAT DE BARCELONA**

CARME BOSCH I SUADES

DIRECTOR DE TESI

TUTORA DE TESI

PROF. INV. JOAN GRIMALT
DEPARTAMENT DE QUÍMICA AMBIENTAL
INSTITUT DE DIAGNOSI AMBIENTAL I
ESTUDIS DE L'AIGUA
CONSELL SUPERIOR D'INVESTIGACIONS
CIENTÍFIQUES

PROF. MARIA TERESA GALGERAN
DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA
FACULTAT DE QUÍMICA
UNIVERSITAT DE BARCELONA

BARCELONA, JULIOL DE 2009

Aquest treball ha gaudit del suport del Ministerio de Ciencia e Innovación i del Consell Superior d'Investigacions Científiques mitjançant una beca predoctoral per a la formació de personal investigador (beca I3P-BDP2004).

*“La Terra no és una herència que ens hagin regalat els nostres
pares, sinó un préstec que hem de tornar als nostres fills”*

(proverbi indígena americà)

AGRAÏMENTS

Quan s'acaba l'escriptura de la memòria de tesi és moment de mirar endarrere i valorar tota aquesta etapa. Són moltes les experiències viscudes durant aquests anys, la majoria molt bones i divertides. Tanmateix, aquests anys m'han servit per infinitat de coses diferents: primer de tot m'ha permès conèixer el món de la recerca i aprendre moltíssim, també m'ha donat l'oportunitat de treballar amb persones expertes en disciplines molt diverses, però sobretot m'ha donat l'oportunitat de conèixer molta gent i sobretot trobar molt bons amics, persones que sempre tindrè en el meu record i amb qui espero no perdre mai el contacte. Així doncs aquestes ratlles són per agrair a totes les persones que amb la seva ajuda i suport han fet possible que avui pugui presentar aquesta memòria:

En primer lloc, he d'agrair a en Joan Grimalt haver-me donat l'oportunitat d'entrar en el seu grup d'investigació per realitzar aquesta tesi i començar, així, la meua carrera en el món de la investigació científica. També als altres investigadors del grup, a en Jordi López i a la Pilar Fernández, per escoltar dia rere dia els meus dubtes i donar-me consell en tot moment. Especialment vull donar les gràcies als investigadors del grup per confiar en mi per defensar els meus treballs en reunions i congressos. Per mi ha estat una experiència molt enriquidora encara que a vegades, com ells ja saben, una mica estressant.

Un agraïment molt especial a tots els companys del grup que han donat sentit el dia a dia durant tots aquests anys de tesi. Amb ells he compartit moments molt especials, al laboratori, però també fent activitats molt diverses (sopars, calçotades, festes, caps de setmana a la muntanya, a la platja, viatjant, etc.), que no oblidaré mai. Aquests companys tan especials són el David, la Lourdes, l'Esther, el Roberto, el Daniel, la Mireia, la Carolina, l'Anton, l'Òscar, les Martes, la Mercè, el Roger, la Belén, la Nelia, el Sam, la Cons i la Montse. Aquest agraïment també el faig extensiu a persones dels altres grups del departament: el Sabino, la Naiara, la María José, l'Ana, el Cristóbal, el Víctor, l'Èric, el Luis, etc. A tots ells (i a més gent que segurament m'he oblidat...), moltes i moltes gràcies.

Durant aquests anys hem compartit treball amb dues persones per realitzar els seus respectius treballs de carrera. Amb ells he anat de mostreig, he compartit campanya al laboratori, ens hem repartit tasques... són la Eva Ternon i en Beñat Zubelzu. Sens dubte que tota la feina realitzada en una tesis no seria possible sense l'ajuda incondicional de tot el personal del centre, especialment dels tècnics que vetllen que els equips estiguin en perfectes condicions perquè nosaltres els puguem utilitzar i que

fan mans i mànigues per poder solucionar els problemes que van sorgint. Elles són la Patrícia, la Maria, la Roser i la Dori.

En el decurs d'aquesta tesi també he tingut l'oportunitat de realitzar una petita estada al centre del CSIC de Química Orgànica General a Madrid, concretament al grup de la Dra. Begoña Jiménez. He d'agrair a tots els membres d'aquest grup la seva càlida rebuda i que tingui un molt bon record de les setmanes que vaig estar a Madrid. Ells són en Juan Muñoz, amb qui a més a més hem treballat junts en el mateix projecte d'investigació, la Mónica, la Belén, la Laura, el Ramon, el Mario, la Miren, el Juanjo, el "Pepelu" i la Lourdes.

El projecte d'investigació dels residus de Flix en el que he estat treballant m'ha permès col·laborar amb molts altres grups d'investigació d'altres instituts i universitats, investigadors i doctorands. Amb tota aquesta gent he compartit reunions de projecte, congressos, mostrejors, trucades, llargs viatges amb cotxe i infinitat d'anècdotes per Flix i rodalies... Ells són: la Núria de l'UAB, el Romero, el David, l'Esperança i el Jordi del CEAB de Blanes, el Lluís i el Benito de la UdG i l'Alba del CTM de Manresa. He d'agrair molt especialment a tot l'equip d'en Joan Ramon Gispert de l'IRTA de Mas Bover per tota la logística i ajuda en els mostrejors.

Ja fora de l'àmbit del món de la investigació, he de donar gràcies als meus amics de sempre! Tots ells han estat persones claus en la meva vida ja que han estat un suport incondicional en tot moment. Les Annes, la Laia, la Sílvia, la Cris, l'Ernest, el Pere, la Marta, l'Ester, la Mireia, l'Iban, el Miquel... ho sento perquè segur que m'oblido de molta gent... moltes gràcies a tots!

El temps que he estat fent aquesta tesi ha anat acompanyat del piset de "VillaRó", a on he viscut durant tot aquest temps a Barcelona. Vull agrair molt especialment a l'Anna, la Cris, la Bego, l'Aram i l'Aina per ser uns companys de pis genials! Gràcies per escoltar-me i "aguantar-me" en tots els bons i mals moments. De ben segur que aquesta etapa serà inoblidable!

Als meus pares també els he de donar les gràcies per "cuidar-me". Que hagi arribat en aquest punt és principalment per ells, per recolzar-me i ajudar-me sempre.

I per acabar, moltes gràcies a en Mundi, qui segurament ha patit més tota aquesta última etapa de tesi. Gràcies per estar al meu costat.

ÍNDEX

RESUM	xiii
ABSTRACT	xv
ACRÒNIMS	xvii

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1.1	ELS COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS (COPs)	3
1.1.1	PENTAÇLOROBENZÈ (PCB) I HEXAÇLOROBENZÈ (HCB)	5
1.1.2	HEXAÇLOROCICLOHEXANS (HCHs)	7
1.1.3	DDT I ELS SEUS METABOLITS	8
1.1.4	POLICLOROBIFENILS (PCBs)	10
1.1.5	POLICLORONAFTALENS (PCNs)	12
1.1.5	POLICLOROESTIRENS (PCEs)	13
1.2	DETERMINACIÓ CROMATOGRÀFICA DELS COPs	15
1.2.1	GC-ECD	16
1.2.2	GC-MS (NICI)	17
1.3	ÀREA D'ESTUDI	22
1.3.1	CONCA FLUVIAL DEL RIU EBRE	22
1.3.2	HISTÒRIA DE LA CONTAMINACIÓ PER COPs A LA CONCA DEL RIU EBRE	24
1.3.3	PLANTA ELECTROQUÍMICA DE FLIX	25
1.3.3.1	HISTÒRIA I PRODUCCIÓ	25
1.3.3.2	IMPACTE AMBIENTAL	30
1.3.4	PLANTA QUÍMICA DE MONZÓN	34
1.3.4.1	HISTÒRIA I PRODUCCIÓ	34
1.3.4.2	IMPACTE AMBIENTAL	36
1.4	OBJECTIUS GENERALS	38

CAPÍTOL 2: DISPERSIÓ ATMOSFÈRICA DE CONTAMINANTS EMESOS PER LA PLANTA CLOR-ÀLCALI DE FLIX

2.1	INTRODUCCIÓ	41
2.1.1	ÚS DE LA VEGETACIÓ COM A INDICADORA DE LA CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA	41
2.1.2	REULL BIBLIOGRÀFIC	44
2.1.3	OBJECTIUS ESPECÍFICS	46
2.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
2.2.1	DISSENY DEL MOSTREIG	47
2.2.2	TRACTAMENT DE LA MOSTRA	47
2.2.3	ANÀLISI DE COPs	47
2.2.3.1	PES SEC I CONTINGUT LIPÍDIC	47
2.2.3.2	MATERIALS I REACTIUS	50
2.2.3.3	EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ	50
2.2.3.4	ANÀLISI INSTRUMENTAL	52
2.2.3.5	QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA	53
2.2.4	ANÀLISI DE MERCURI	54

2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	55
2.3.1 CONCENTRACIONS DE COPs I MERCURI	55
2.3.2 DISPERSIÓ ATMOSFÈRICA	57
2.4 CONCLUSIONS	66

CAPÍTOL 3: IMPACTE DELS FANGS DE L'EMBASSAMENT DE FLIX EN L'ACTIVITAT AGRÍCOLA DEL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE

3.1 INTRODUCCIÓ	71
3.1.1 PRESÈNCIA DE COPs EN SÒLS	71
3.1.2 TRANSFERÈNCIA DE COPs ENTRE EL SÒL I EL CULTIU	73
3.1.3 RECALL BIBLIOGRÀFIC	75
3.1.4 LEGISLACIÓ	76
3.1.4.1 REAL DECRET 9/2005	76
3.1.4.2 REAL DECRET 280/1994	81
3.1.5 ACTIVITAT AGRÍCOLA EN EL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE	82
3.1.6 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS	87
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	88
3.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG	88
3.2.2 TRACTAMENT DE LA MOSTRA	95
3.2.2.1 Sòls	95
3.2.2.2 PRODUCTES AGRÍCOLES	95
3.2.3 ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGANOCLORATS EN SÒLS	96
3.2.3.1 MATERIALS I REACTIUS	97
3.2.3.2 HUMITAT I CONTINGUT EN CARBONI ORGÀNIC TOTAL (TOC)	97
3.2.3.3 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ	98
3.2.3.4 ANÀLISI INSTRUMENTAL	100
3.2.3.5 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA	100
3.2.4 ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGANOCLORATS EN PRODUCTES AGRÍCOLES	102
3.2.4.1 MATERIALS I REACTIUS	102
3.2.4.2 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ	102
3.2.4.3 ANÀLISI INSTRUMENTAL	103
3.2.4.4 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA	104
3.2.5 TRACTAMENT DE DADES	106
3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	108
3.3.1 SÒLS AGRÍCOLES	108
3.3.1.1 NIVELLS DE COPs	108
3.3.1.2 ESTUDI DE FACTORS	113
3.3.2 PRODUCTES AGRÍCOLES	122
3.3.2.1 NIVELLS DE COPs	122
3.3.2.2 TRANSFERÈNCIA DE COPs ENTRE EL SÒL I EL PRODUCTE AGRÍCOLA	125
3.4 CONCLUSIONS	132

CAPÍTOL 4: NIVELLS DEL COPs DELS SEDIMENTS FLUVIALS DEL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE

4.1 INTRODUCCIÓ	139
4.1.1 PRESÈNCIA DE COPs EN SEDIMENTS FLUVIALS	139

4.1.2 ANTECEDENTS	140
4.1.3 RECALL BIBLIOGRÀFIC	141
4.1.4 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS	144
4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	145
4.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG	145
4.2.2 ANÀLISI DE COPS EN SEDIMENTS	145
4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	147
4.3.1 DISTRIBUCIÓ GEOGRÀFICA	150
4.3.2 DISTRIBUCIÓ TEMPORAL	152
4.4 CONCLUSIONS	156
CAPÍTOL 5: CARACTERITZACIÓ I ORIGEN DELS RESIDUS DE DDT DE LA CONCA DEL RIU ÈBRE	
5.1 INTRODUCCIÓ	159
5.1.1 EL DDT I LES SEVES APLICACIONS	159
5.1.2 DEGRADACIÓ DEL DDT EN EL MEDI	159
5.1.3 COMPOSICIÓ ENANTIOMÈRICA DE L' O,P'-DDT COM A INDICADOR AMBIENTAL	162
5.1.4 RECALL BIBLIOGRÀFIC	163
5.1.5 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS	166
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	168
5.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG	168
5.2.2 DETERMINACIÓ DELS ISÒMERS DE DDT EN SÒLS	171
5.2.2.1 MATERIALS I REACTIUS	172
5.2.2.2 ANÀLISI EXPERIMENTAL	172
5.2.2.3 ANÀLISI INSTRUMENTAL	174
5.2.2.4 QUALITAT DE LA METODOLGIA ANALÍTICA	177
5.2.3 DETERMINACIÓ DELS ISÒMERS DE DDT EN FORMULACIONS COMERCIALS DE DICOFOL	178
5.2.4 DETERMINACIÓ ENANTIOMÈRICA DE L' O,P'-DDT EN SÒLS	179
5.2.4.1 OPTIMITZACIÓ DELES CONDICIONS DE SEPARACIÓ	182
5.2.4.2 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA	184
5.2.5 TRACTAMENT DE DADES	185
5.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	187
5.3.1 OPTIMITZACIÓ DE L'ANÀLISI INSTRUMENTAL PER A LA DETERMINACIÓ DE DDTs	187
5.3.2 NIVELLS DE DDTs EN MOSTRES DE SÒLS	193
5.3.3 COMPOSICIÓ ENANTIOMÈRICA DE L' O,P'-DDT EN MOSTRES DE SÒLS	201
5.3.4 ORIGEN DEL DDT EN EL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE	207
5.4 CONCLUSIONS	211
CONCLUSIONS	215
BIBLIOGRAFIA	219

RESUM

Els *compostos orgànics persistents* (COPs) són tòxics, persistents, bioacumulables, tenen una gran estabilitat química i capacitat per distribuir-se per tot el planeta, incloses aquelles zones remotes on mai s'han produït ni emprat. La contaminació per aquests compostos en diversos trams del riu Ebre és molt elevada en comparació als nivells descrits a la Península Ibèrica i en sistemes d'aigües continentals del món, principalment a causa de l'activitat de les plantes clor-àlcali de Flix (província de Tarragona) i Monzón (província de Huesca).

Aquesta tesi estudia l'impacte que les plantes clor-àlcali de Flix i Monzón han tingut en el tram baix de la conca del riu Ebre. Primerament avalua la dispersió atmosfèrica dels contaminants emesos a Flix. En segon lloc estudia la mobilitat dels sediments contaminants dipositats a l'embassament de Flix aigües avall del riu i l'impacte en l'activitat agrícola d'aquest tram de riu. Cal recordar que aigües avall de Flix l'aigua del riu s'utilitza per l'agricultura. Finalment caracteritza els residus de DDT del tram baix de la conca del riu Ebre i determina l'origen d'aquest pesticida, actualment prohibit a l'Estat espanyol.

Dispersió atmosfèrica de contaminants emesos per la planta de Flix (Capítol 2)

S'ha avaluat la dispersió atmosfèrica de COPs mitjançant l'anàlisi d'aquests contaminants en vegetació, concretament en fulles d'olivera. La vegetació és una bona indicadora de la contaminació atmosfèrica de COPs pel procés d'absorció a les fulles. Primerament s'ha optimitzat una metodologia analítica adient per a l'anàlisi de COPs en fulles d'olivera. S'ha observat una disminució de les concentracions de COPs amb la distància de la planta clor-àlcali de Flix, confirmant així que l'activitat industrial que s'hi desenvolupa actua com a font de contaminació de COPs. S'ha obtingut un model de distribució per a cada contaminant que ha permès determinar un radi d'influència per a cadascun. La dispersió de cada contaminant va estretament lligada a les seves propietats físico-químiques. Les concentracions mesurades tenen valors intermedis quan es comparen amb altres llocs contaminats descrits a la literatura científica.

Impacte de la planta de Flix en l'activitat agrícola del tram baix de la conca del riu Ebre (Capítol 3)

S'ha estudiat el contingut de COPs en 85 finques agrícoles regades amb aigua del riu Ebre des de Flix fins a la desembocadura. Posteriorment s'ha avaluat la transferència de COPs d'aquests sòls a la part comestible dels productes agrícoles que s'hi cultiven. S'han observat nivells de COPs en els sòls agrícoles molt variables però en general les concentracions són baixes en la majoria de sòls. En general els nivells de COPs augmenten des de Flix a la desembocadura del riu. Existeixen diferències en els nivells

de COPs quan es compara el tipus de reg, la posició entre les diferents terrasses fluvials i la posició respecte l'embassament de Flix. Els sòls amb nivells més alts són aquells que estan situats a prop del llit de riu o bé aquells que es reguen amb quantitats molt elevades d'aigua.

A la part comestible dels productes agrícoles també s'han observat valors variables però en general baixos. Existeixen grans diferències entre els diferents productes estudiats (hortalisses, olives, fruita dolça, etc.). La presència de COPs a la part comestible dels productes agrícoles no està directament lligada a la presència de COPs en el sòl a on s'han cultivat. Els nivells de COPs dels productes agrícoles provenen de la incorporació directa de la part aèria de la planta.

Mobilització dels contaminants de l'embassament de Flix aigües avall del riu Ebre (Capítol 4)

S'han analitzat mostres de sediments fluvials del mateix embassament de Flix, del meandre de l'Ebre a Flix i d'aigües avall fins al Delta de l'Ebre. Els resultats obtinguts s'han comparat amb dades de campanyes anteriors realitzades durant els anys 2000 i 2001. S'han observat concentracions molt altes de tots els COPs estudiats excepte els HCHs als sediments de l'entorn de Flix i en cap cas s'observa una disminució de les concentracions respecte les campanyes anteriors. Existeix mobilització i transport dels sediments contaminats de Flix aigües avall d'aquest punt ja que els nivells de COPs són considerablement alts i s'han mantingut constants durant aquest període de temps.

Origen dels residus de DDT de la conca del riu Ebre (Capítol 5)

El DDT és un producte sintètic amb propietats insecticides. El seu ús i producció està restringit des de la dècada dels 70, encara que la prohibició total a l'Estat espanyol no va tenir lloc fins l'any 1994. Tanmateix, actualment encara es detecten quantitats importants de DDT i els seus productes de degradació, DDE i DDD, en sòls, aire, aigua, etc. S'han analitzat els nivells dels isòmers de DDT en mostres de sòls i sediments del tram baix de la conca del riu Ebre per tal de fer una caracterització d'aquests residus. A més s'ha determinat la composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT d'aquests sòls per conèixer el seu estat de degradació. S'han identificat almenys dues fonts de contaminació per DDTs relacionades amb l'activitat industrial de Flix i Monzón. A més a més s'han identificat àrees amb aportacions recents de DDT, algunes d'elles relacionades amb l'ús de l'acaricida dicofol.

ABSTRACT

Persistent Organic Pollutants (POPs) are compounds which have shown to be toxic, persistent, bioaccumulable in animals and humans and with capacity of worldwide atmospheric transport, reaching remote areas where they have never been produced or used. In some specific areas such as the Ebre river basin, contamination by POPs is very high, mainly due to the industrial activity from two chlorine-alkali plants situated in Flix (Tarragona Province, Catalonia) and Monzón (Huesca Province, Aragón).

The present PhD thesis is devoted to assess the impact that this chlorine-alkali plants has had in the lower course of the Ebre river basin. Firstly it evaluates the atmospheric emissions to the environment from the chlorine-alkali factory in Flix. Secondly it studies the mobilization downstream of the polluted sediments placed in Flix water reservoir and the impact of these industrial discharges in the agricultural soils irrigated with water collected downstream. It must be remembered that agriculture encompasses one of the main uses of river water in the Ebre river basin. Finally, the thesis is addressed to characterize the DDT residues in sediments and soils of the lower course of the Ebre river basin and to determine the origin of this pesticide that is currently banned in Spain.

Atmospheric dispersion of POPs from the chloro-alkali plant in Flix (Chapter 2)

The atmospheric emissions have been investigated by analysis of POPs in olive tree leaves (*Olea europaea*). Vegetation is a good indicator of atmospheric contamination because of the exchange between leaf surfaces and air which allows POPs intake. In order to perform this study, an analytical method for the determination of POPs in olive tree leaves has been previously optimized. The results showed that the current activity of the factory or the dumped materials still remaining in the water reservoir were POP contamination sources. The spatial dispersion of POPs has been modeled by a negative exponential equation obtaining a model of distribution for each of these compounds. The area under the influence of the factory releases has been calculated for every pollutant. The dispersion model has been correlated with physical and chemical properties of the compounds. The observed levels take intermediate values when they are compared to other polluted areas worldwide.

Impact of the chlorine-alkali plant in the agricultural activity developed in the lower Ebre river basin (Chapter 3)

Agricultural soil samples have been collected at eighty-five sites. These are irrigated with water collected downstream the effluents of the chlorine-alkali plant. POP uptake from the agricultural soil to the edible part of the agricultural species cultivated on them has been evaluated.

Levels found in agricultural soils were highly variable but the concentrations were generally low in most of the soils. The POP content increased from Flix to the mouth of the river and differed depending on their irrigation system and location within the river terrace. High POP levels were associated to soils situated close to the riverbed or soils irrigated with high amounts of water. Likewise, the concentrations found in the cultures were variable and low. Differences between product type (vegetable, citrus, olives, grapes, etc.) were observed. No significant correlation was found between POP concentrations in soil and cultured products, indicating that POP uptake in fruits occurs preferably from air than soils.

Downstream mobilization of the polluted sediments from Flix water reservoir (Chapter 4)

Sediment samples from the Flix water reservoir and others downstream in the Ebre delta were collected. The observed levels were compared to those recorded in other sampling campaigns (2000 and 2001). High concentrations of POPs were observed in sediments from Flix and no decrease was found with respect to the previous campaigns. Furthermore it exists mobilization because levels of sediments collected downstream are significantly high and have been kept constant during this period.

Origin of DDT residues in Ebre river basin (Chapter 5)

DDT is a synthetic product with insecticide properties. Its use and production is banned in Spain since 1994. However, considerable DDT levels and their degradation products, DDE and DDD, were still observed in soils, air, water, etc. DDT isomers were analyzed in soils and sediments from the Ebre river basin for the characterization of these residues. Moreover the enantiomeric fraction of *o,p'*-DDT was determined for better assessment of possible DDT microbial degradation. Two DDT sources were identified. These were related to the industrial activity of Monzón and Flix. Areas with recent DDT inputs were found, the DDT found in some of these is related to the use of the acaricide, dicofol.

ACRÒNIMS

ACA	Agència Catalana de l'aigua
BCF	factor de bioconcentració
C	carboni
CE	electroforesi capil·lar
CHE	Confederació Hidrogràfica de l'Ebre
COPs	compostos orgànics persistents
CV	coeficient de variació
DCM	diclorometà
DDD	diclorodifenildicloroetà
DDE	diclorodifenildicloroetilè
DDT	diclorodifeniltricloroetà
DDX	es refereix a la totalitat de DDD + DDE + DDT
DMAH	Departament de Medi Ambient i Habitatge
EC	Comunitat Europea
ECD	detector de captura d'electrons
EF	fracció enantiomèrica
EPA	Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units
<i>f</i>	fugacitat
FID	detector de ionització de flama
FPD	detector fotomètric de flama
GC	cromatografia de gasos
GPS	sistema de posicionament global
H	constant de la llei de Henry
HCB	hexaclorobenzè
HCHs	hexaclorociclohexans
Hg	mercuri
IARC	Agència Internacional de Recerca del Càncer
ICP-MS	espectròmetre de masses de plasma acoblat inductivament
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemists
$\log k_{OA}$	coeficient de partició octanol-aire
$\log k_{OW}$	coeficient de partició octanol-aigua
$\log k_p$	coeficient de partició gas-partícula
LC	cromatografia líquida
LMR	límit màxim de residus
LOD	límit de detecció

LOQ	límit de quantificació
MS	espectròmetre de masses
MW	pes molecular
NICI	m ode de ionització química negativa
<i>nc</i>	no calculat
<i>nd</i>	no detectat
<i>nq</i>	no quantificat
NORM	natural occurring radioactivity
NPD	detector de nitrogen i fòsfor
om	matèria orgànica
OCE	octacloroestirè
PCA	anàlisi de components principals
PCBs	policlorobifenils
PeCB	pentaclorobenzè
PAH	hidrocarburs aromàtics policíclics
PC	components principals
PCDDs	policlorodibenzodioxines
PCDFs	policlorodibenzofurans
PCEs	policloroestirens
PCNs	policloronaftalens
P_L	pressió de vapor
POPs	compostos orgànics persistents
PTV	injector de vaporització a temperatura programada
PVC	policlorur de vinil
RD	reial decret
RT	temps de retenció
RSD	coeficient de variació
SIM	mode selectiu de ions
SFC	cromatografia de fluids supercrítics
S/N	relació senyal /soroll
S_w	solubilitat en aigua
TCD	detector de conductivitat tèrmica
TOC	carboni orgànic total
UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
UNEP	Programa de Medi Ambient de les Nacions Unides
UTM	Universal Transverse Marcator
WHO	Organització Mundial de la Salut
ZEPA	zones d'especial protecció per a les aus

CAPÍTOL 1

INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1.1 ELS COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS (COPs)

Els *compostos orgànics persistents* (COPs o POPs^a) comprenen un grup de compostos químics amb diferents estructures i funcions que es caracteritzen per una gran estabilitat química i capacitat per distribuir-se per tot el planeta. Entre aquestes substàncies trobem els plaguicides organoclorats, els policlorobifenils (PCBs), l'hexaclorobenzè (HCB), les dioxines i els dibenzofurans (PCDDs i PCDFs, respectivament) com a grups més importants i coneguts. Els plaguicides organoclorats poden tenir estructures diverses i es classifiquen en diverses categories segons el seu ús: herbicides, defolians, fungicides, acaricides o insecticides. Entre ells destaquen la família associada al DDT (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, etc.), els hexaclorociclohexans (HCHs), l'hexaclorobenzè (HCB), els derivats ciclodienis (dieldrín, aldrín, endrín, heptaclor...) i el grup del pentaciclodèca (mirex). D'altra banda, els PCBs són compostos organoclorats d'origen i ús industrial, però molt semblants en estructura química i en comportament ambiental als plaguicides clorats.

Aquests compostos organoclorats comparteixen quatre propietats importants que determinen la seva distribució entre els diferents compartiments ambientals. Aquestes propietats són:

- *Estabilitat química* en el medi ambient, que els fa resistents a la degradació fotolítica, química i biològica i comporta que persisteixin gairebé inalterats en el medi durant llargs períodes de temps
- Tendència a *bioconcentrar-se* i a *biomagnificar-se* a través de les cadenes tròfiques, gràcies al seu caràcter hidròfob, que es manifesta per l'elevat coeficient de partició octanol-aigua ($\log K_{ow}$) (Taula 1.1)
- Capacitat per a ésser dispersats atmosfèricament molt lluny de l'àrea de la seva aplicació degut a la seva *volatilitat mitjana*; són compostos semi-volàtils
- Són *tòxics* ja que en exposicions agudes i/o cròniques poden provocar alteracions del desenvolupament, reproducció, immunològiques, neurològiques i també són inductors del càncer.

^a Persistent Organic Pollutants

Taula 1.1. Propietats físico-químiques dels compostos organoclorats estudiats (298K)

Compost	MW	P _L	log K _{ow}	H	log K _{oa}	S _w	log K _p
PeCB	250.3	9.6 x 10 ⁻¹ (e)	5.00 (e)	85 (e)	6.28 (l)	8.19 x 10 ⁻³ (f)	
HCB	284.8	2.4 x 10 ⁻¹ (e)	6.00 (c) 5.50 (e)	7.12 (d) 131 (e)	8.54 (c) 7.38 (k)	7.15 x 10 ⁻⁴ (f)	-4.43 (c)
α-HCH	290.9	2.2 x 10 ⁻¹ (b)	3.81 (c)	0.87 (d)	7.26 (c) 7.61 (k)	1.15 x 10 ⁻¹ (e)	-4.47 (c)
γ-HCH	290.9	6.3 x 10 ⁻² (b)	3.80 (c) 3.70 (e)	0.13 (d) 2.3 x 10 ⁻³ (k)	8.08 (c) 7.85 (k)	1.84 x 10 ⁻¹ (e)	-4.01 (c)
PCB 28	257.5	1.96 x 10 ⁻² (a)	5.71 (g)	27 (e)		9.28 x 10 ⁻⁴ (f)	
PCB 52	292.0	9.06 x 10 ⁻³ (a)	6.10 (e) 5.79 (g)	47.59 (e)	7.82 (c) 8.22 (h)	3.25 x 10 ⁻⁴ (f)	-3.80 (c)
PCB 101	326.4	1.84 x 10 ⁻³ (a)	6.40 (e)	35.48 (e)	8.24 (c)	1.40 x 10 ⁻⁴ (f)	-3.39 (c)
PCB 118	326.4	6.34 x 10 ⁻⁴ (a)	6.57 (g)		9.82 (i)		
PCB 153	360.9	3.57 x 10 ⁻⁴ (a)	6.90 (e) 6.80 (g)	18.24 (e)	9.03 (c) 9.55 (h,i)	1.37 x 10 ⁻⁵ (f)	-2.84 (c)
PCB 138	360.9	2.68 x 10 ⁻⁴ (a)	6.70 (e)	10.84 (e)	9.06 (c)		-2.78 (c)
PCB 180	395.3	6.63 x 10 ⁻⁵ (a)	7.21 (g)		10.20 (h,i)		
p,p'-DDD	320.1	9.5 x 10 ⁻⁴ (b)	6.22 (c) 5.50 (e)	0.64 (d)	9.81 (c) 10.1 (k)		-2.98 (c)
p,p'-DDE	318.1	3.2 x 10 ⁻³ (b)	6.96 (c) 5.70 (j)	7.95 (d)	9.45 (c) 9.67 (k)	5.40 x 10 ⁻⁴ (e)	-3.28 (c)
p,p'-DDT	354.5	5.0 x 10 ⁻⁴ (b)	6.91 (c) 6.19 (e)	2.36 (d)	9.93 (c) 9.82 (k)	2.39 x 10 ⁻⁴ (e)	-2.70 (c)
PCN 36	266	2.39 x 10 ⁻² (m)					
PCN 52	300.5	7.98 x 10 ⁻³ (m)	6.87 (m)		8.73 (m)	24.3 (m)	
PCN 66	334.9	1.57 x 10 ⁻³ (m)			9.7 (m)		
PCN 73	369.5	2.78 x 10 ⁻⁴ (m)					
PCN 75	404	6.84 x 10 ⁻⁵ (m)	6.42 (m)			0.20 (m)	

MW: pes molecular (g/mol); P_L: pressió de vapor (Pa); log K_{ow}: coeficient de partició octanol-aigua; H: constant de Henry (Pa m³ mol⁻¹); log K_{oa}: coeficient de partició octanol-aire; S_w: solubilitat en aigua (mol/m³); log K_p: coeficient de partició gas-partícula

(a) (Falconer i Bidleman 1994); (b)(Hinckley et al. 1990);(c) (Finizio et al. 1997);(d) (Suntio et al. 1988); (e) (Mackay et al. 1992); (f) (Shiu i Ma 2000); (g) (Makino 1998); (h) (Komp i McLachlan 1997); (i) (Harner i Bidleman 1996); (j) (Paasivirta et al. 1999); (k) (Shoeib i Harner 2002); (l) (Harner i Mackay 1995); (m) LANCASTER ENVIRONMENT CENTRE (2008) <www.lec.lancs.ac.uk>

Tot i les seves propietats químiques semblants degudes a la presència d'un nombre important de substituents halògens, les diferents estructures químiques que tenen fan que les seves propietats físico-químiques també tinguin diferències apreciables. Conèixer les propietats específiques de cadascun d'aquests compostos és important per predir el seu comportament i la seva distribució entre els diferents compartiments ambientals: aire, aigua, sòl, vegetació, etc. (Taula 1.1).

Aquestes característiques fan que la majoria formin part de les llistes de contaminants orgànics persistents i de contaminants prioritaris, publicades per organismes de destacada importància com el Programa de Medi Ambient de les Nacions Unides (UNEP)^a, la Comunitat Europea (EC)^b i l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (EPA)^c. L'any 2001, amb la finalitat de restringir l'ús i emissió d'aquests contaminants, es realitzà la Convenció d'Estocolm sobre Contaminants Orgànics Persistents (**SECRETARIAT OF STOCKHOLM CONVENTION, 2008**). Aquesta entrà en vigor l'any 2004 i inicialment es regularen dotze COPs que representen un risc prioritari per la salut humana i pel medi ambient: aldrín, clordà, dieldrina, endrina, heptaclor, HCB, mirex, toxafè, PCBs, DDTs, dioxines i furans. El protocol estableix que cadascun dels països participants prohibirà i/o adoptarà les mesures necessàries per eliminar la producció, l'ús, i la importació/exportació dels COPs de producció intencional. El DDT és una excepció i es pot emprar com a plaguicida en la lluita contra vectors de determinades malalties (malària) i com a producte intermediari en la fabricació del plaguicida dicofol. Respecte als contaminants produïts de forma no intencionada (dioxines, furans, HCB), s'estableixen mesures per reduir les emissions totals amb l'objectiu d'aconseguir una disminució progressiva i, quan sigui viable, eliminar-los definitivament.

En aquesta tesi s'estudien una selecció de COPs i en els següents apartats es descriuen algunes de les característiques específiques de cada grup dels COPs d'estudi.

1.1.1 PENTACLOROBENZÈ (PECB) I HEXACLOROBENZÈ (HCB)

El PeCB i HCB són compostos organoclorats formats per 5 i 6 àtoms de clor respectivament, que substitueixen els hidrogens d'un benzè (Figura 1.1). Ambdós són subproductes de la fabricació de dissolvents organoclorats. L'HCB, a més a més, és un compost molt conegut per la seva aplicació com a preservant de la fusta i fungicida per a llavors en el passat. Aquest últim ús provocà una gran intoxicació en el Kurdistan turc entre el 1955-59 quan sorgí un brot de porfíria que va afectar aproximadament a 3.000 persones que havien ingerit llavors de blat tractades amb HCB. Va ésser la intoxicació aguda més

^a United Nations Environment Protection (UNEP) en terminologia anglesa

^b European Commission (EC) en terminologia anglesa

^c Environmental Protection Agency (EPA) en terminologia anglesa

important de la història per algun producte organoclorat. Els individus afectats van mostrar un metabolisme anormal de la porfirina fins i tot durant els 20 anys posteriors a l'episodi. Com a conseqüència es defineix la *porfíria túrcica* com una variant de la porfíria cutània tarda, que és una malaltia del fetge i es caracteritza per una baixa capacitat de metabolització de les porfirines.

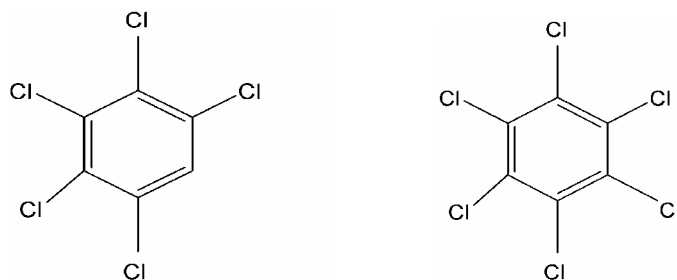


Figura 1.1. Estructures del PeCB i el HCB

L'HCB és un dels dotze compostos prohibits o severament restringits per la Convenció d'Estocolm^a. Aquest compost té una capacitat inhibidora de la fotosíntesi en algues, efectes depressors en la fertilitat i teratogènics en animals experimentals. Recentment, s'ha relacionat amb càncer de tiroïdes i teixit conjuntiu (Grimalt et al. 1994). La IARC^b classifica l'HCB com un compost possiblement cancerígen per als humans (grup 2B).

Malgrat la prohibició del seu ús, l'HCB encara s'emet al medi ambient, juntament amb el PeCB, com a conseqüència de la fabricació de diversos compostos organoclorats com els clorobenzens, tetraclorur de carboni, tricloroetilè, tetracloroetilè, policlorur de vinil (PVC) i pentaclorofenol. S'ha estimat que durant la dècada dels 90 les emissions d'HCB van ser d'uns 23.000 kg·any⁻¹, en un marge comprès entre els 12.000 kg·any⁻¹ i 92.000 kg·any⁻¹ (Bailey 2001).

La principal via d'exposició a l'HCB de les poblacions no exposades directament són els aliments contaminats, especialment els que tenen un contingut lipídic més alt. S'ha calculat que la població catalana en consumeix diàriament entre 0.0019–0.0064 µg·Kg⁻¹·dia⁻¹ (Falcó et al. 2004). Aquests valors són considerablement més baixos que els recomanats per la World Health Organization (WHO).

L'HCB es pot degradar per reaccions fotoquímiques i aneròbiament mitjançant descloracions reductives (Chen et al. 2000). Malgrat això, les degradacions a l'aire, l'aigua o sediments són molt lentes i no constitueixen processos eficients d'eliminació de manera que l'HCB pot persistir en el medi ambient durant períodes llargs (temps de vida mitjana al

^a Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, <<http://www.pops.int>>

^b International Agency for Research on Cancer (IARC)

voltant dels dos anys a l'aire i entre tres i més de vint eb els sediments). D'altra banda, l'HCB té una elevada volatilitat, que facilita el seu transport a llarga distància i el seu reciclatge ambiental (deposició, remobilització des de diferents compartiments ambientals i redeposició) (Barber et al. 2005).

1.1.2 HEXACLOROCICLOHEXANS (HCHs)

El nom químic dels HCHs és 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexà amb la fórmula empírica de $C_6H_6Cl_6$. Aquest compost té 8 estereoisòmers, que es diferencien en la posició axial o equatorial de la substitució del clor en l'anell hexànic i es denominen amb diferents lletres gregues. De totes maneres només els isòmers α , β , γ i δ són químicament estables (Figura 1.2).

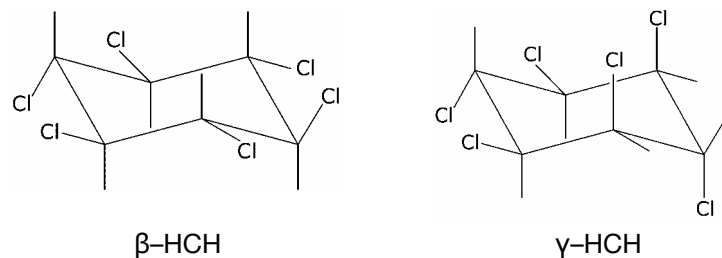


Figura 1.2. Estructura d'alguns isòmers dels HCHs

L'HCH és produït comercialment per la cloració fotoquímica del benzè. El producte tècnic conté bàsicament 4 isòmers del HCH: α (60-70%), β (5-12%), γ (10-15%) i δ (6-10%). L'isòmer γ és el que té les propietats insecticides més importants. La mescla fortament enriquida en l'isòmer γ es comercialitza com a insecticida vaporitzable amb el nom de lindà (Walker et al. 1999). L'HCH va ser sintetitzat per primera vegada el 1825 per Michael Faraday, i es va utilitzar com a gas tòxic durant la Guerra Mundial, però no va ser fins al 1942 que es va començar a utilitzar com a insecticida. Actualment el producte tècnic ha quedat restringit en molts països però l'ús del lindà segueix vigent a Nord Amèrica i Europa, encara que les Nacions Unides (1999) n'ha restringit les seves aplicacions al 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.

Segons les condicions ambientals aquests compostos reaccionen fàcilment amb els radicals hidroxil produïts fotoquímicament i poden donar lloc a altres isòmers. Per exemple, el γ -HCH es descomposa en els sòls a γ -pentaclorociclohexà i també es reconverteix a α -HCH (Clath i Spencer 1972). Això explica els valors de la relació α/γ més alts dels esperats que es troben en latituds altes i en sòls on s'ha utilitzat el lindà (Walter et al. 1999). Els HCHs es

difonen àmpliament en el medi degut a la seva volatilitat alta. Tots els isòmers mostren una solubilitat alta en aigua i una pressió de vapor moderada en comparació amb altres pesticides organoclorats (Mackay et al. 1992), de manera que tendeixen a trobar-se en la fase gasosa de l'atmosfera o dissolts en l'aigua, i més rarament associats a partícules. Aquesta propietat i el fet que presenten vides mitjanes relativament llargues fan que aquests compostos es transportin atmosfèricament a distàncies llargues.

El γ -HCH té una solubilitat en aigua relativament alta i, per tant, és excretat ràpidament pels animals. De tota manera tots els congèneres d'HCHs tenen efectes tòxics en els mamífers. 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). La seva exposició crònica s'ha correlacionat amb efectes adversos en humans com la immunosupressió i problemes neurològics severes. L' α -HCH és l'isòmer que presenta major activitat cancerígena. L'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (US-EPA) l'ha classificat, conjuntament amb la mescla tècnica, dins del grup 2B, com a possible agent cancerígen en humans. El β -HCH té tendència a bioacumular-se i alguns estudis indiquen que pot actuar com a estrògen (Walter et al. 1999).

1.1.3 DDT I ELS SEUS METABOLITS

L'insecticida DDT (diclorodifeniltricloroetà) (Figura 1.3) 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 *p,p'*-DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis-(*p*-clorofenol)età o més abreviadament diclorodifenil tricloroetà) (C₁₄H₉Cl₅), que és també el compost predominant del producte tècnic, com ho senyala la Taula 1.2.

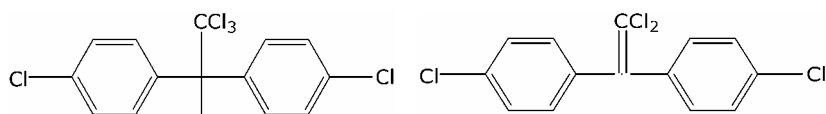


Figura 1.3. Estructura dels plaguicides *p,p'*-DDT i *p,p'*-DDE

Taula 1.2. Percentatge relatiu de cada compost en el producte comercial DDT (Niesink et al. 1996)

<i>p,p'</i> -DDT	77.1%
<i>o,p'</i> -DDT	14.9%
<i>p,p'</i> -DDD	0.3%
<i>o,p'</i> -DDD	0.1%
<i>p,p'</i> -DDE	4.0%
<i>o,p'</i> -DDE	0.1%
Altres productes	3.5%

El DDT va ser sintetitzat per primera vegada per Othmar Zeidler (1874) i 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). Va ser un compost molt emprat durant la Segona Guerra Mundial per al control d'insectes propagadors de malalties tals com la malària, el tifus o la febre groga. A partir d'aquí el DDT es continuà utilitzant en l'agricultura 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 s'utilitzà en la ramaderia i 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 arreu del món fins a mitjans dels anys seixanta. 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 altres antibiòtics.

A l'inici de la dècada dels anys 70 aparegueren les primeres regulacions del seu ús imposades per Nord Amèrica i Europa i més tard la seva prohibició (1980), degut a la persistència dels residus de DDT, la capacitat de bioacumulació, l'evidència mutàgena del *p,p'*-DDT, els efectes inhibidors de la reproducció de les aus i la resistència que començaven a mostrar alguns insectes després de certes aplicacions. Actualment les Nacions Unides n'ha restringit el seu ús a problemes de salut pública per a prevenir malalties com la malària i com a producte intermedi en la síntesi del dicofol (aquest últim és un acaricida d'ús actual en alguns països amb una fórmula química molt semblant al *p,p'*-DDT) (EEC 1979). El DDT a Espanya es va utilitzar àmpliament des de mitjans dels anys 50 fins a la meitat dels 70, quan se'n va restringir el seu ús. La prohibició total es va fer el 1994 (Espanya 1994).

El DDT i els seus metabolits són fàcilment assimilables pels organismes, gràcies a la seva alta solubilitat en lípids i la seva baixa solubilitat en aigua, que els permet quedar retinguts en el teixit adipós de forma molt estable. Els estudis sobre el metabolisme d'aquest producte dins l'organisme ha permès observar que la major part del *p,p'*-DDT absorbit és metabolitzat lentament a *p,p'*-DDE, que és la forma principal en què s'emmagatzema (Lund 1998). La part restant del producte es transforma a *p,p'*-DDD, que a continuació es metabolitza lentament a *p,p'*-DDA, producte soluble d'excreció del DDT per l'orina (Heberer i Dunnbier 1999). Aquest procés metabòlic dóna lloc a que el producte majoritari emmagatzemat en els teixits i òrgans sigui el *p,p'*-DDE.

La gran estabilitat del DDT i els seus derivats ha permès a aquests productes romandre intactes en els sòls i en els sediments, tot convertint-se així en una font d'exposició a llarg termini. En els sòls el *p,p'*-DDT sofreix una degradació microbiològica a *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD per via aeròbia i anaeròbia respectivament. Aquests productes de degradació són més estables en el medi que el seu compost parental però també són tòxics (Guenzi i Beard 1967;

WHO/IPCS 1979). La relació de transformació del DDT a DDE i DDD en els sòls depèn de varis factors: el tipus de sòl, la humitat, la temperatura, el contingut de carboni orgànic, etc. Així, les relacions entre el DDT i els seus productes de degradació aporten informació sobre l'antiguitat de les aportacions de DDT (ex. quocients DDT/DDE i DDT/DDD).

La presència de DDT influeix en l'èxit reproductiu d'algunes aus, tot provocant toxicitat embrionària o efectes sobre la closca dels ous (Newton i Bogan 1974). En humans, l'exposició a p,p' -DDE i p,p' -DDT s'ha relacionat amb la mutació d'un oncogen en malalts de càncer de pàncrees (Porta et al. 2008). L'exposició als compostos de DDT conjuntament amb altres COPs durant l'embaràs i la infància influeix en el desenvolupament del tiroides (Álvarez-Pedrerol et al. 2008). També s'ha observat una disminució del desenvolupament cognitiu dels infants com a conseqüència d'una major exposició intrauterina del DDT (Ribas-Fitó et al. 2006). En infants s'ha observat que la principal via d'entrada d'aquest compost és la llet materna (Carrizo et al. 2006).

1.1.4 POLICLOROBIFENILS (PCBs)

Són derivats del bifenil per substitució parcial o total dels seus àtoms d'hidrogen per àtoms de clor. El grup dels PCBs inclou 209 congèneres, que tenen com a fórmula general $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, on n varia entre 1 i 10 (Figura 1.4). Per tant, els diferents congèneres es diferencien en el seu grau de cloració i en la posició d'aquests substituents. Per a la denominació dels diferents congèneres, la IUPAC^a ha adoptat el sistema de numeració sistemàtica dels congèneres proposat per Ballschmiter i Zell (1980) (Taula 1.3).

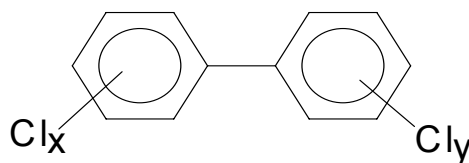


Figura 1.4. Estructura genèrica dels PCBs

^a International Union of Pure and Applied Chemists

Taula 1.3. Exemples de nomenclatura i posició dels clors en els congèneres estudiats de PCB

Nomenclatura de BZ (1980)	Posició dels clors dins de la molècula
28	2,4,4'
52	2,2',5,5'
101	2,2',4,5,5'
118	2,3',4,4',5
138	2,2',3,4,4',5
153	2,2',4,4',5,5'
180	2,2',3,4,4',5,5'

Els PCBs són compostos sintètics. No es coneix que es produeixin de forma natural. Els primers estudis de la seva presència en organismes daten de finals dels anys 60 (Jensen et al. 1969). Els PCBs es sintetitzaren per primera vegada el 1881 per Schmidt i Schultz i es començaren a comercialitzar el 1929, bàsicament com a mescles complexes d'aquests congèneres i, a vegades, juntament amb altres compostos policlorats. Aquestes mescles reberen noms diferents com Aroclor[®], Clophen[®], Pyralene[®], Kanechlor[®], etc., segons els diferents fabricants. Aquestes mescles s'utilitzaven àmpliament en diverses aplicacions com a fluids dielèctrics en transformadors, fluids de transferència de calor, fluids hidràulics, olis lubricants i com a additius en pintures, paper de còpia, paper de carbó, adhesius i plàstics.

La posició dels àtoms de clor dins de la molècula i el seu nombre és important a l'hora de determinar la toxicitat de cada congènere dels PCBs. Així, per exemple, en els PCBs poc o gens clorats en posició orto-, ambdós anells poden rotar lliurement i la molècula adquireix una estructura plana, similar a la de les dioxines i furans, que presenta major toxicitat. Aquests congèneres es denominen planars o coplanars (ex. PCBs IUPAC 77, 126 i 169).

Les propietats físico-químiques dels 209 congèneres possibles dels PCBs varien en funció del seu grau de cloració i de la posició d'aquests clors dins l'anell bifenílic. En general, la solubilitat a l'aigua i la pressió de vapor disminueixen amb l'augment del grau de cloració de la molècula. En augmentar el nombre de clors també s'eleva la liposolubilitat (augment del K_{ow}), la persistència i la capacitat de bioconcentració/biomagnificació dels congèneres.

Els primers estudis alarmants de la presència de PCBs en organismes daten de finals dels anys 60 (Jensen et al. 1969) i en pocs anys es relacionaren amb efectes adversos. Els PCBs s'han detectat arreu del planeta, des de les regions polars fins a les altes muntanyes. Diferents estudis de toxicitat dels PCBs han fet palès efectes de toxicitat aguda per exposició a dosis altes, tot donant lloc a lesions dèrmiques, oculars, desordres respiratoris, immunològics, etc. També s'han posat de manifest efectes tòxics deguts a exposició

crònica a llarg termini (Erickson 1997) caracteritzada per una pèrdua de pes, atròfia tímica, desordre de la resposta immunitària, hepatotoxicitat, porfíria, cloracné, carcinogènesi, teratogènesi i desordres reproductius (Safe 1994). La IARC^a classifica els PCBs dins del grup 2A, probables carcinògens per als humans.

Les preocupacions ambientals i de salut pública van provocar la regulació legislativa d'aquests compostos els anys setanta als Estats Units, el Japó i el Regne Unit, mentre que continuà fins als anys vuitanta en alguns països europeus (Alemanya, França, Espanya i Itàlia) (Voogt et al. 1990; Erickson 1997). Malgrat tot els PCBs continuen incorporant-se al medi ambient a través d'accidents, difusió de fluids industrials, etc. La seva presència en els diferents compartiments ambientals es deu doncs a la revolització i la persistència d'aquests compostos.

1.1.5 POLICLORONAFTALENS (PCNs)

Aquests compostos poden tenir de 1 a 8 àtoms de clor per molècula de naftalè i poden tenir fins a 75 congèneres (Figura 1.5). S'utilitzaren per les mateixes funcions que els PCBs (fluïds dielèctrics, retardants de flama, en la indústria de l'automòbil, producció de pintures i tins), però la seva producció mai va ser superior a la dels PCBs. De totes maneres també són subproductes en processos de combustió (incineració de residus) i altres processos en els que s'utilitza el clor (potabilització d'aigües, indústria clor-àlcali) (Ofstad et al. 1978), per aquest motiu es troben dispersats en el medi ambient de la mateixa manera que ho estan els PCBs. Es comercialitzaren mesclades de PCNs amb diferents continguts de clor sota noms comercials diferents: Halowaxes (Koppers, USA), Nibren waxes (Bayer, Germany), Clonacire waxes (Prodelec, France), etc.

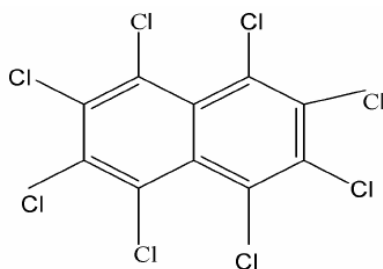


Figura 1.5. Estructura del octacloronaftalè

Tots els congèners tenen estructura planar i són de configuració anàloga a les de les policlorodibenzodioxines. Per aquest motiu tenen efectes tòxics similars a les PCDDs/PCDFs i als PCBs coplanars, que inclouen cloracné, efectes cancerígens, efectes nocius al fetge i són tòxics. Els PCNs estudiats en aquesta tesi es presenten a la Taula 1.4.

^a International Agency for Research on Cancer (IARC)

S'han trobat nivells de PCNs en aire, sòls (Meijer et al. 2001; Krauss i Wilcke 2003; Schuhmacher et al. 2004), en sediments marins i de rius (Jarnberg et al. 1993; Falandysz et al. 1996), teixits i sang animal i teixit adipós i llet materna en humans (Williams et al. 1993) i vegetació (Wyrzykowska et al. 2007). S'han observat nivells molt alts de PCNs en sediments i peixos propers a plantes clor-àlcali (Kannan et al. 1998) i refineries de magnesi.

Taula 1.4. Exemples de nomenclatura i posició dels clors en els congèneres estudiats de PCNs

Nomenclatura	Posició dels clors dins de la molècula
PCN - 36	1,2,5,6
PCN - 52	1,2,3,5,7
PCN - 66	1,2,3,4,6,7
PCN - 73	1,2,3,4,5,6,7
PCN - 75	1,2,3,4,5,6,7,8

1.1.6 POLICLOROESTIRENS (PCEs)

Aquests compostos poden tenir entre 1 i 8 àtoms de clor. Mai s'han fabricat amb finalitats industrials sinó que són co-productes de processos que combinen carbó i clor a temperatures elevades. Alguns d'aquests processos es produeixen en plantes clor-àlcali amb ànodes de grafit, producció de magnesi amb elèctrodes de grafit, destrucció de polivinil clorats a alta temperatura, el blanquejat de la polpa en la producció de paper, producció de dissolvents clorats, etc.

A diferència de tots els altres COPs descrits en aquest capítol, els efectes de l'exposició crònica als PCEs no ha estat tan ben estudiat pel fet que els PCEs mai han estat productes comercials. Malgrat tot hi ha algun treball en que s'estudia la toxicitat, la mutagenicitat i bioacumulació en organismes aquàtics dels PCEs (Tarkpea et al. 1985; Lee et al. 2008). S'han observat efectes negatius de l'OCE en el desenvolupament de les larves dels insectes de l'espècie *C. Riparius*, com també efectes estrogènics i en la correcta reproducció d'aquesta espècie aquàtica (Lee et al. 2008). Els hepta i octacloroestirens tenen un potencial de bioacumulació molt alt.

El fet que els PCEs no siguin compostos sintetitzats per a cap finalitat pràctica ha fet que la seva determinació i anàlisi en mostres ambientals hagi estat molt ocasional i a vegades no intencionada. La primera vegada que es van determinar nivells de PCEs va ésser en cossos de corb marí mort (Ten Noever de Brauw i Koeman 1973), i més endavant s'ha determinat en sediments (Kaminsky i Hites 1984), biota i sang humana (Chu et al. 2003). S'ha observat que aquests compostos s'acumulen en humans que treballen habitualment en processos en què es troben policloroestirens com a subproductes (Selden et al. 1997). També s'han trobat en

sang i llet materna de persones no exposades laboralment però que menjaren peixos contaminats amb aquests compostos (Lommel et al. 1992). En algun estudi es correlaciona positivament la presència de l'octacloroestirè amb l'hexaclorobenzè, tot indicant que tenen un mateix origen (ambdós són sub-productes en la síntesi de dissolvents organoclorats) (Chu et al. 2003).

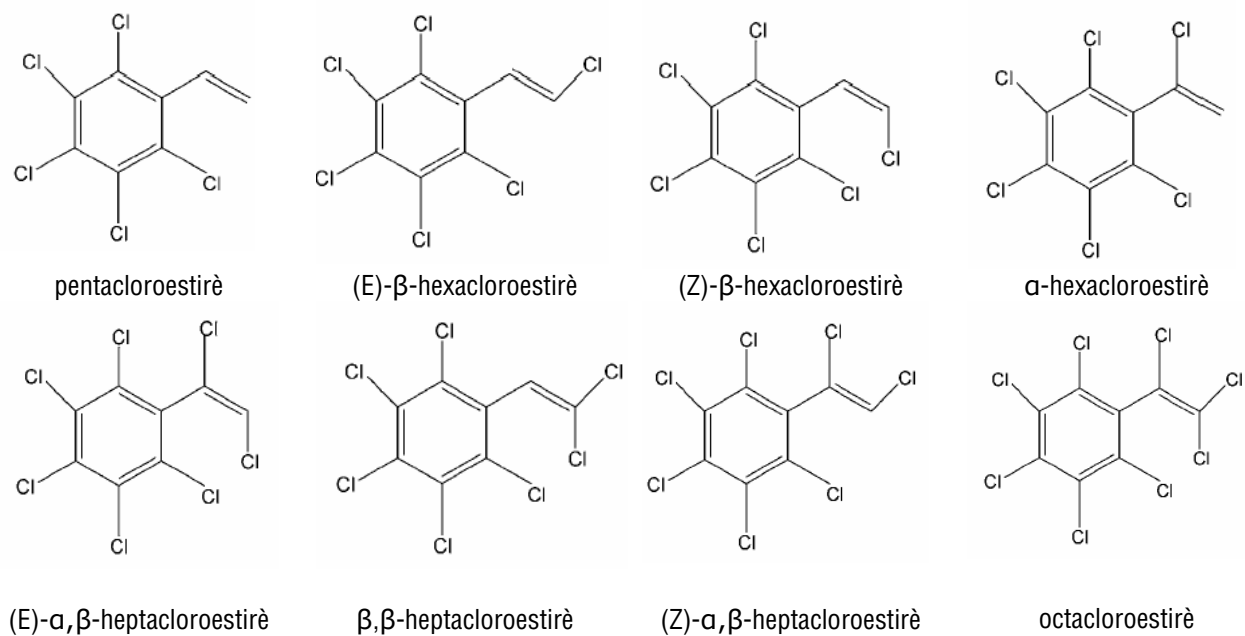


Figura 1.6. Estructura dels policloroestirens estudiats

1.2 DETERMINACIÓ CROMATOGRÀFICA DELS COPS

L'anàlisi instrumental dels COPS es realitza mitjançant la *cromatografia de gasos* (GC). Al llarg del temps s'han desenvolupat diferents tipus de tècniques separatives: la cromatografia de líquids (LC), la cromatografia de gasos, la cromatografia de fluids supercrítics (SFC) i l'electroforesi capil·lar (CE). El factor que diferencia més les diferents tècniques cromatogràfiques entre elles és la naturalesa i les propietats de les fases mòbils utilitzades. Es pot dir que tot depenent de les característiques dels compostos a analitzar es tria entre les diferents tècniques cromatogràfiques disponibles, i encara que no sempre sigui cert, en general es pot dir que pels analits volàtils i semivolàtils és millor la GC, pels compostos polars és millor la LC i per compostos apolars d'elevat pes molecular s'hauria de seleccionar la SFC. En aquesta tesi, on tots els analits són semivolàtils, s'utilitza la GC.

En la cromatografia de gasos la mostra a analitzar es volatiliza dins la cel·la de l'injector i els analits s'introdueixen dins la columna capil·lar. L'elució d'aquests analits a través de la columna es realitza mitjançant un fluxe d'una fase mòbil de gas inert (hidrogen, heli, nitrogen, etc.). El gas portador és el responsable de transportar l'anàlit al llarg de la columna. Els analits queden retinguts en la fase estacionària de la columna capil·lar mitjançant un procés de partició.

La mostra s'injecta mitjançant una microxeringa dins una càmara de vaporització instantània a una temperatura superior al punt d'ebullició del compost menys volàtil que es vulgui analitzar per després introduir-la en el cap de columna. Inicialment es va desenvolupar l'injector d'*split* (divisió de fluxe) que permetia introduir dins de la columna una fracció de la mostra injectada, però més endavant es va veure que tancant aquesta vàlvula d'*split* (*splitless*) es podien analitzar elements traça que es concentraven en cap de columna. Cal dir que aquest tipus d'injecció és actualment la més utilitzada pel que fa a l'anàlisi ambiental, on la majoria dels analits es troben a nivells traça. Una altra manera d'analitzar aquests compostos traça és mitjançant processos d'escalfament ràpid durant el procés d'injecció. Això s'aconsegueix amb l'injector de vaporització a temperatura programada (PTV). Un altre tipus d'injector per tal d'evitar pèrdues observades en l'injector de *split/splitless* i evitar el fenomen de discriminació o bé degradació dels analits en la càmara de l'injector és la injecció *on-column* que consisteix en introduir la mostra directament dintre de la columna cromatogràfica.

La columna capil·lar permet una separació dels analits molt eficaç, sol tenir una longitud molt variable (fins a 60m). Les parets del seu interior estan recobertes d'una fina capa de material orgànic que actua de fase estacionària. La columna es col·loca dins el forn i s'escalfa a temperatura variable. Les diferències de temperatura permeten separar

compostos amb punts d'ebullició diferents. Quan tenim varis analits amb punts d'ebullició diferents llavors es realitza una rampa de temperatura, amb la qual s'augmenta la temperatura de forma contínua o en etapes.

El detector s'encarrega de determinar quan ha eluit l'anàlit de la columna capil·lar. N'existeixen de varis tipus: detector de ionització de flama (FID), de captura d'electrons (ECD), fotomètric de flama (FPD) o de nitrogen i fósfor (NPD). Entre aquests, el ECD és el que s'utilitza més per analitzar compostos organohalogenats perquè són electronegatius i adsorbeixen bé els electrons. Així s'obté una bona sensibilitat. Finalment, l'espectròmetre de masses (MS) permet obtenir una segona dimensió d'informació (espectres de masses) sent de gran utilitat en la identificació de compostos. L'ús de ions característics permet minimitzar interferències de la matriu tot facilitant, així, la determinació quantitativa dels analits d'interès.

1.2.1 GC-ECD

Tal i com s'ha comentat en el paràgraf anterior, el GC-ECD és molt útil per a l'anàlisi de compostos organohalogenats, com per exemple, el PeCB, HCB, HCHs, tots els isòmers del DDT i els 7 congèners de PCBs. En la present tesi doctoral l'equip utilitzat és un cromatògraf d'Agilent Technologies, model 6890N (Agilent, Palo Alto, CA, USA). S'utilitza l'heli com a gas portador a un cabal de $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ i nitrogen com a gas auxiliar pel detector a un cabal de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. S'utilitza una columna capil·lar de sílice fosa, amb fase estacionària DB-5 (5% fenil - 95% metilsiloxà) de 60 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb parets recobertes per fase estacionària de $0.25 \mu\text{m}$ d'espessor (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Les condicions de treball són, injecció automàtica ($2 \mu\text{l}$), mode *splitless* (*split* tancat durant 0.5 minuts), temperatura de l'injector de 280°C i temperatura del detector de 320°C . La rampa de temperatura del forn comença a 90°C durant 2 minuts, després una rampa de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ fins a 130°C , i després fins a 290°C a $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ on es manté durant 20 minuts. El temps d'anàlisi cromatogràfica consumeix 65 minuts. En la Figura 1.7 es mostra el cromatograma resultant de la injecció d'un patró de la mescla de tots els compostos analitzats mitjançant les condicions descrites.

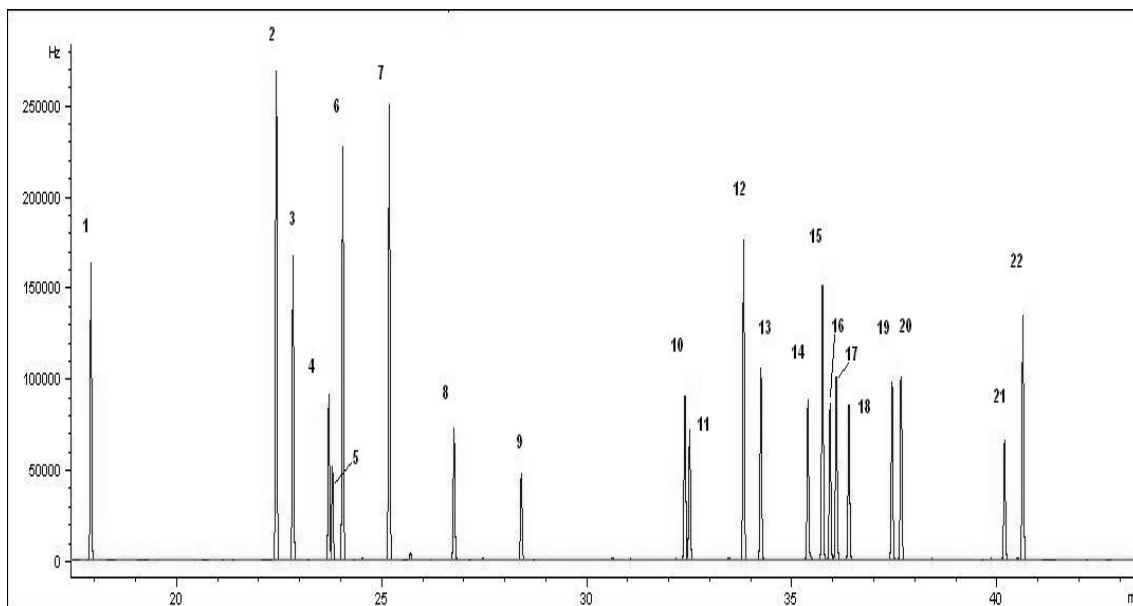


Figura 1.7. Perfil d'una mescla de COPs analitzada en GC-ECD (**1**: PeCB, **2**: α -HCH, **3**: HCB, **4**: β -HCH, **5**: PCB 30, **6**: γ -HCH, **7**: δ -HCH, **8**: PCB 28, **9**: PCB 52, **10**: *o,p'*-DDE, **11**: PCB 101, **12**: *p,p'*-DDE, **13**: *o,p'*-DDD, **14**: PCB 118, **15**: *p,p'*-DDD, **16**: *o,p'*-DDT, **17**: PCB 142, **18**: PCB 153, **19**: *p,p'*-DDT, **20**: PCB 138, **21**: PCB 200, **22**: PCB 180)

1.2.2 GC-MS (NICI)

Els congèners de PCEs i PCNs (Figura 1.6 i Taula 1.4 respectivament) s'analitzen mitjançant cromatografia de gasos acoplada a un detector de masses en mode de ionització química negativa (MS/NICI). L'equip utilitzat és un HP 5973 MSD (Agilent, Palo Alto, USA). L'heli s'utilitza com a gas portador a un flux de 1.0 mL·min⁻¹ i l'amoniac com a gas reactiu a una pressió de 1.4 x 10⁻⁴ Torr. S'utilitza una columna capil·lar de sílice fosa, amb fase estacionària DB-5 (5% fenil - 95% metilsiloxà) de 60 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb paret recoberta per fase estacionària de 0.25 µm de gruix (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Les condicions de treball són, injecció automàtica (2 µl), mode *splitless* (*split* tancat durant 0.5 minuts), i temperatures d'injector, font de ionització i línia de transferència de 280, 176 i 280°C, respectivament. La rampa de temperatura del forn comença a 90°C durant 1 minut, després es fa una rampa de 12°C·min⁻¹ fins a 130°C, i després fins a 310°C a 7°C·min⁻¹ on es manté durant 10 minuts. El temps d'anàlisi cromatogràfica consumeix 40 minuts. El *dwell* time és de 50 ms·canal⁻¹. Els compostos es determinen mitjançant mode selectiu de ions (SIM). La quantificació i la confirmació de la identitat de cada compost analitzat es realitza mitjançant els ions que es presenten a la Taula 1.5. Per tal d'identificar aquests ions s'analitzen patrons dels compostos en mode *full scan*, els espectres de masses obtinguts es mostren a les Figures 1.10 i 1.11. Els cromatogrames de les Figures 1.8 i 1.9 mostren l'elució dels congèneres de PCNs i PCEs respectivament. En

treballs anteriors realitzats en el mateix grup d'investgació s'han descrit els mètodes d'anàlisi de PCNs i PCEs (Carrizo i Grimalt 2006; Carrizo i Grimalt 2009).

Taula 1.5. Ions de quantificació i confirmació utilitzats en la determinació dels congèners de PCEs i PCNs mitjançant GC-MS/NICI

Compost	Ió de quantificació	Ió de confirmació
pentacloroestirè	276	241
(E)- β -hexacloroestirè	310	276
(Z)- β -hexacloroestirè	310	276
α -hexacloroestirè	274	276
(E)- α,β -heptacloroestirè	274	310
β,β -heptacloroestirè	274	310
(Z)- α,β -heptacloroestirè	274	310
octacloroestirè	308	274
PCN - 36	266	229
PCN - 52	300	266
PCN - 66	334	300
PCN - 73	368	334
PCN - 75	404	334

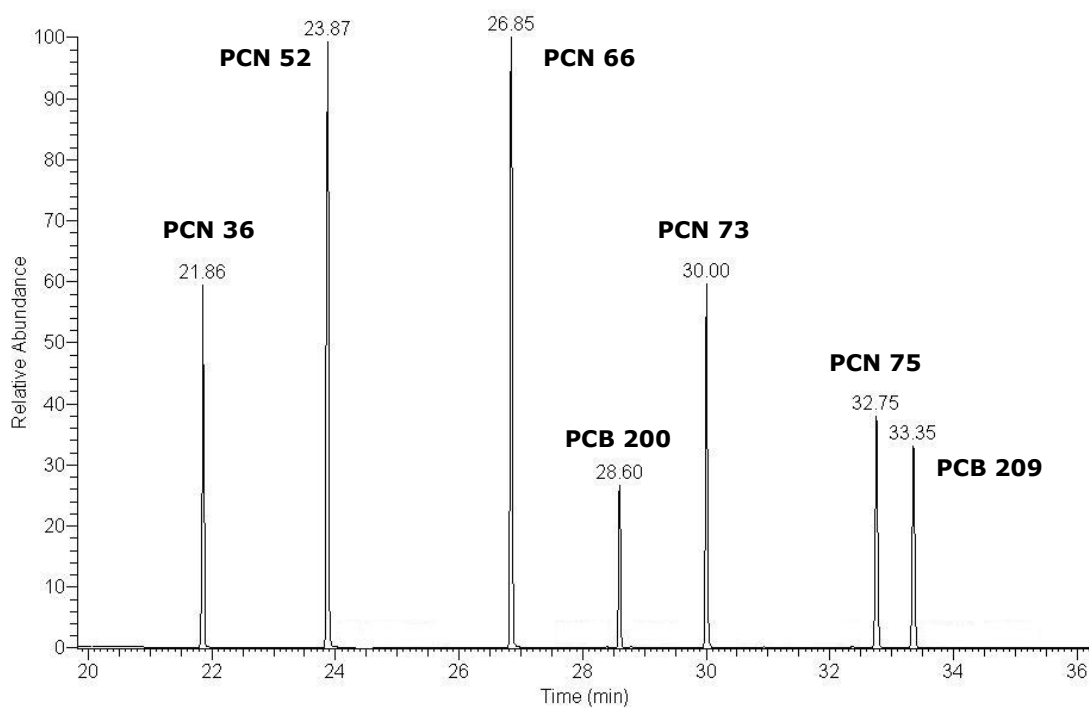


Figura 1.8. Perfil d'una mescla de PCNs analitzada en GC-MS (NICI)

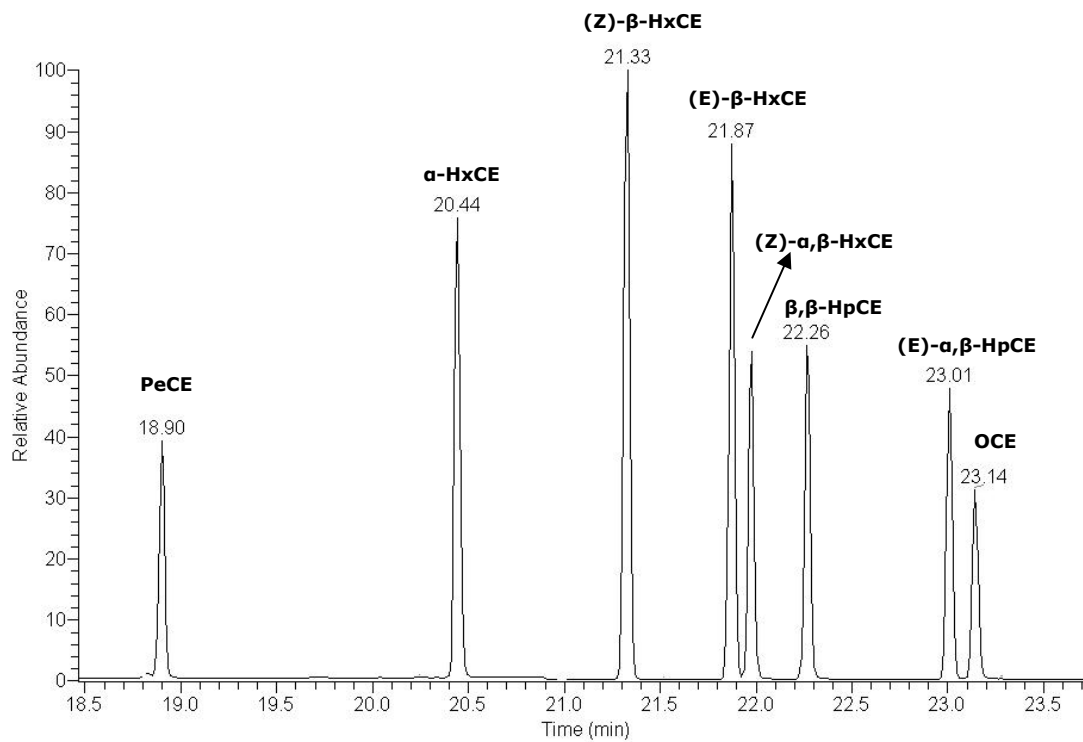
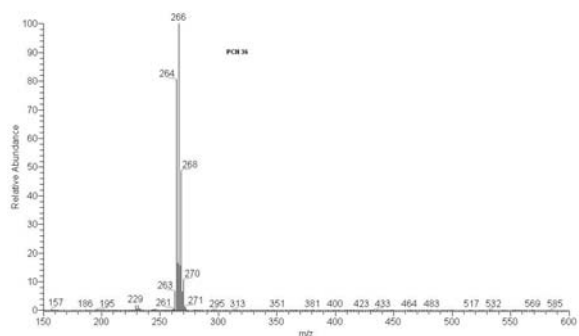
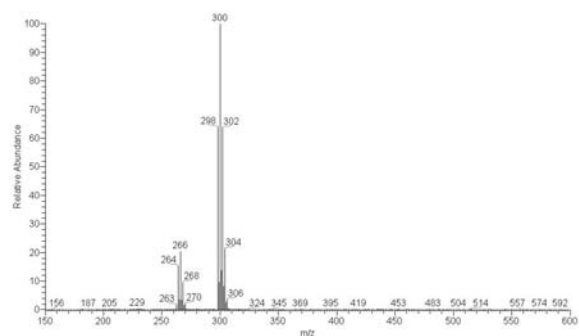


Figura 1.9. Perfil d'una mescla de PCEs analitzada en GC-MS (NICI)

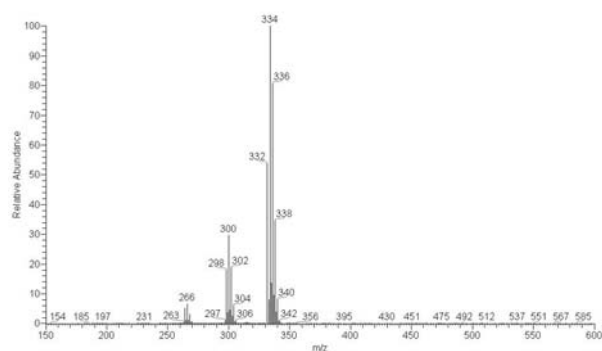
PCN 36:



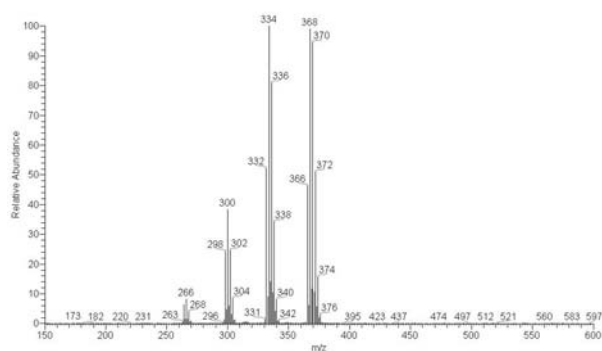
PCN 52:



PCN 66:



PCN 73:



PCN 75:

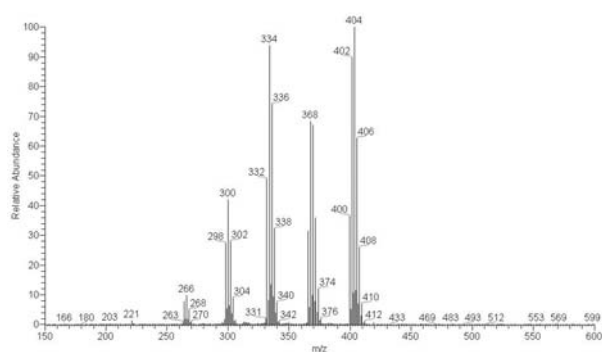
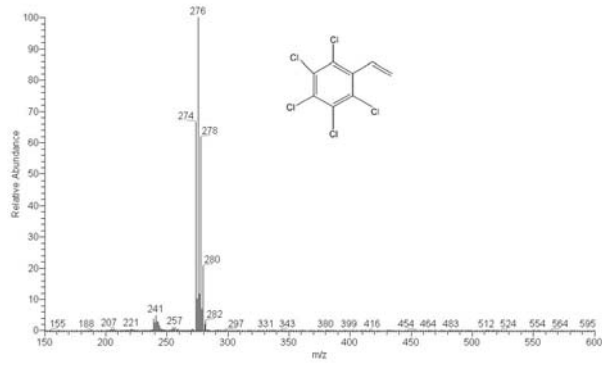
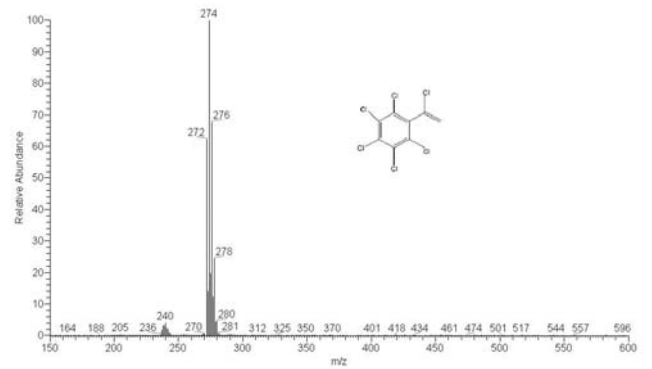


Figura 1.10. Espectres de masses (GC/NICI) dels PCNs

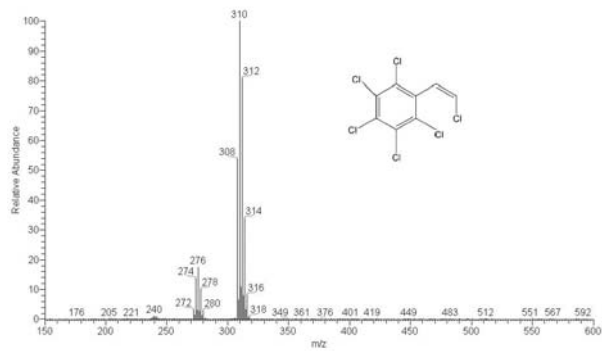
Pentacloroestirè:



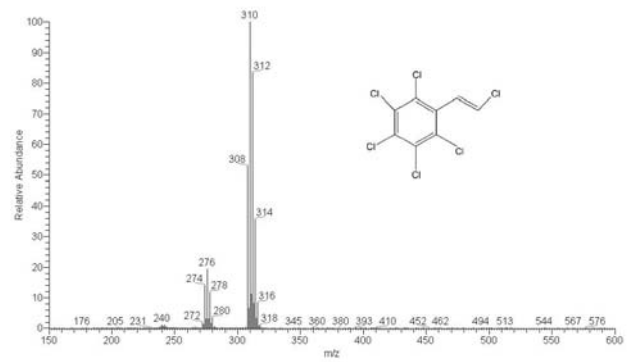
α -hexacloroestirè:



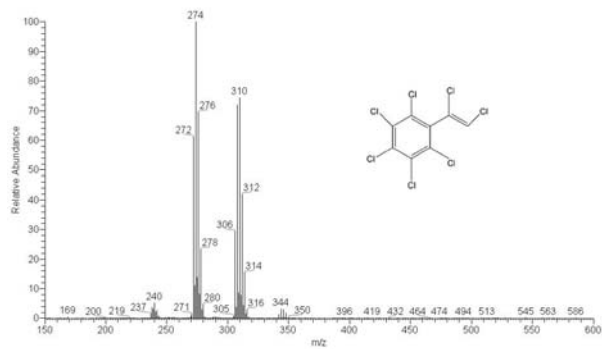
(Z)- β -hexacloroestirè:



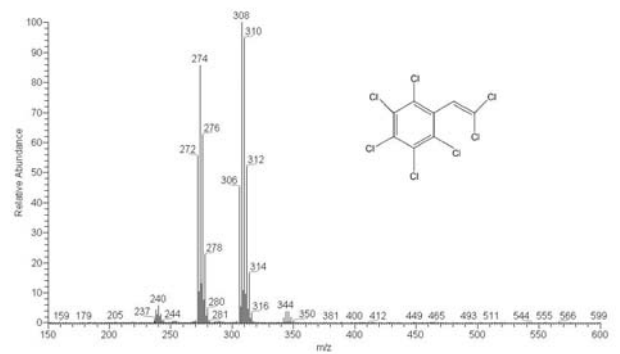
(E)- β -hexacloroestirè:



(Z)- α,β -heptacloroestirè:



β,β -heptacloroestirè:



(E)- α,β -heptacloroestirè:



Octacloroestirè:

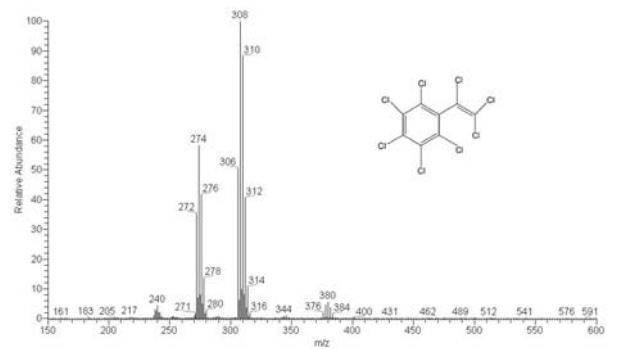


Figura 1.11. Espectres de masses (GC/NICI) dels PCEs

1.3 ÀREA D'ESTUDI

1.3.1 CONCA FLUVIAL DEL RIU EBRE

La conca del riu Ebre es troba situada en el quadrant NE de la Península Ibèrica i ocupa una superfície total de 85.362 Km², de la que 445 Km² estan a Andorra, 502 Km² a França i la resta a l'Estat Espanyol (Figura 1.12). El riu Ebre és el més llarg de l'Estat Espanyol (910 Km), neix a Cantàbria i desemboca al mar Mediterrani Occidental tot formant un delta de 320 Km² (Figura 1.13). El delta de l'Ebre és una zona de gran importància ecològica i constitueix un dels emplaçaments clau per a una gran quantitat d'aus migratòries durant llurs viatges anuals. A causa de la seva importància ornitològica, a part d'altres particularitats geològiques i ecològiques, part del territori del delta va ser declarat Parc Natural el 1986 i inclòs dins les zones d'especial protecció per a les aus (ZEPA).

La climatologia de la zona és molt variable, com també ho és la pluviositat. La pluviositat mitjana anual varia des dels més de 2000 mm a la zona dels Pirineus als menys de 300 mm a les zones àrides de l'interior. El riu Ebre té un cabal mitjà de 9.2 km³·any⁻¹ però presenta una gran variabilitat podent així tenir cabals puntuals inferiors a 100 m³·s⁻¹ en època d'estiatge i superiors a 2500 m³·s⁻¹ en època d'avingudes. Malgrat això, el cabal mitjà del riu mostra una clara tendència a la disminució des de principis de segle XX fins a l'actualitat (Guillén i Palanques 1992). Les estimacions realitzades calculen que el cabal del riu a l'estació d'aforament de Tortosa ha disminuït al voltant d'un 29-47% des de començaments del segle passat fins a la dècada dels noranta (Ibáñez et al. 1996). Aquesta disminució és encara més elevada (54%) quan ens referim a un període més recent (1960-1999) (UNEP/MAP 2003)^a. Aquest fet s'atribueix fonamentalment a l'augment de la utilització de l'aigua a la conca (reg agrícola) i a les pèrdues per evaporació que es produeixen als embassaments. Un altre dels canvis importants que ha patit el riu Ebre és la dramàtica disminució de la seva descàrrega sedimentària. Es calcula que durant l'últim segle, degut a la construcció dels embassaments, la descàrrega sedimentària del riu Ebre ha disminuït en més del 95% (Vericat i Batalla 2006).

L'ús principal de l'aigua de la conca és per a l'agricultura, ja que la conca del riu Ebre compta amb 783.948 ha de terres de regadiu i és l'àrea de regatge més important de tot l'Estat Espanyol. Els tipus de cultius varien al llarg del riu però el de cereals és el majoritari (blat, blat de moro i ordi). De totes maneres en el tram baix del riu hi ha cultiu de vinya, oliva i fruiters i el cultiu de l'arròs al Delta de l'Ebre, que representa un dels centres productius d'arròs més importants de l'Estat Espanyol amb aproximadament 27.000 ha (Figura 1.13). A

^a United Nations Environment Programme

part de l'agricultura també se'n fan altres tipus d'usos: ramader, urbà (en tot el territori hi viuen 2.800.000 habitants, la meitat dels quals es concentren a les ciutats de Saragossa, Vitòria, Logroño, Pamplona, Huesca i Lleida) i industrial (340 centrals hidroelèctriques, refrigeració d'una central tèrmica i dues nuclears, etc.) (CHE, 2008)^a.

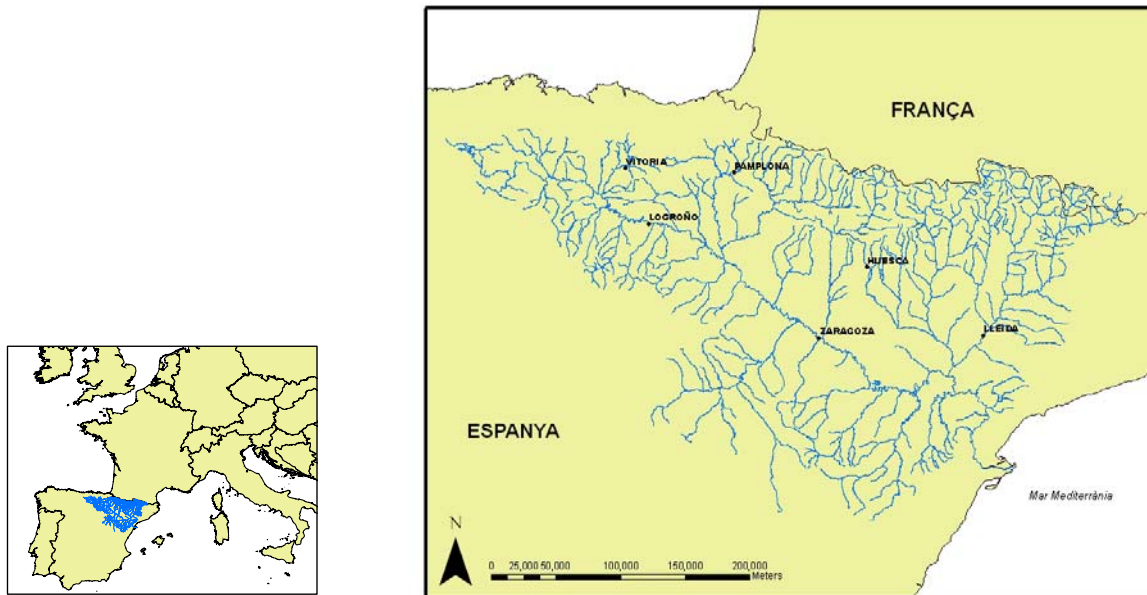


Figura 1.12. Conca hidrogràfica del riu Ebre



Figura 1.13. Vista aèria del delta de l'Ebre

^a Confederación Hidrográfica del Ebro (<www.chebro.es>)

1.3.2 HISTÒRIA DE LA CONTAMINACIÓ PER COPS A LA CONCA DEL RIU

EBRE

Les possibles fonts de contaminació química que poden afectar el riu Ebre estan relacionades amb les aigües residuals generades per tota la població que viu en la superfície de la conca (aproximadament 3 milions de persones), les activitats agrícoles i les industrials (Lacorte et al. 2006). Cal destacar la indústria automobilística, tèxtil, alimentària i de la fusta, així com les activitats mineres desenvolupades a la part nord de la conca (Terrado et al. 2006). A la riba de l'Ebre també es troba la central nuclear d'Ascó, que empra les aigües del riu Ebre per a la refrigeració dels seus processos. Cal destacar el gran impacte d'una planta industrial clor-àlcali (Ercros, S.A.)^a situada al poble de Flix (província de Tarragona). La història d'aquesta indústria inclou la producció d'un ampli ventall de productes químics derivats del clor, entre els quals hi ha el DDT, els PCBs i PCNs i l'HCB (DMAH, 2008)^b. També cal esmentar l'existència d'una indústria que fabrica plaguicides orgànics (Montecinca, S.A., grup Ercros) situada a la ribera del riu Cinca a Monzón (província de Huesca), afluent del riu Segre poc abans que aquest desemboqui al riu Ebre.

Les activitats agrícoles també són importants i comporten un consum elevat de plaguicides. Aquests poden ser absorbits per la planta o bé quedar retinguts en la matèria orgànica del sòl agrícola. Tot depenent de la tipologia del plaguicide, aquest pot lixiviar i contaminar l'aigua del riu, els sediments i les aigües freàtiques. Els que contaminen les aigües freàtiques són compostos polars d'ús corrent, en el cas de la conca de l'Ebre són bàsicament l'atrazina i la simazina (ambdós herbicides).

L'estudi de la contaminació per COPS al riu Ebre es va iniciar a començaments dels anys vuitanta amb motiu d'un programa finançat pel comitè nordamericà a l'Estat Espanyol. Els primers estudis realitzats es centraren en l'anàlisi de mostres de biota, especialment dels musclos, tot aplicant el concepte del programa *Mussel Watch*^c al Delta (Risebrough et al. 1983). S'observà que la contaminació per DDTs i PCBs al delta era especialment rellevant, amb nivells elevats en relació amb altres zones costaneres (Grimalt 1983; Risebrough et al. 1983; Albaigés et al. 1987; Grimalt et al. 1988). L'anàlisi de mostres d'aigua i sediments va evidenciar també la gran distribució de COPS a la zona. La contaminació per HCB i PCBs semblava originar-se en les activitats industrials desenvolupades a la conca (Grimalt et al. 1988; Cid Montanes et al. 1990). En canvi, el DDT i el lindà sembla que tenien un origen fonamentalment agrícola (Mañosa et al. 2001). Aquesta contaminació també afectava les aus (Ruiz et al. 1984; Llorente et al. 1987). Posteriorment es trobà que aquests contaminants estaven presents en els

^a ERCROS, S.A. (<http://www.ercros.es>)

^b DMAH, 2008. (http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix)

^c NOAA, 2009. (<http://ccma.nos.noaa.gov/about/coast/nsandt/musselwatch.html>)

habitants d'alguns pobles de la comarca de la Ribera d'Ebre (Grimalt et al. 1994) i en els aliments generats en alguns punts (Otero i Grimalt 1994).

Malgrat la prohibició general dels COPs (bàsicament DDTs i PCBs) alguns treballs recents descriuen que existeixen indicis d'aportacions contemporànies d'alguns COPs a l'Ebre (Fernández et al. 1999; Gómez-Gutiérrez et al. 2006; Lacorte et al. 2006; Navarro et al. 2006). Per exemple, es troba l'isòmer *p,p'*-DDT com el més abundant en la part particulada de l'aigua del delta, tot indicant aportacions recents d'aquest plaguicida malgrat que actualment el seu ús està prohibit (Gómez-Gutiérrez et al. 2006). L'any 2003 també es van analitzar sediments de tota la conca del riu Ebre i es van observar punts amb concentracions molt altes de DDT i d'aportació recent (Lacorte et al. 2006).

També són d'interès especial els plaguicides d'ús actual en agricultura (compostos més polars com l'atrazina, plaguicides organofosforats, etc.). S'ha observat que el seu caràcter més polar facilita la seva solubilitat en aigua i en conseqüència la contaminació de les aigües freàtiques (Hildebrandt et al. 2008).

Dins d'aquest context, aquesta tesi es centra en els contaminants que comporten una contaminació extesa en el riu Ebre. És a dir, aquells que un cop alliberats en el medi tenen capacitat de contaminació a diferents àrees, incloses les que es troben llunyanes a la font contaminant. És per això que aquesta tesi es dedica als COPs i estudia l'efecte que han tingut sobre el riu les dues plantes químiques més importants que es troben a la seva conca i que els han produït en el passat (Flix i Monzón).

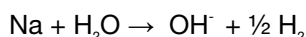
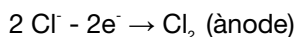
1.3.3 PLANTA ELECTROQUÍMICA DE FLIX

1.3.3.1 HISTÒRIA I PRODUCCIÓ

La planta electroquímica de Flix és una de les factories químiques més antigues d'Espanya. L'inici de la seva activitat es remunta a l'any 1897, quan un grup d'industrials espanyols, alemanys i suïssos s'associaren per a constituir la *Sociedad Electroquímica de Flix* situada a la riba del riu Ebre en el poble de Flix (comarca de la Ribera d'Ebre, província de Tarragona) (Figura 1.14 i 1.15). Fins llavors Flix era un poble que es dedicava exclusivament a l'agricultura. Gràcies a l'activitat de la planta química i més tard la construcció de l'embassament de Flix i la central hidroelèctrica (l'any 1949) es va consolidar l'activitat industrial del municipi.

Aquest complex químic va ser pioner en el sector de la química bàsica a Espanya. La fàbrica de Flix va ser la primera a Espanya i la tercera d'Europa a portar a terme el gran canvi tecnològic experimentat per la indústria química tradicional, en aplicar l'electricitat al procés de fabricació del clor (*electròlisi*). Es caracteritzava per produir sosa amb un sistema més

refinat del que s'usava fins al moment, mètode *Solvay* (1861). Aquest nou mètode consistia en produir sosa (hidròxid sòdic) i clor simultàniament a partir de la sal comuna (clorur sòdic o potàssic). Les cel·les electrolítiques es disposen de manera separada i estan connectades entre elles en sèrie. El clor es diposita sobre l'ànode i en el càtode es forma una amalgama de sodi i mercuri (pel cas de les cel·les de mercuri) que després reacciona amb aigua per formar hidròxid potàssic. Les reaccions són les següents:



Durant aquest segle d'activitat han estat molts els productes químics fabricats a Flix. Les seves etapes industrials també han estat molt condicionades per les situacions econòmiques i polítiques de cada moment, entre elles la I i II Guerres Mundials i la Guerra Civil Espanyola. En aquest sentit Flix fou l'extrem nord del front en la batalla de l'Ebre. La història productiva de la planta està fonamentada bàsicament per dues línies productives: línia productiva del *clor-sosa* i la línia dels *fosfats*.

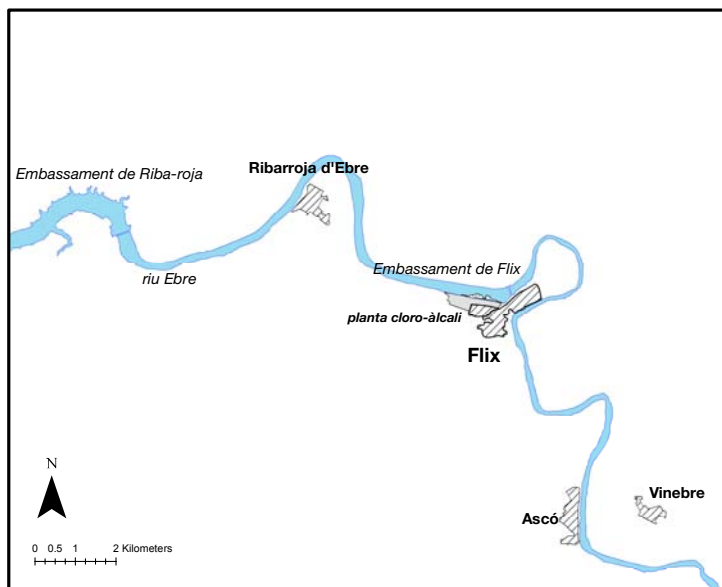


Figura 1.14. Situació de Flix i el seu entorn

L'empresa inicià la seva primera etapa amb la producció de sosa i clorur de calci. En el decurs de la I Guerra Mundial, el bloqueig internacional a Alemanya va dificultar el desenvolupament productiu de l'empresa, de capital alemany, per falta de recanvis de maquinària. Durant la II República es va produir un creixement econòmic i productiu important, juntament amb el futur pla de construcció de la presa de Flix, que garantiria el

subministrament elèctric. L'esclat de la Guerra Civil Espanyola, amb els bombardeigs continus de la factoria, i la Batalla de l'Ebre van destruir per complet la factoria i en general van submergir la regió en una profunda crisi. L'any 1939 s'inicià la reconstrucció de l'empresa, però l'esclat de la II Guerra Mundial (1940) alterà de nou el mercat econòmic europeu i es restringí l'arribada de material procedent d'Alemanya. El vertader impuls de la fàbrica fou la construcció de la presa de Flix, que finalitzà l'any 1948. Des de finals dels anys 50 l'empresa experimentà un creixement progressiu i una diversificació dels seus productes fins a l'etapa daurada dels anys 80 que fou general per a tota la indústria del clor (Taula 1.6). Així, a Flix es produïren fins a 140000 tones·any⁻¹ de clor distribuïdes entre la línia de derivats orgànics, amb més del 65% de la producció (tetraclorur de carboni i percloroetilè), i la línia d'inorgànics, amb un 25% de la producció (àcid clorhídric, clorit sòdic, etc.). El 10% restant de la producció consistia en clor líquid.

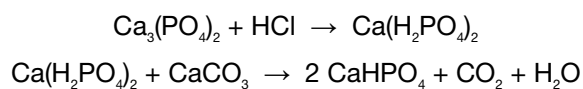


Figura 1.15. Vista de la planta clor-àlcali situada al costat de l'embassament de Flix

Els anys 90 foren anys de transformació. L'empresa va redirigir la seva producció a la síntesis de derivats inorgànics, doblant la seva producció d'inorgànics (50%) dominada per l'àcid clorhídric, l'hipolclorit sòdic i el clorur fèrric (Taula 1.6). La normativa ambiental creixent va prohibir molts dels derivats clorats orgànics generats a l'empresa, com ara el tricloroetilè, amb una forta quota de mercat durant els anys 80, o l'hexacloroetà i el clorur d'amoni, prohibits a principis dels anys 90. La producció de clor disminuí fins a les 125000 tones·any⁻¹. La línia d'orgànics (50% restant) passà a estar dominada pels clorometans i el percloroetilè.

Per altra banda, l'any 1973 s'inicià la producció de fosfat bicàlcic per a l'enriquiment dels pinsos compostos alimentaris dirigits al sector de l'aviram, boví, porcí i animals domèstics.

Durant els anys 90 s'amplià la planta de producció en dues fases (1992 i 1995) i la producció de fosfat passà de les 70000 tones·any⁻¹, que es produïren fins al moment, fins a les actuals 100000 tones anuals. El fosfat bicàlcic es fabrica a partir de fonts de fòsfor mineral. El mètode tradicional de manufacturació del fosfat bicàlcic consisteix en tractar la roca fosfòrica (fosforita, fluoroapatita, fosfat tricàlcic amb un 4% de fluor o fosfat cru) amb un àcid fort (HCl) i una font de calci (Ca(OH)₃ o CaCO₃) a altes temperatures. El procés industrial que es realitza a Flix consisteix en fer reaccionar HCl (subproducte de la línia de la cloració orgànica) amb la fosforita que prové del Marroc, per formar fosfat monocàlcic soluble que és neutralitzat, posteriorment, amb el carbonat càlcic (roca calcària). El producte final resultant és un precipitat de fosfat bicàlcic.



Taula 1.6. Evolució històrica de la producció química de la planta electroquímica de Flix*

Inici producció	Producte	Inici producció	Producte
1900	Sosa, clor, hipoclorit sòdic	1949	Càtode de mercuri i ànode de grafit
1902	Clorat sòdic	1949	Tetraclorur de carboni i potassa càustica
1904	Àcid clorhídric sintètic	1950	Protoclorur de sofre
1907	Clorat potàssic, tetraclorur de carboni, clorur d'estany, sals de bari, hidrogenació de grasses	1959 - 1987	PCBs (Pyralene®)
1912	Clorur de bari	1960	Hexaclorociclohexans
1914-18	Àcid tartàric, fluorur sòdic, permanganat potàssic, essències i colorants sintètics	1960	Hidròxid de sodi
1922	Nitrogen i amoníac	1961	Clor líquid
1923	Cloratita, àcid nítric i sulfat amònic sintètic	1962 - 1988	Clorur de calci
1925	Sulfat sòdic	1963 - 1990	Tricloroetilè
1926	Colorants i explosius	1965	Àcid clorhídric
1928	Tricloroetilè	1969 - 1974	Clorofluorometans
1930	Barita	1972	Percloroetilè
1944 - 1978	Amoníac	1973	Fosfat bicàlcic
1945	Permanganat potàssic	1981 - 1985	Àcid monocloroacètic
1945 - 1971	DDT	1984	Sulfat d'alumini
1947	Cloral i hidrat de cloral	1980-90	Màxima producció de clor orgànic
1947 - 1980	Clorobenzè	1990-1993	Línia d'orgànics (clorometans i el percloroetilè), i inorgànics (àcid clorhídric, hipoclorit sòdic i clorur fèrric)

*Informació extreta del llibre Centenari de "La Fàbrica". De la Societat Electroquímica de Flix a Erkímia (1897 - 1997) (ERCROS, 2008)^a

^a ERCROS, 2008. <<http://www.ercros.es>>

1.3.3.2 IMPACTE AMBIENTAL

Els agents contaminants procedents de Flix es poden agrupar bàsicament en tres grups:

- 1) Residus organoclorats
- 2) Residus radioactius NORM^a
- 3) Metalls pesants

1) Residus organoclorats

La indústria del clor, amb la síntesi de productes orgànics clorats que té associada, té com a principals residus una gran varietat de compostos organoclorats. Aquests poden ser els propis productes fabricats a la planta actualment i/o històricament (HCB, DDTs, PCBs) o bé subproductes de la seva actual activitat (HCB, OCE).

Un estudi anterior realitzat pel Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) i la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) per encàrrec de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) i el Departament de Medi Ambient i Habitatge (DMAH) (DMAH, 2008)^b va demostrar que existeix una contaminació per compostos organoclorats en els últims 90 km del riu Ebre deguda principalment a uns fangs situats a l'embassament de Flix, que provenen dels abocaments realitzats per la planta electroquímica durant varies dècades a la llera del riu Ebre. La fotografia aèria de la zona permet veure la bossa de residus (200.000 – 360.000 tones) dipositada al marge dret de l'Ebre de l'embassament davant de l'empresa electroquímica (Figura 1.16). En aquests sediments contaminats de l'embassament es poden trobar concentracions mitjanes de 19 µg·g⁻¹ d'HCB, 10 µg·g⁻¹ de PeCB, més d'1 µg·g⁻¹ de DDTs, 40 µg·g⁻¹ de PCBs, 500 ng·g⁻¹ de PCNs i 900 ng·g⁻¹ de PCEs. Es tracta de concentracions molt elevades, de l'ordre de 500 vegades superior a les trobades en el llac Ontario pel HCB i els PCBs, sent aquest llac un dels més contaminats a causa d'aquests compostos segons la bibliografia (Wong et al. 1995). La presència d'aquests compostos és coherent amb les activitats desenvolupades per la planta (Taula 1.6) amb la fabricació de DDTs entre 1945 i 1971 i PCBs entre 1959 i 1987. Per altra banda l'HCB és un subproducte molt conegut resultant de la fabricació de dissolvents organoclorats. L'OCE també és un subproducte en el procés d'electròlisi ja que l'ànode de grafit forma PCEs durant la producció del clor (Ramdahl i Carlberg 1986). Aquesta bossa de fangs es troba sota l'impuls constant de les aigües del riu i conseqüentment poden ser arrossegats aigües avall. Aquest mateix estudi també analitzava sediments de punts del riu aigües avall de l'embassament i observava un cert impacte, trobant-se algunes concentracions altes de COPs en certs punts del riu.

^a Natural Occurring Radioactivity

^b "Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals"
<http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix>



Figura 1.16. Vista aèria del meandre del riu Ebre a Flix

L'existència de certs nivells de contaminació per COPs a l'àrea de Flix és una evidència tal i com ja s'ha publicat en alguns articles (Grimalt et al. 1994; Otero i Grimalt 1994; Amaral et al. 1996; Sala et al. 1999; Ballester et al. 2000; To-Figueras et al. 2000). L'any 1994 es detectà que la vila de Flix presentava nivells molt elevats d'HCB a l'atmosfera, bastant superiors als nivells atmosfèrics normals (Grimalt et al. 1994). Per altra banda també es realitzà un estudi de l'estat de salut general en una població de 1.800 individus de la població de Flix amb l'objectiu de trobar alguna correlació entre els nivells elevats de contaminants en sang i malalties associades a exposicions prolongades a l'HCB (càncers, hipotiroidisme, malalties neurodegeneratives, etc.) (Sala et al. 1999). L'estudi detectà nivells elevats d'HCB en la sang dels operaris de sexe masculí de la planta electroquímica, amb valors de 50 i 100 vegades per sobre dels valors normals de la població no exposada ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'HCB).

Un altre estudi epidemiològic realitzat a la zona és el que van portar a terme investigadors de l'Institut Municipal d'Investigació Mèdica de Barcelona (IMM) i el Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) (Ribas-Fitó et al. 2003; Ribas-Fitó et al. 2006). La població estudiada fou una cohort d'aproximadament 100 mares i nadons nascuts entre els anys 1997 i 1999, en els quals es realitzaren estudis de desenvolupament neuronal, mesures dels nivells de COPs en sang materna, llet materna, sang dels nounats i dels mateixos nens als 4 anys, i la possible transferència mare-fetus de contaminants a través de la placenta. Els resultats foren que tots els nounats estudiats presentaven nivells quantificables d'HCB, DDE i PCBs en la sang i superiors a les concentracions que es troben normalment en adults. Es detectaren també COPs a la sang de cordó umbilical que reflectien l'exposició intrauterina

dels nadons. Paradoxalment, malgrat que es demostrà que la llet materna era una de les vies d'incorporació de COPs en els infants, els nadons amb una lactància natural presentaren un millor desenvolupament neuroconductual que els alimentats artificialment. També es destaca en aquest estudi que els infants que reben una major dosi de DDE en el decurs de la seva vida fetal, experimentaren un retard en la seva maduresa mental i desenvolupament psicomotriu a l'edat de 4 anys.

Per altra banda s'han observat les concentracions de COPs que es troben en sòls i productes agrícoles cultivats a la zona de Flix (Otero i Grimalt 1994). Un altre estudi més recent on s'avaluava la toxicitat en sediments i peixos produïda per PCBs i PCDDs/Fs en tres punts de la conca (Barbastre, Monzón i Flix) mitjançant l'expressió del citocrom p450 1A (CYP1A), apunta la zona de Flix com a gran font de contaminació per *dioxin-like-PCBs*^a i un impacte biològic significatiu (Eljarrat et al. 2008).

La CHE fa un control de la qualitat de les aigües del riu Ebre i els seus afluents. Un d'aquests punts de control es troba al poble d'Ascó (5 Km aigües avall de Flix). Durant el període 1999 – 2005 les concentracions de DDTs han disminuït lleugerament en els sediments analitzats en aquest punt. Malgrat tot es troba el *p,p'*-DDT com l'isòmer majoritari, tot indicant una aportació recent d'aquest plaguicida al medi (Figura 1.17).

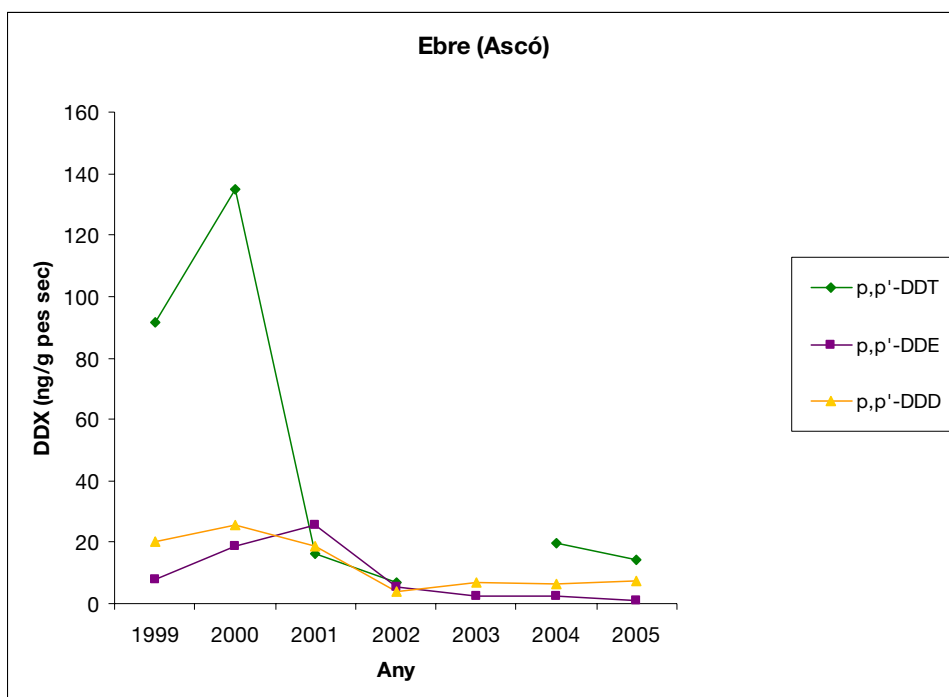


Figura 1.17. Variació temporal de les concentracions de DDX en sediments del riu Ebre a l'alçada d'Ascó (ng·g⁻¹ pes sec) (Font: Dades publicades per la CHE)

^a dioxin-like: tenen efectes tòxics similars a la dioxines

2) Residus radioactius NORM

Els residus radioactius provenen de la roca fosfòrica utilitzada en la fabricació del fosfat bicàlcic (fosforita). Aquest material que prové del Marroc i el Sàhara conté nivells elevats de ^{238}U i per tant també radionúclids derivats de la seva descomposició radioactiva, entre ells ^{210}Pb i el ^{226}Ra . Segons l'informe del Comitè Científic de les Nacions Unides (UNSCEAR 2000)^a, la concentració d'elements de la cadena de l' ^{238}U continguda en les roques fosfòriques és de 1.500 a 1.700 Bq·Kg⁻¹ tot depenent del seu origen i arribant en casos puntuals fins a 4.000 - 5.000 Bq·Kg⁻¹. En el cas de Flix, l'activitat de la fosforita sedimentària procedent del Marroc és de 1003 Bq·Kg⁻¹ per l' ^{238}U , 996 Bq·Kg⁻¹ per l' ^{234}U , 1406 Bq·Kg⁻¹ de ^{226}Ra , i 1083 Bq·Kg⁻¹ pel ^{210}Pb (Carvalho 1995). La radioactivitat present en la fosforita tractada en el procés industrial es concentra en els productes fosfòrics finals i els respectius subproductes i residus. El producte final i principalment els residus resultants del procés industrial presenten, doncs, elements radioactius que provenen de la roca original. Aquest tipus de residus són coneguts com TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactivity Materials), és a dir, radionúclids que es troben a la litosfera i que no són nocius a causa de la seva inaccessibilitat, però que després d'un tractament industrial es concentren en forma de material residual que s'emmagatzema o s'aboca de manera no controlada al medi, tot integrant-se a la biosfera.

En els fangs de dins l'embassament de Flix es troben quantitats importants de ^{210}Pb , ^{226}Ra i ^{238}U , tot arribant a unes concentracions màximes de 3.500 Bq·Kg⁻¹, 9.400 Bq·Kg⁻¹ i 12.000 Bq·Kg⁻¹ respectivament. Les activitats de referència de la zona estan a l'ordre dels 20 Bq·Kg⁻¹ per aquests elements. Aquests fangs rics en radioactivitat natural es poden remobilitzar i ser arrossegats aigües avall de l'embassament durant els períodes d'avingudes i de buidat de l'embassament, dispersar-se i entrar a la cadena tròfica.

3) Metalls pesants

En els fangs de dins l'embassament es troben concentracions mitjanes de 49 µg·g⁻¹ de Hg (mercuri) i 2.3 µg·g⁻¹ de Cd (cadmi). El Cr (crom) té concentracions mitjanes de 210 µg·g⁻¹ i Ni (níquel) de 67 µg·g⁻¹. Aquestes concentracions sobrepassen a les corresponents a sediments fluvials no contaminats (Palanques et al. 1999), sobretot pel cas del Hg.

El mercuri es troba en els càtodes utilitzats en les cel·les electrolítiques, per això el mercuri és un dels residus més perillosos de la indústria del clor. Les plantes clor-sosa que treballen

^a United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
<http://www.unscear.org/unscear/en/publications/2000_1.html>

amb tecnologia de cel·les de mercuri tenen problemes de fuites pels corrents de clor, sosa, salmorra, fangs sòlids, per les aigües residuals i l'aire. Per altra banda, la fosforita utilitzada en la producció del fosfat bicàlcic també és rica en altres metalls, per això aquests metalls també acaben formant part del producte final i dels subproductes residuals. La roca fosfòrica del Marroc presenta uns nivells més elevats de Cr, Zn i Cd.

En relació als elèctrodes de mercuri, l'electroquímica de Flix té un permís de la CHE per fer abocaments controlats sota uns límits legals establerts. Malgrat tot, el risc d'episodis de contaminació aguda per mercuri existeix. Un bon exemple fou el dia 25 de desembre del 2001, en que s'abocà una quantitat incerta de mercuri al riu Ebre a l'altura de la factoria de Flix i que intoxicà els organismes del tram baix del riu Ebre (4.000 peixos morts). Dos dies després de l'abocament, la concentració de mercuri detectada en l'aigua, segons les analítiques de l'ACA^a, fou de $7.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, quan el màxim autoritzat per la llei és de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

El mercuri en la seva forma inorgànica (Hg^0) s'oxida a Hg^{2+} i pot passar als medis aquàtics en forma de sals inorgàniques. Les formes inorgàniques del mercuri no són perilloses perquè es mantenen inactives als sediments, però en contacte amb microorganismes es produeixen metilacions aeròbies o anaeròbies del metall, tot formant complexos orgànics que es metabolitzen dissolent-se en aigua. Els principals complexos són el metilmercuri (CH_3Hg^+) i el dimetilmercuri (CH_3HgCH_3). Aquest últim és molt volàtil i s'escapa a l'atmosfera. El metilmercuri es manté en dissolució tot incorporant-se al metabolisme dels organismes aquàtics, bioacumulant-se i mobilitzant-se per la cadena tròfica, causant efectes neurotòxics.

Es realitzà un estudi de la incorporació de mercuri en els habitants de Flix, fonamentalment els nens de 4 anys d'edat. S'utilitzà el cabell per avaluar el grau d'exposició ambiental (Montuori et al. 2006). S'observà que els nens de Flix tenen el doble de metilmercuri que els nens d'altres llocs com Menorca.

Per altra banda s'ha observat que el Hg que es troba en els sediments de l'embassament de Flix s'ha incorporat en la cadena tròfica de l'ecosistema de l'embassament (musclo zebra) en forma de metilmercuri i aquesta espècie presenta concentracions molt altes d'aquest metall (Carrasco et al. 2008).

^a Agència Catalana de l'Aigua

1.3.4 PLANTA QUÍMICA DE MONZÓN

1.3.4.1 HISTÒRIA I PRODUCCIÓ

A la vila de Monzón hi ha un important polígon industrial en el que es troba l'empresa *Montecinca S.A.*, productora dels pesticides dicofol i tetradifol, i subproductes del DDT entre altres. Aquesta està situada al costat del riu Cinca, afluent del riu Segre poc abans que aquest últim s'ajunti amb el riu Ebre (Figura 1.18).

L'empresa inicià la seva producció l'any 1952, sota el nom d'*Etino Química*, i pertanyia a la *Societat Aiscondel-Hidro Nitro* (després *Aiscondel, S.A.*), amb la posada en funcionament de la planta clor-sosa. Entre els anys 1953 i 1959 van entrar en funcionament les plantes de clorur de monòmer de vinil (VCM) i policlorur de vinil (PVC). Durant la dècada dels 60 es van posar en funcionament altres plantes amb l'elaboració de calç, carbur càlcic, acetilè i derivats orgànics. A partir dels 70 també van començar a fabricar antioxidants i accelerants pel cautxú.

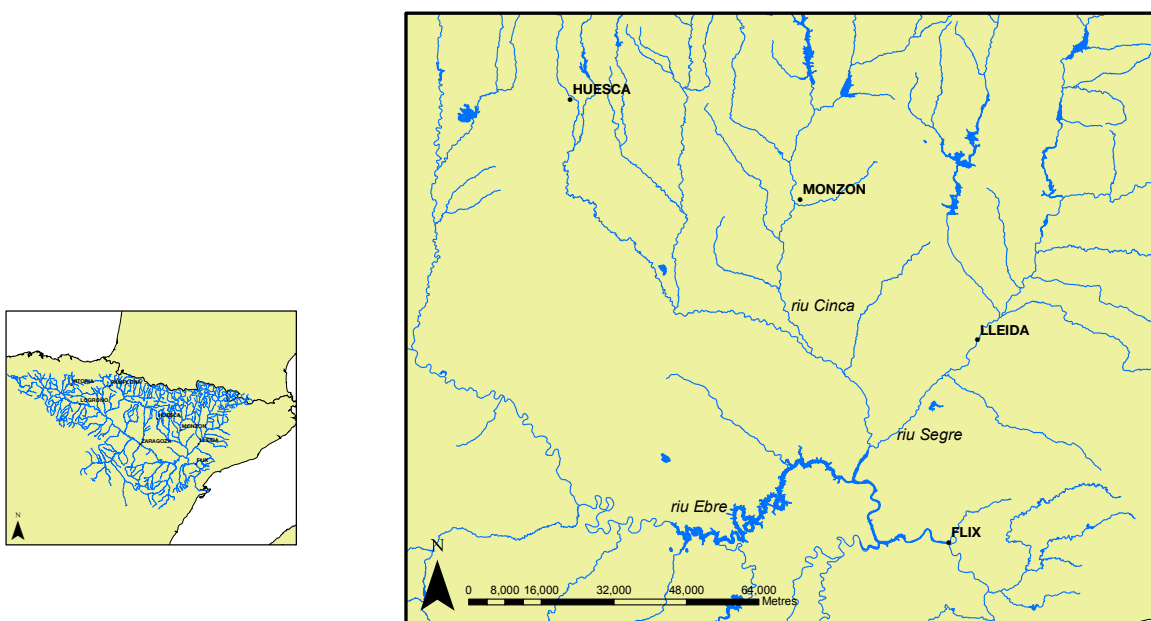


Figura 1.18. Situació de Monzón i el riu Cinca en la conca hidrogràfica de l'Ebre

L'any 1985 succeeix un punt d'inflexió en la història del centre i es fusiona amb el grup *Aragonesas*. L'any 1992 aquest és absorbit per *Uralita, S.A.* i tretze anys més tard, al 2005, el grup és adquirit per *Ercros, S.A.*

Montecinca S.A. és una de les úniques indústries que sintetitza dicofol a Europa i es ven sota la marca comercial Kelthane® (van de Plassche et al. 2002). El dicofol (una mescla del 80%

de *p,p'*-dicofol i 20% d' *o,p'*-dicofol) (Figura 1.19) és produït mitjançant la hidroxilació del DDT. Segons un informe de l'UNECE^a Espanya produeix la meitat del dicofol que s'utilitza a nivell mundial (UNECE 2003). Aquesta indústria sintetitza unes 1.500 tones anuals de dicofol a partir de tricloroacetaldehid i monoclorobenzè, i el consum mundial de dicofol es calcula que és de 2.750 tones. L'Estat Espanyol és un dels pocs països (juntament amb la Xina, Brasil i l'Índia) on el DDT encara està permès com a intermediari del procés de fabricació del dicofol. De totes maneres, el producte final solament es pot comercialitzar si conté més del 78% de *p,p'*-dicofol o menys de 1g DDTs per Kg de producte (0.1%) (EEC 1979). De totes maneres, a principis de 2008, segons els diaris de la zona s'ha deixat de fabricar dicofol a l'empresa de Monzón (Periódico de Aragón, 2008)^b.

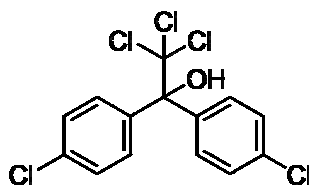


Figura 1.19. Estructura de l'acaricida *p,p'*-dicofol

1.3.4.2 IMPACTE AMBIENTAL

Montecinca, S.A. aboca al riu Cinca compostos com ara el cloroform, els triclorobenzens i els DDTs, tots ells regulats per l'autorització d'abocaments d'aigües residuals al riu Ebre concedida per la CHE^c. Juntament amb l'abocament dels afluents líquids industrials, l'empresa aboca els seus llots sòlids residuals en un terreny ubicat a les ribes del Cinca.

Els anys 1997 i 1999 foren anys especialment crítics per les aigües i la biota del riu Cinca, doncs es registraren accidents importants per abocaments de DDT, tot produint una gran mortalitat de peixos (Terrado et al. 2006; de la Cal et al. 2008).

Segons dades facilitades per la CHE, les concentracions de DDTs en sediments del punt de control situat aigües avall de la planta química mostren una disminució d'aquestes concentracions en el temps (Figura 1.20). De totes maneres, a diferència de l'àrea de Flix, aquí l'isòmer majoritari sempre és el *p,p'*-DDE, i es podria pensar inicialment que no es tracta d'una aportació recent d'aquest plaguicida al medi. Malgrat això, s'ha vist que el ratio *DDT/DDE + DDD* no és útil en zones on hi ha la possibilitat de contaminació per dicofol. Això es deu a la presència en aquestes zones de *p,p'*-Cl-DDT, un producte intermediari en la síntesi del dicofol a partir del DDT. Aquest es converteix a *p,p'*-DDE a temperatures altes, per

^a United Nations Economic Commission for Europe

^b Periódico de Aragón (2008) <<http://www.elperiodicodearagon.com/noticias/noticia.asp?pkid=401586>>

^c Confederació Hidrogràfica de l'Ebre

exemple, en l'anàlisi cromatogràfica i en aquest cas existeix una sobreestimació de *p,p'*-DDE en les anàlisis (Risebrough et al. 1986).

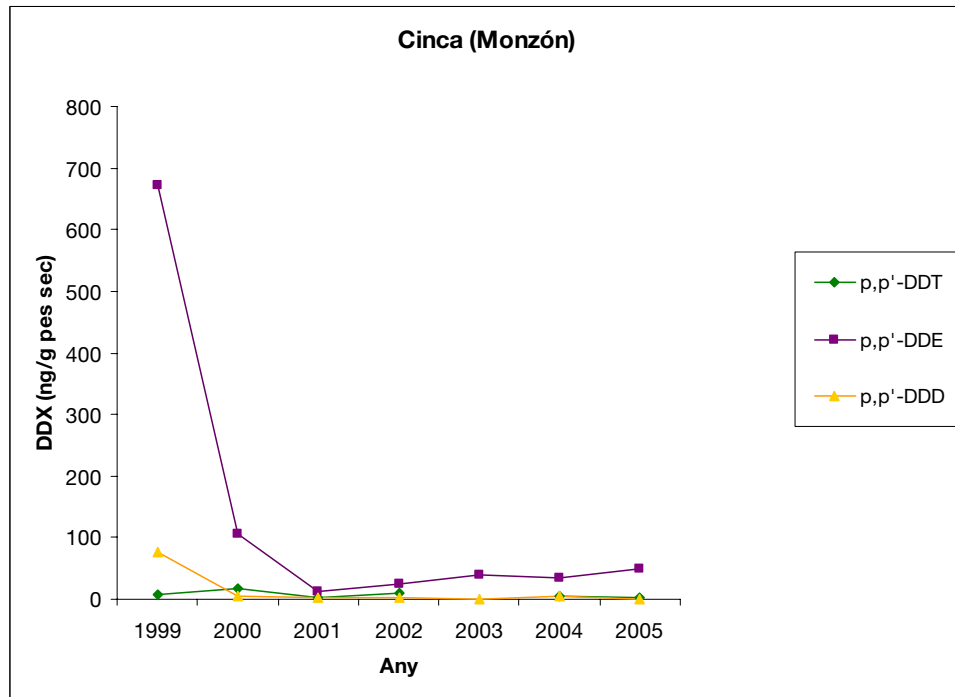


Figura 1.20. Variació temporal de les concentracions de DDX en sediments del riu Cinca a l'alçada de Monzón (ng·g⁻¹ pes sec) (Font: Dades publicades per la CHE)

1.4 OBJECTIUS GENERALS

Malgrat que la contaminació del riu Ebre per COPs és coneguda de fa temps, l'impacte d'aquesta en les diferents àrees que es troben sota influència del riu encara és desconeguda. Així, la contaminació per compostos organoclorats a l'Ebre és una qüestió d'estudi prioritari.

La contaminació per aquests compostos en diversos trams del riu Ebre és molt elevada en comparació als nivells descrits a la Península Ibèrica i en sistemes d'aigües continentals del món. Això representa un fet diferencial que mostra la necessitat d'estudiar l'impacte que les plantes clor-àlcali de Flix i Monzón han tingut en els ecosistemes del tram baix de la conca del riu Ebre i en la salut de la població que viu en aquesta àrea. Cal recordar que aigües avall d'aquestes factories l'aigua del riu s'utilitza per al consum humà, l'agricultura i la ramaderia.

El present treball de tesi doctoral continua una via d'investigació oberta en el Departament de Química Ambiental del CSIC fa més de 10 anys sobre el grau de salut ambiental del riu Ebre. En aquest cas concret es pretén estudiar la contaminació per compostos organoclorats emesos per les plantes clor-àlcali de Flix i Monzón en el tram baix de la conca del riu Ebre.

De forma més esquemàtica, els objectius genèrics d'aquesta tesi queden resumits en els punts següents:

1. Estudiar la dispersió atmosfèrica dels contaminants emesos per la planta de Flix
2. Estudiar l'impacte de la planta de Flix en l'activitat agrícola del tram baix de la conca del riu Ebre
3. Estudiar la mobilització dels contaminants de l'embassament de Flix aigües avall del riu Ebre
4. Caracteritzar i determinar l'origen dels residus de DDT de la conca del riu Ebre

CAPÍTOL 2

DISPERSIÓ ATMOSFÈRICA DE CONTAMINANTS
EMESOS PER LA PLANTA CLOR-ÀLCALI DE FLIX

2.1 INTRODUCCIÓ

2.1.1 ÚS DE LA VEGETACIÓ COM A INDICADORA DE LA CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA

Les concentracions de COPs en vegetació s'han utilitzat en varies investigacions per a avaluar el grau de contaminació atmosfèrica. La cera cuticular de les fulles adsorbeix els contaminants atmosfèrics i proporciona una mesura integrada dels nivells de COPs en aire. Això representa una clara avantatge sobre l'anàlisi directa dels contaminants en mostres atmosfèriques que donen informació únicament del moment puntual de la presa de la mostra. Diferents estudis científics han utilitzat la vegetació per a la monitorització de la presència de COPs en l'atmosfera tot aprofitant la bioacumulació d'aquests per part dels vegetals (Gaggi et al. 1985; Bacci et al. 1986; Simonich i Hites 1996; Tremolada et al. 1996; Holoubek et al. 2000; Barriada-Pereira et al. 2005; Grimalt i van Drooge 2006).

Estudis de la contaminació atmosfèrica a partir de la vegetació han permès identificar focus de contaminació (Meredith i Hites 1987; Hermanson i Hites 1990; Safe et al. 1992; Poon et al. 2005), determinar fluxos a nivell regional entre ciutats, països, continents, etc. (Jensen et al. 1992; Calamari et al. 1994; Kylin et al. 2003) o bé determinar la distribució global dels contaminants orgànics per tal de verificar la teoria de la destil·lació global dels compostos orgànics (Calamari et al. 1991; Simonich i Hites 1995). En referència als estudis on s'identifiquen focus d'emissió de contaminants s'ha utilitzat l'escorça dels arbres per a determinar les concentracions de PCBs a prop de plantes de tractament de residus i abocadors de Superfund (Indiana) (Meredith i Hites, 1987; Hermanson i Hites, 1990). L'estudi mostrà que les concentracions de PCBs disminuïen dràsticament amb la distància a les respectives fonts d'emissió. De manera semblant, Poon i col·laboradors (Poon et al. 2005) i Blais i col·laboradors (Blais et al. 2003) van investigar les emissions de PCBs i PCDD/Fs al medi ambient d'una planta de tractament de residus i transformadors situades a Cornwall i Swan Hills (ambdues a Canadà) fent servir fulles d'arç i pi, respectivament. Ambdós estudis van confirmar que les plantes de tractament actuaven com a fonts d'emissió atmosfèrica dels contaminants

estudiats i a més predominaven els congèneres més pesats de PCBs i PCDD/Fs en els punts més propers a les fonts d'emissió.

La vegetació pot acumular els contaminants orgànics a través del seu sistema radicular en contacte amb sòls contaminats o bé absorbir aquests a la cutícula de les fulles i posteriorment els estomes. Les rutes d'entrada dels contaminants orgànics depenen de les seves propietats físiques i químiques (lipofilicitat, solubilitat, constant de la llei de Henry, pressió de vapor, etc.), les condicions ambientals (temperatura ambient, contingut matèria orgànica del sòl, etc.) i l'espècie vegetal (contingut de lípids, superfície foliar, etc.) (Figura 2.1).

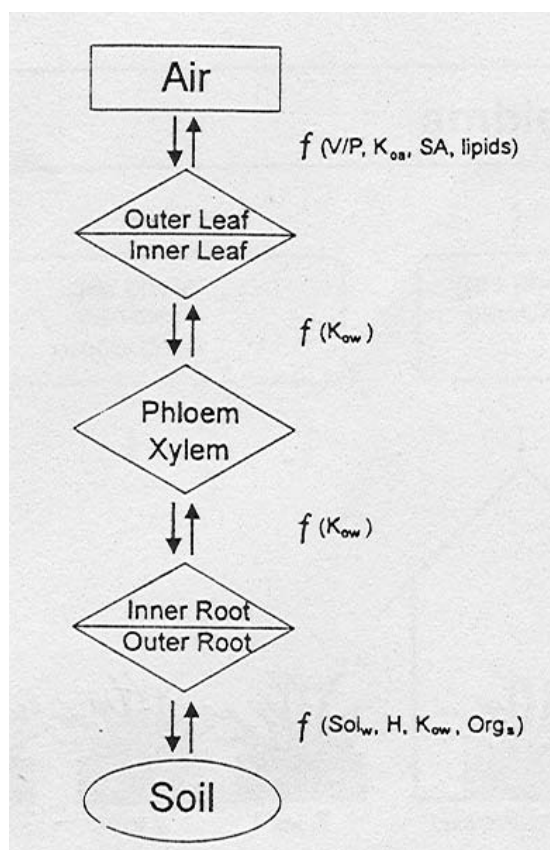


Figura 2.1. Model simplificat d'entrada de contaminants en vegetació (Simonich i Hites 1996)

Tenint en compte que l'absorció dels contaminants orgànics per part de les arrels implica una sèrie de particions consecutives i que els COPs tenen caràcter lipofílic i són poc solubles en aigua, la transferència d'aquests contaminants orgànics del sòl a la planta és negligible (Ryan et al. 1988). Els COPs absorbits en els sòls són retinguts per la matèria orgànica i difícilment passen de l'arrel de la planta. Diferents estudis mostren que la incorporació de COPs a la vegetació és principalment per via atmosfèrica perquè la seva lipofilicitat i la baixa solubilitat en aigua fa que l'absorció per les arrels i posterior transport

pel sistema vascular de la planta difícil (Gaggi et al. 1985; Bacci et al. 1990; Welschpausch et al. 1995; Tremolada et al. 1996).

La transferència de contaminants entre aire i planta es produeix a través de tres mecanismes: absorció gaseosa de la superfície foliar, deposició seca o humida i absorció del contaminant a través de l'estoma de la planta. La predominança relativa d'un d'aquests processos per part d'un compost determinat és funció del seu coeficient de partició octanol-aire ($\log K_{OA}$) (Bohme et al. 1999; McLachlan 1999; Poon et al. 2005) (Figura 2.2). El model proposat mostra com els compostos més volàtils ($\log K_{OA} < 8.5$) es troben majoritàriament en la fase gasosa de l'aire i l'entrada a la planta es produeix mitjançant un equilibri de partició, per això tenen valors del coeficient de partició planta-aire ($\log K_{VG}$) petits. D'altra banda, els menys volàtils ($\log K_{OA} > 11$) s'acumulen en vegetació per deposició dels aerosols ja que aquests tenen més tendència en trobar-se a la fase particulada de l'aire. Entre els congèneres dels PCBs els que són més volàtils són aquells que tenen un número menor d'àtoms de clor.

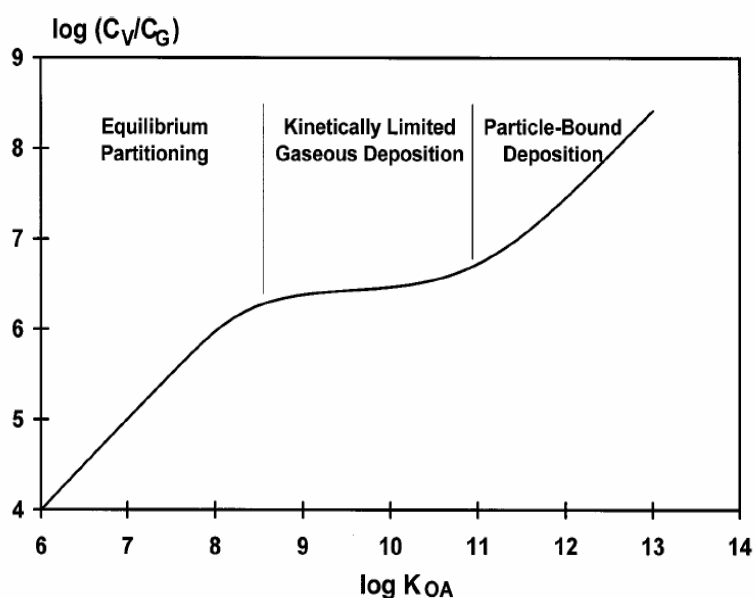


Figura 2.2. Log C_V/C_G vs log K_{OA} per a l'identificació del principal procés d'entrada de contaminants aire – planta (McLachlan 1999).

Molts d'autors proposen que la gran superfície específica de les fulles i el contingut lipídic de les ceres que les recobreixen fan de la vegetació un compartiment idoni per a l'acumulació de contaminants orgànics (Calamari et al. 1991). Fins i tot es diu que la massa forestal pot actuar com a filtre de contaminants orgànics entre l'atmosfera i el sòl (McLachlan i Horstmann 1998) i que per aquesta raó aquesta s'ha d'incloure en el model de fugacitat dels compostos orgànics perquè la superfície forestal global és de 4 bilions d'hectàrees o el que és el mateix, el 80% de la superfície terrestre (Mackay et al. 2006). Tenint en compte aquest fet, les masses forestals tenen una influència considerable en la distribució de COPs a nivell global (Nizzetto et al. 2007) i actuarien com un compartiment d'emmagatzematge de COPs.

S'ha de considerar que els COPs tendeixen a acumular-se en compartiments rics en carboni orgànic i que tota aquesta massa forestal representa entre 1 i 3 bilions de tones de carboni (Dixon et al. 1994).

A part d'això és important l'estudi de la vegetació per a la quantificació de l'exposició que tenen els humans i fauna en general a aquests contaminants a través del consum directe o indirecte de les plantes que representen el primer nivell d'una xarxa tròfica (McLachlan 1996).

L'ús d'espècies vegetals diferents com a mostrejadors passius d'aire pot donar resultats de significació ambiental diferent (Ockenden et al. 1998; Dawn Pier et al. 2002). Aquestes diferències són degudes primerament pel contingut de lípids de les fulles, per aquest motiu és necessari conèixer el seu contingut quan es volen comparar els resultats d'espècies diferents (Simonich i Hites 1996), com també l'àrea foliar de la massa forestal considerada (Moeckel et al. 2008).

La vegetació també es pot utilitzar per a la mesura de la contaminació atmosfèrica per Hg (Ericksen et al. 2003), ja que existeix una similitud entre les propietats físico-químiques del Hg amb les dels COPs. Així s'ha utilitzat la vegetació per a estudiar l'impacte ambiental de les mines de mercuri situades a Almadén (Espanya) (Huckabee et al. 1983). La retenció en fulles es produeix en primer lloc per reaccions d'adsorció en la superfície foliar (Munthe et al. 1995) i en segon lloc per absorció Hg⁰ als estomes (Lindberg et al. 1998). Per altra banda les fulles poden reintroduir Hg a l'aire quan les concentracions d'aquest són baixes. La temperatura ambient és una variable que influeix en el grau d'acumulació (Dill et al. 2006).

2.1.2 RECULL BIBLIOGRÀFIC

S'ha realitzat un recull bibliogràfic de treballs fets en matrius vegetals on s'analitzen els mateixos contaminants que en el present estudi. Aquests s'enumeren a les Taules 2.1 i 2.2. Aquesta compilació serà de gran utilitat en la discussió dels nivells observats en el present estudi. En cada estudi s'indica l'espècie vegetal estudiada atès que el tipus d'espècie és un factor determinant en l'acumulació de COPs. Malgrat la gran diversitat espècies estudiades no s'ha trobat cap altre estudi realitzat en fulles d'olivera.

Taula 2.1. Estudis de contaminació per Hg a partir de mostres de vegetació ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

ÀREA	ESPÈCIE VEGETAL	Hg	REFERÈNCIA
Mina mercuri, Mount Amiata (Itàlia)	<i>Pinus nigra</i>	2.02	(Bargagli et al. 1986)
Planta clor-àlcali (Índia)	<i>Oryza sativa</i>	1.85	(Panda et al. 1990)
Zona minera (Xina)	Cultius agrícoles	0.26	(Qiu et al. 2006)
Zona minera, Almadén (Espanya)	<i>Quercus sp</i>	89	(Huckabee et al. 1983)
Zona industrial (Tarragona, Espanya)	<i>Beta vulgaris</i>	0.11	(Nadal et al. 2004)

Taula 2.2. Estudis de contaminació per COPs a partir de mostres de vegetació (ng·g⁻¹)

ÀREA	ESPÈCIE VEGETAL	ΣDDT ^a	α-HCH	γ-HCH	ΣPCB	HCB	REFERÈNCIA
Victoria Land (Antàrtida)	Moltes	4.2	1.5	0.8	29 ^o	1.4	(Borghini et al. 2005)
Zona rural (Eslovàquia)	Pi	30.7	14.0	27.0		13.0	(Calamari et al. 1994)
Zona rural (Itàlia)		25.5	4.3	4.5		7.1	
Zona rural (Finlàndia)		0.9	7.0	2.9		2.2	
Zona rural (Holanda)		3.5	3.9	13.0		3.8	
Zona rural (Àustria)		4.3	7.7	19.0		7.7	
Zona rural (Grècia)		11.2	6.9	6.6		5.9	
Zona remota, Nova Delhi (Índia)	<i>Mangifera indica</i>	110	107.0	14.0		<0.1	(Calamari et al. 1991)
Zona remota (Bolívia)		2.0	1.1	0.8		0.18	
Zona rural (Himalàia, Xina)	Conífera	1.7 - 11		1.3 - 2.9			(Wang et al. 2006)
Zona remota (Canadà)	Conífera	0.1			0.05-17.5	0.3	(Davidson et al. 2003)
Zona industrial (República Txeca)	<i>Pinus sylvestris</i>	<0.1	0.2	2.0		2.6	(Holoubek et al. 2000)
Zona forestal (Suècia)	<i>Pinus sylvestris</i>	0.23	2.2	2.2		0.14	(Kylin et al. 2003)
Zona rural (Noruega)	<i>Pinus sylvestris</i>	0.13	1.1	1.1	0.4 ^c	1.2	(Ockenden et al. 1998)
Zona urbana (Austràlia)	<i>Melaleuca leucadendra</i>					3.5	(Muller et al. 2001)
Zona industrial Serpukhov (Rússia)	Julivert				130-1490 ^d		(Bobovnikova et al. 2000)
Zona forestal (Suècia)	<i>Picea abies</i>				1-3 ^e		(Brorstrom-Lunden i Lofgren 1998)
Canadà Àrtic	Vàries				0.11-49.000 ^f		(Dawn Pier et al. 2002)
Pirineus (Catalunya)	<i>Pinus uncinata</i>				3.0 - 4.8 ^g		(Grimalt i van Drooge 2006)
Zona rural, 1985-99 (Regne Unit)	Cultius agrícoles				28.0		(Jones et al. 1992)
Zona urbana, Milà (Itàlia)	Conífera				38.0		(Notarianni et al. 1998)
Zona industrial (Canadà)	<i>Acer macrophyllum</i>				1-49 ^f		(Poon et al. 2005)

^a Suma de DDT, DDD, DDE; ^b 19 congèneres; ^c 7 congèneres; ^d 62 congèneres; ^e 7 congèneres; ^f 43 congèneres

2.1.3 OBJECTIUS ESPECÍFICS

L'estudi inclòs en aquest apartat pretén avaluar la dispersió per via atmosfèrica dels COPs emesos per la planta clor-àlcali de Flix i/o els fangs contaminats de l'embassament. Aquest estudi s'ha realitzat a partir de la determinació de les concentracions d'aquests compostos en fulles d'olivera com a indicadores indirectes dels nivells atmosfèrics de contaminants. Concretament s'intenta resoldre els problemes següents:

- Optimitzar el mètode analític per a l'anàlisi de COPs en vegetació (concretament en fulles d'olivera), com a etapa prèvia abans d'abordar els altres aspectes
- Determinar les concentracions de COPs i Hg en fulles d'olivera dels punts de mostreig seleccionats a l'entorn de la font d'emissió de contaminants, en aquest cas, la planta clor-àlcali de Flix
- Determinar si l'entorn industrial i l'embassament de Flix representa un focus de contaminació dels contaminants estudiats
- Delimitar la magnitud de la dispersió d'aquests contaminants
- Relacionar la dispersió de cada contaminant amb les respectives propietats físico-químiques

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG

Es realitza la determinació de les concentracions de COPs en 43 mostres de fulles d'olivera (*Olea europaea*) agafades entre la planta clor-àlcali i un radi de 40 km al seu voltant. S'utilitza aquesta espècie vegetal per la seva gran abundància i distribució en tota la zona d'estudi. S'estudia només una espècie per evitar variabilitat entre espècies diferents. Els punts de mostreig es van escollir fent 5 cercles al voltant de la font d'emissió a 1, 5, 10, 20 i 40 km i les mostres es van recollir en una sola campanya i amb condicions climàtiques semblants, entre els dies 2 i 3 de febrer de 2006. La localització precisa de cada punt de mostreig es determinà mitjançant GPS^a (Taula 2.3. i Figura 2.3.). La planta es troba a 41° 13' 56.84"N, 0° 32' 39.54"E.

2.2.2 TRACTAMENT DE LA MOSTRA

Les fulles d'olivera es recullen amb unes tisores netejades prèviament amb dissolvents orgànics i procurant no tocar les fulles amb la superfície de les mans. Cada mostra està composta de fulles provinents d'un sol arbre en cada punt de mostreig però se n'agafen a diferents branques dins d'aquest. Les fulles estan situades a més de 10 cm del final de la branca per assegurar-nos que es tracta de les fulles més velles que té l'arbre. S'agafa una alícuota per a l'anàlisi de COPs i una altra per l'anàlisi de Hg. Aquestes es guarden en tubs de vidre i bosses de plàstic respectivament. Ambdues es transporten al laboratori a <0 °C i allà es congelen a -20 °C fins a l'hora de l'anàlisi.

2.2.3 ANÀLISI DE COPs

2.2.3.1 PES SEC I CONTINGUT LIPÍDIC

El pes sec es determina a partir d'alíquotes de la mostra (0,5 – 1 g). Aquestes es liofilitzen durant 24 hores i el contingut d'aigua es calcula mitjançant la diferència de pes abans i després de la liofilització. El contingut lipídic es determina per gravimetria mitjançant extracció amb hexà (HEL^b). Amb aquesta finalitat s'agafa una fracció coneguda de dissolvent (hexà) obtingut després de l'extracció amb Soxhlet (20%) i es transfereix a un vial que s'ha pesat prèviament i es porta a sequedat sota un corrent de nitrogen fins a aconseguir pes constant.

^a Sistema de posicionament global o Global positioning system en terminologia anglesa

^b Hexane-extractable lipids (HEL)

Taula 2.3. Localització dels punts de mostreig de fulles d'olivera (n = 43)

Mostra	Latitud	Longitud	Distància a la font d'emissió (km)
1BB	41.5097222	0.84219444	40.0
2SO	41.5462778	0.48386111	35.3
3CA	41.4642222	0.09694444	45.0
4ME	41.3683611	0.30791667	24.5
5PA	41.2906944	0.07605556	39.1
6CL	41.0113889	0.18708333	38.2
7BA	41.0791389	0.42466667	19.3
8PB	41.0281111	0.52502778	22.6
9XE	40.9209444	0.49086111	34.7
10VA	41.0204444	0.82336111	33.5
11MO	41.1080833	0.68627778	18.5
12GA	41.1472500	0.64433333	12.9
13VI	41.1878889	0.59391667	6.7
14AS	41.1853889	0.56097222	5.4
15VI2	41.1912500	0.59352778	6.4
16TE	41.1992778	0.63208333	8.6
17LF	41.1571944	0.47725000	9.6
18AS2	41.1284167	0.54619444	11.4
19FL1	41.2227500	0.54647222	1.2
20FL2	41.2288611	0.54600000	0.7
21FL3	41.2351944	0.54569444	0.8
22FL4	41.2385556	0.52519444	1.3
23FL5	41.2373889	0.51902778	1.7
24BO	41.2472500	0.50983333	2.9
25FL6	41.2258056	0.54183333	0.7
26FL7	41.2223333	0.54097222	1.0
27FL8	41.2270833	0.53258333	0.6
28RI	41.2468333	0.49336111	4.1
29RI2	41.2333333	0.44163889	8.0
30SB	41.2238889	0.39019444	12.3
31AL	41.2673056	0.47908333	6.3
32LF2	41.2346944	0.48369444	4.5
33RP	41.2648889	0.53822222	3.8
34CL	41.3005278	0.52722222	7.8
35LC	41.3708333	0.54269444	15.5
36LG	41.3487500	0.66841667	17.0
37BO	41.3006944	0.60794444	9.7
38LP	41.2636111	0.57488889	4.8
39FS	41.1440833	0.83183333	26.4
40FL9	41.2336944	0.54350000	0.6
41FL10	41.2375278	0.52520000	1.3
42FL11	41.2415278	0.50722000	2.8
43FL12	41.2470278	0.55805556	2.5

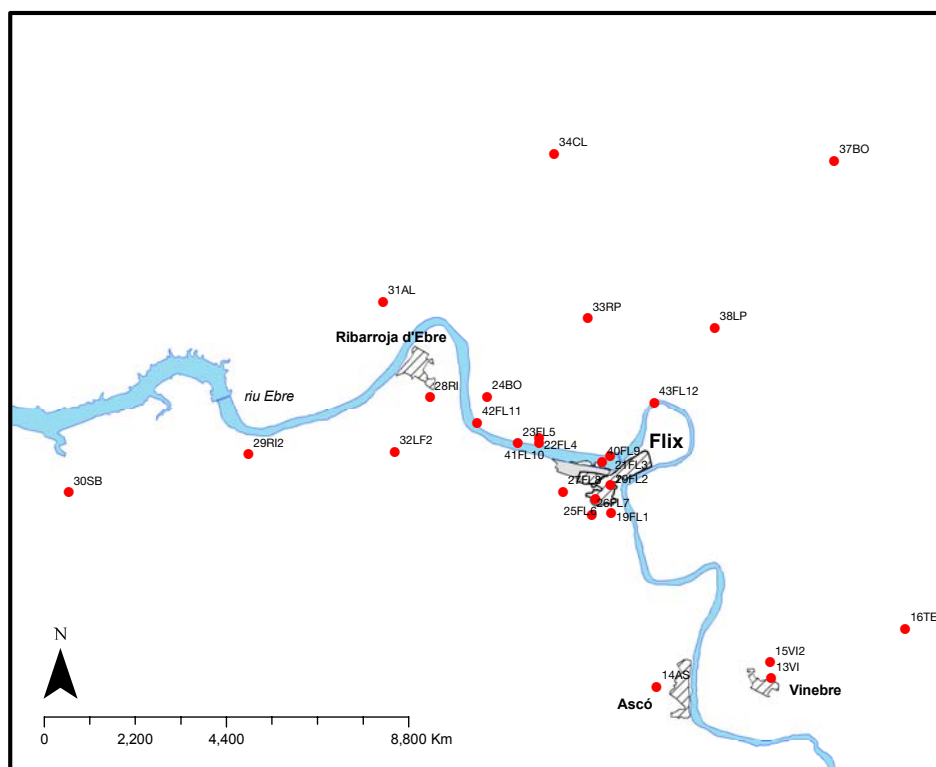
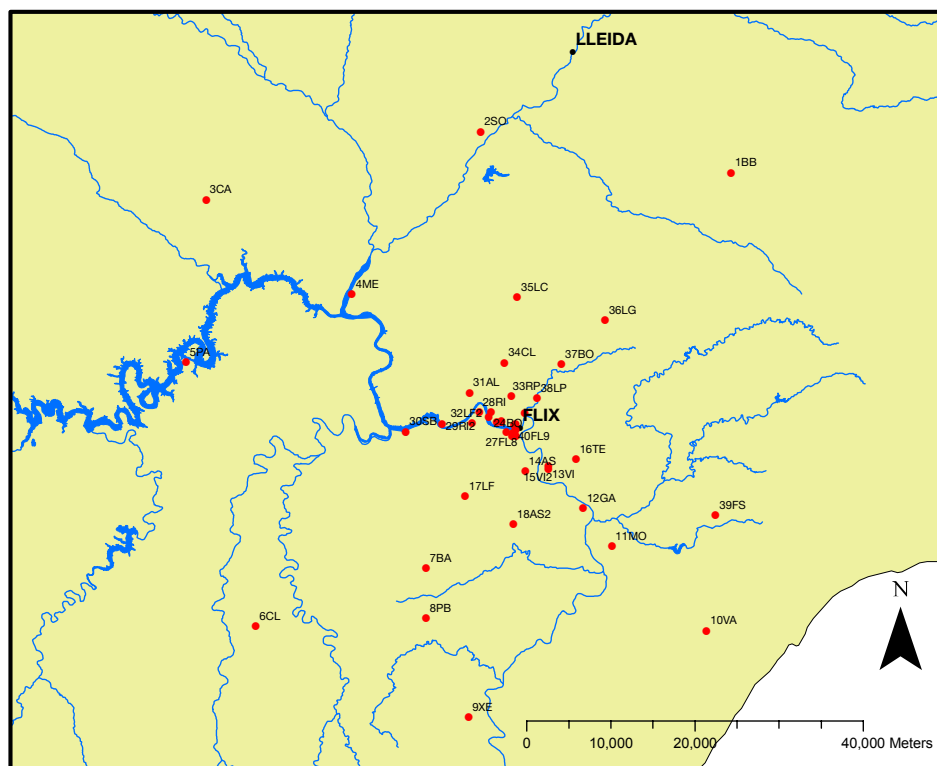


Figura 2.3. Localització dels punts de mostreig

2.2.3.2 MATERIALS I REACTIUS

Els dissolvents utilitzats, n-hexà, isooctà, diclorometà (DCM) i acetona són de la categoria per a l'anàlisi de traces de Merck (Darmstadt, Alemanya). L'àcid sulfúric concentrat 95-97%, el sulfat sòdic, la sílica gel 40 (0,063 – 0,200 mm) i l'òxid d'alumini^a neutre 90 (70-330 mesh) són també de Merck. La llana de vidre i el Carburundum eren de Panreac (Barcelona, Catalunya, Espanya). Els cartutxos de cel·lulosa (22 d.i.^b x 80 mm) són de Whatman Ltd (Anaheim, CA). L'alúmina, la sílica gel, el sulfat de sodi i el Carburundum es netegen mitjançant una extracció amb Soxhlet amb n-hexà:DCM (4:1,v/v) durant les 24 hores prèvies al seu ús. L'alúmina, el sulfat de sodi i la sílica gel s'activen a 400°C, 400°C i 120°C respectivament. L'alúmina i la sílica gel es desactiven al 5% amb aigua Milli-Q.

α - i γ - HCHs, HCB, PeCB, PCBs (#28, #52, #101, #118, #138, #153 and #180), els sis isòmers de DDTs i una mescla de tots els policloroestirens analitzats (vegeu 1.2.2) són de Dr.Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanya). Els patrons dels policloronaftalens analitzats (CN-75, CN-73, CN-66, CN-52 i CN-36) (vegeu 1.2.2) són de Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA USA). A més a més, s'utilitzen els PCBs 30 i 200 com a patrons de recuperació i els PCBs 142 i 209 com a patrons d'injecció. Aquests també són de Dr. Ehrenstorfer i s'utilitzen com a patrons després de comprovar la seva absència en la mostra ambiental original a analitzar.

El material de vidre no volumètric es neteja primerament amb aigua i sabó. Posteriorment es summergeix en un bany d'ultrasons amb detergent alcalí Extran AP 13 de Merck (Darmstadt, Alemanya) durant 15 minuts. Després s'esbandeix amb aigua de l'aixeta i posteriorment amb aigua Milli-Q. A continuació s'esbandeix amb acetona i s'asseca a 80°C en un estufa. Les pipetes Pasteur i vials, com també els tubs de centrífuga es netegen a 400°C durant 12 hores mitjançant una mufla.

2.2.3.3 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ

Les fulles d'olivera (2 - 2.5 g en pes fresc aproximadament) es congelen amb nitrogen líquid i es mesclen amb 5 g de sulfat de sodi en un morter per tal d'extreure l'aigua fins que s'obté una pols fina. La mostra, col·locada en cartutxos de cel·lulosa, s'extreu amb 100 mL de n-hexà mitjançant Soxhlet durant 24 hores. Aquests cartutxos de cel·lulosa s'han netejat prèviament durant 24 hores en Soxhlet amb hexà. Els patrons de recuperació (PCB 30 i 200) s'afegeixen en totes les mostres i els blancs experimentals abans de l'extracció. L'extracte obtingut, excepte el 20% que s'extreu per a la determinació de lípids (vegeu 2.2.3.1), es redueix en volum amb un rotavapor (20°C, 20 Torr) fins a 1 mL. Es realitza una primera

^a d'aquí en endavant, alúmina

^b diàmetre intern (d.i)

purificació de la mostra es realitza amb una columna cromatogràfica (d.i. 0.9 cm, longitud 30 cm) reblerta amb n-hexà i els adsorbents següents: 7 g de sílica gel (a baix) i 7 g d'alúmina neutra (a dalt). La columna s'elueix primer amb 30 mL de n-hexà (els 15 mL primers en descarten per eliminar els hidrocarburs de l'extracte final), una segona fracció amb 20 mL d'hexà:DCM (9:1 v/v) i l'última fracció amb 30 mL d'hexà:DCM (4:1 v/v). Aquesta columna es va optimitzar per obtenir bones elucions dels compostos d'interès i alhora l'eliminació dels hidrocarburs característics de les fulles (Figura 2.4) així com per a obtenir bones recuperacions dels compostos analitzats (Taula 2.4). Aquesta es va optimitzar a partir d'una columna ja descrita en la bibliografia (Aceves et al. 1988). S'ajunten totes les fraccions eluïdes excepte els primers 15 mL d'hexà i es torna a reduir el volum fins a 1mL. Es realitza una segona purificació amb àcid sulfúric concentrat. L'extracte anterior es traspassa a un tub de centrífuga de 15 mL (Pirex SVL 611/54, Afora), on s'afegeixen 2 mL d'àcid sulfúric. Després d'agitar la mostra amb àcid durant 1 minut, la mescla es centrifuga, es treu l'àcid i es torna a afegir àcid fins que aquest queda blanc i transparent (generalment és necessari repetir aquest pas 3 vegades). L'extracte resultant (el sobrenadant) es torna a reduir fins a 0.5 mL amb rotavapor. Aquest es transfereix a un vial i es concentra quasi a sequedat sota un flux de nitrogen. Finalment la mostra es redissol amb 50 µl d'isooctà.

Compost				
Hidrocarburs				
PeCB				
HCB				
PCB 28				
PCB 52				
PCB 101				
PCB 118				
PCB 153				
PCB 138				
PCB 180				
p,p'-DDE				
p,p'-DDT				
α-HCH				
γ-HCH				
Volum	15 mL	15 ml	20 mL	30 ml
Eluent	n-hexà	n-hexà	hexà:DCM (9:1) v/v)	hexà:DCM (4:1 v/v).
Fracció	F0	F1	F2	F3

Figura 2.4. Elució de COPs i hidrocarburs en la columna cromatogràfica desenvolupada per a la purificació de mostres de fulles d'olivera

Taula 2.4. Recuperacions dels compostos d'interès en la columna cromatogràfica

Compost	Recuperació (%)
PeCB	89
HCB	90
PCB 28	57
PCB 52	64
PCB 101	65
PCB 118	84
PCB 153	71
PCB 138	93
PCB 180	89
<i>p,p'</i> -DDE	81
<i>p,p'</i> -DDT	106
α -HCH	57
γ -HCH	70

2.2.3.4 ANÀLISI INSTRUMENTAL

Just abans de dur a terme l'anàlisi cromatogràfica s'afegeix el patró d'injecció (50 μ l de PCB 142 per a l'anàlisi en GC-ECD o 50 μ l de PCB 209 per a l'anàlisi de GC-MS (NICI)) per tal de corregir la variabilitat de l'instrument. L'anàlisi cromatogràfica de tots els compostos analitzats es fa tal i com es descriu a l'apartat 1.2.1 (pel PeCB, HCB, DDTs, PCBs i HCHs) i l'apartat 1.2.2 (pels PCEs i PCNs). La separació dels compostos de l'extracte de fulles d'olivera obtinguda en el GC-ECD es mostra a la Figura 2.5.

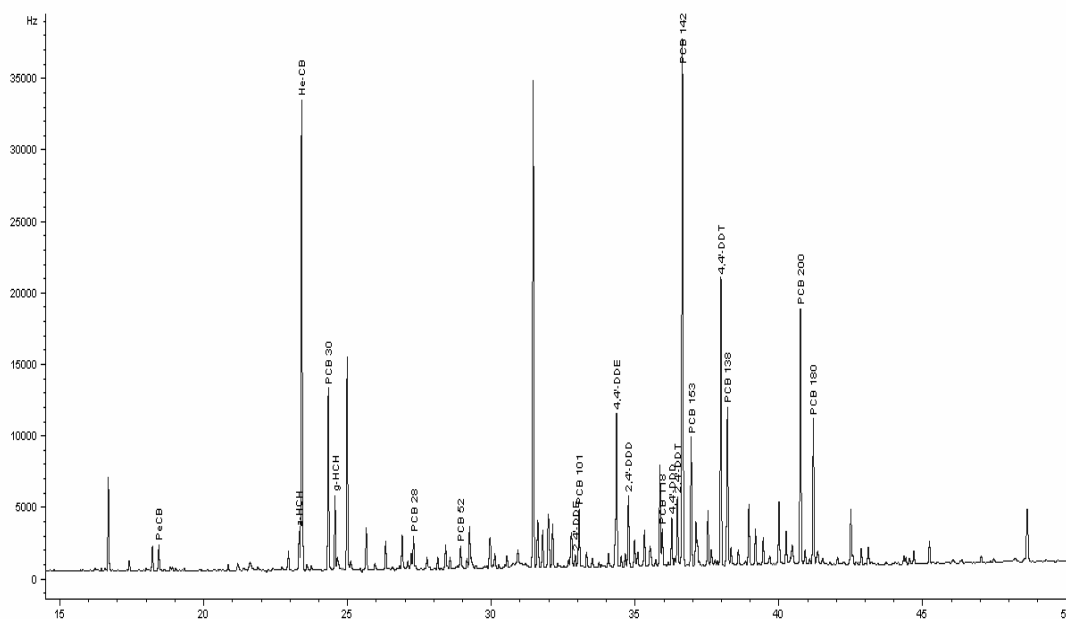


Figura 2.5. Cromatograma obtingut per GC-ECD d'un extracte de fulles d'olivera (*Olea europaea*)

2.2.3.5 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA

S'ha realitzat un blanc analític cada 6 mostres analitzades. En la quantificació per GC-ECD s'han utilitzat els blancs pel càlcul dels límits de quantificació (LOQ)^a i els límits de detecció (LOD)^b dels compostos analitzats per GC-ECD (Taula 2.5). En el cas de les anàlisis per GC-MS/NICI (PCEs i PCNs), com que no es pot detectar cap senyal en el blanc analític, els LODs i LOQs es calculen a partir de la mitjana de l'alçada de la resposta del soroll a prop dels pics dels analits en unes quantes mostres diluïdes (Taula 2.6).

L'addició de patrons de recuperació a l'inici del procediment analític permet avaluar les pèrdues de l'analit durant el tractament de la mostra i la correcció posterior de les dades analítiques pel factor de pèrdues. Els compostos triats com a patrons de recuperació, el PCB 30 i 200, compleixen una sèrie de requisits, com no trobar-se en el medi ambient i tenir unes característiques físiques i químiques semblants als compostos d'interès. La mitjana dels patrons de recuperació és de 76±13 i 82±14% pel PCB 30 i PCB 200 respectivament. Les recuperacions de PCB 30 i 200 s'utilitzen per corregir els compostos més i menys volàtils respectivament. La identificació i quantificació dels compostos d'interès es realitza mitjançant la injecció de patrons externs a diferents concentracions.

Taula 2.5. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats per GC-ECD (ng·g⁻¹ pes sec) en fulles d'olivera

Compost	Mitjana	Desviació estàndard	LOD ¹	LOQ ²
PeCB	0.01	0.01	0.02	0.03
HCB	0.03	0.01	0.07	0.10
α-HCH	0.01	0.01	0.04	0.05
γ-HCH	0.03	0.01	0.04	0.05
PCB 28	0.01	0.01	0.04	0.05
PCB 52	0.11	0.07	0.30	0.44
PCB 101	0.11	0.05	0.24	0.34
PCB 118	0.04	0.03	0.12	0.17
PCB 153	0.03	0.01	0.07	0.09
PCB 138	0.06	0.03	0.15	0.21
PCB 180	0.01	0.01	0.02	0.03
o,p'-DDE	0.01	0.01	0.01	0.01
p,p'-DDE	0.01	0.01	0.02	0.03
o,p'-DDD	0.10	0.04	0.20	0.28
p,p'-DDD	0.00	0.01	0.01	0.02
o,p'-DDT	0.01	0.01	0.03	0.04
p,p'-DDT	0.02	0.01	0.04	0.04

¹ calculat com $LOD = y_b + 3s_b$

² calculat com $LOQ = y_b + 5s_b$, on y_b és la mitjana i s_b la desviació estàndard del blanc analític

^a Limits of quantification (LOQ) en terminologia anglesa

^b Limits of detection (LOD) en terminologia anglesa

Taula 2.6. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats per GC-MS/NICI ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec) en fulles d'olivera

Compost	Mitjana	Desviació estàndard	LOD ¹	LOQ ²
PeCE	0.001	0.001	0.002	0.003
α-HxCE	0.001	0.001	0.002	0.002
z-β-HxCE	0.001	0.001	0.004	0.007
E-β-HxCE	0.001	0.001	0.003	0.005
α-β-HpCE	0.002	0.001	0.002	0.003
β-β-HpCE	0.003	0.001	0.005	0.007
E-α-β-HpCE	0.001	0.001	0.005	0.007
OCE	0.001	0.001	0.004	0.005
PCN 36	0.010	0.000	0.010	0.049
PCN 52	0.001	0.001	0.006	0.033
PCN 66	0.010	0.001	0.007	0.035
PCN 73	0.010	0.001	0.009	0.044
OCN	0.010	0.001	0.015	0.074

¹ calculat com $\text{LOD} = y_b + 3s_b$

² calculat com $\text{LOQ} = y_b + 5s_b$, on y_b és la mitjana i s_b la desviació estàndard de la quantificació de l'alçada del soroll

2.2.4 ANÀLISIS DE MERCURI

Les fulles d'olivera (aproximadament 0.5 g de pes fresc) de cada punt de mostreig es tallen a trossets molt petits (25mm^2) mitjançant unes tisores. A continuació es realitza una digestió de cada mostra amb 8 mL d'àcid nítric concentrat (HNO_3) en un recipient de Teflon (Baker Instra) col·locat en un forn microones (Miltestone Ethos Plus) a 210°C . Posteriorment s'addicionen 2 mL de H_2O_2 a temperatura ambient i després 0.5 mL de HF. Tota aquesta mescla s'escalfa a 220°C . Un cop la mostra està digerida es dilueix amb 20 mL d'aigua filtrada i desionitzada.

L'anàlisi instrumental per a l'anàlisi del mercuri elemental es realitza per espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS)^a (Perkin Elmer ELAN 6000). La calibració de l'equip es porta a terme amb 5 patrons amb HNO_3 a l'1%, tot utilitzant rodi (Rh) com a patró de recuperació. El límit de detecció (LOD) del mercuri és de $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Aquestes anàlisis es van realitzar en els laboratoris dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB^b).

^a Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) en terminologia anglesa

^b Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. <<http://www.sct.ub.es/>>

2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

2.3.1 CONCENTRACIONS DE COPs I MERCURI

Les concentracions obtingudes de COPs i Hg en cada una de les 43 mostres de fulla d'olivera (*Olea europaea*) recollides en un radi de 40 Km al voltant de la planta clor-àlcali de Flix es mostren a les Taules I.1 i I.2 de l'Annex d'aquesta memòria. Les dades s'han ajustat segons el contingut d'aigua per tal d'expressar totes les concentracions en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec.

Les concentracions d'HCB en fulles d'olivera, el principal contaminant emès a l'atmosfera per la planta clor-àlcali de Flix, varien entre 0.25 i 24.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Els nivells d'HCB observats a dins el radi d'influència de la fàbrica són aproximadament 14 vegades més alts que a l'exterior d'aquest radi. El radi d'influència de la planta clor-àlcali per l'HCB és de 14.3 km, aquests valors s'indiquen a la Taula 2.7 i més endavant s'explica com s'han calculat. Els nivells d'HCB observats a fora de la zona d'influència de les emissions de la planta clor-àlcali són similars als que s'han observat, per exemple, en fulles de pi d'àrees remotes del Canadà (Davidson et al. 2003) i en altres zones rurals (Calamari et al. 1991). Tanmateix, els nivells d'HCB que es troben en mostres recollides just al costat de la planta clor-àlcali són superiors a les que s'observen en la majoria de zones rurals d'Europa (Calamari et al. 1994). Les concentracions d'HCB que s'han trobat en aquesta tesi doctoral es troben entre les més altes que s'han trobat quan es comparen amb altres estudis fets en vegetació. Els nivells de PeCB varien entre "no detectats" (*nd*) i 1.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Els nivells d' α - i γ -HCH observats estan compresos en els intervals 0.1 - 0.7 i 0.2 - 2.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament. Aquests últims són similars a altres trobats en altres llocs d'Europa (Ockenden et al. 1998; Holoubek et al. 2000; Kylin et al. 2003).

Les concentracions dels congèneres individuals de PCBs en les fulles d'olivera varien entre 0.04 i 3.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i el total de PCBs (suma dels 7 congèneres) varien entre 0.90 i 20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Els nivells de PCBs totals observats a dins del radi d'influència de la font d'emissió són aproximadament 3 vegades superiors als situats a fora d'aquest radi d'influència (Figura 2.6 a). En comparació amb altres estudis, els nivells observats de PCBs al voltant de la planta clor-àlcali són més alts que els que s'observen en zones remotes i rurals d'Europa (Tremolada et al. 1996; Grimalt i van Drooge 2006) però similars a altres observats en zones industrials (Notarianni et al. 1998; Bobovnikova et al. 2000; Dawn Pier et al. 2002; Poon et al. 2005). En referència a la composició relativa de cada congèner de PCBs, el PCB 101 predomina en les mostres més llunyanes a la planta clor-àlcali (24%), en canvi el PCB 138 predomina en les mostres més properes (22%). Així doncs, al costat de la planta clor-àlcali predominen els congèneres

més pesats (el 153, 138 i 180), mentre que els més volàtils predominen als punts més llunyans a la font. La composició relativa dels congèneres de PCBs és semblant a la composició que s'observa en l'espècie *Pinus uncinata* dels Pirineus (Grimalt i van Drooge 2006).

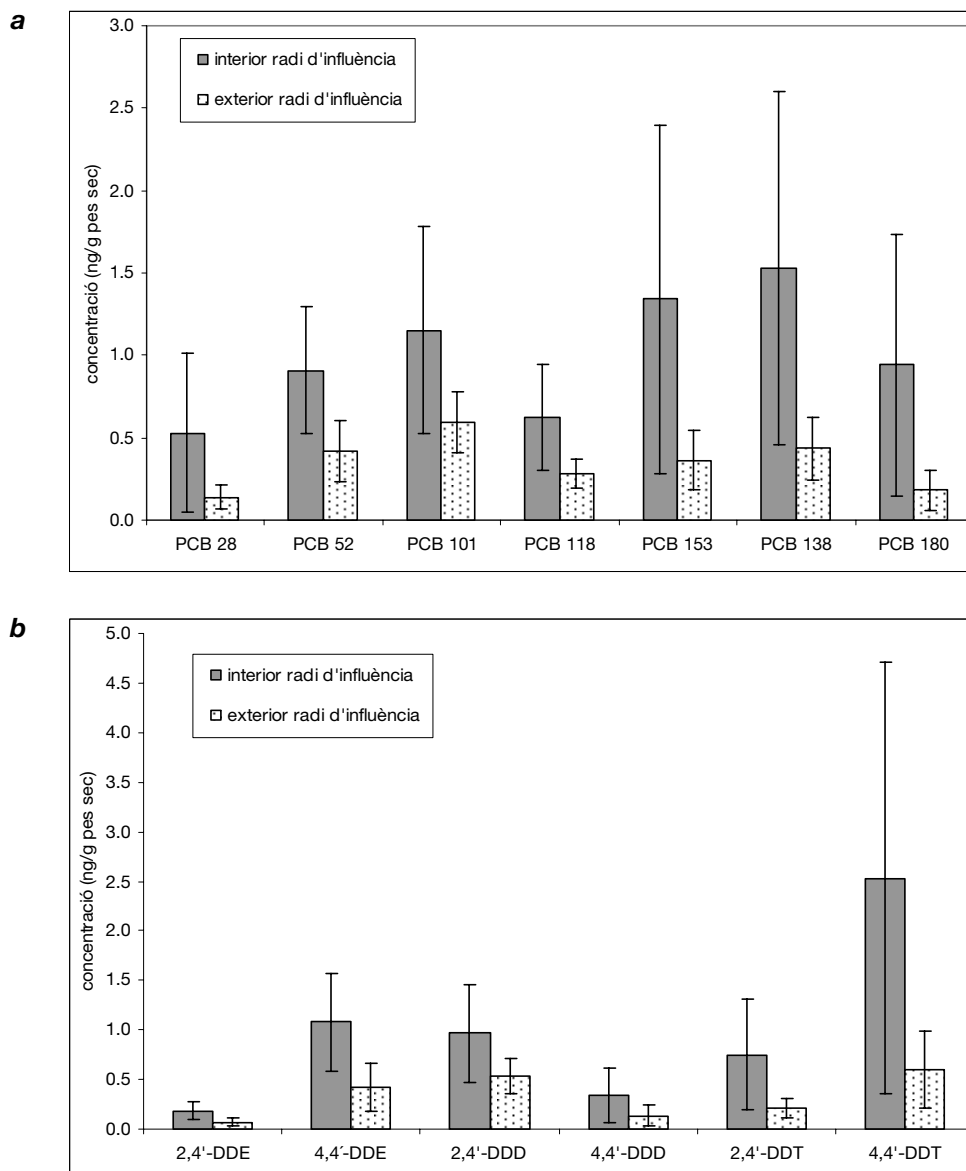


Figura 2.6. Concentracions mitjanes (a) dels congèneres individuals de PCBs i (b) isòmers de DDT en fulles de l'espècie *Olea europaea* a l'interior i a l'exterior del radi d'influència de la planta clor-àlcali (les barres d'error corresponen a la desviació estàndard).

Els isòmers de DDT, DDE i DDD es detecten en totes les mostres analitzades i són superiors al costat de la planta clor-àlcali que en punts llunyans, aproximadament 4, 2.5 i 2.6 vegades respectivament (Figura 2.6 b). Els nivells de DDTs (suma de l' *o,p'*- i *p,p'*-DDT) varien entre 0.25 i 11 ng·g⁻¹ i són comparables als que es troben en altres zones rurals d'Europa i d'arreu del món (Calamari et al. 1991; Calamari et al. 1994). Gairebé en totes les mostres els nivells de DDTs eren superiors als de DDEs (suma *o,p'*- i *p,p'*-), amb un valor mitjà de la relació DDT/DDE de 2.3. Els valors alts d'aquesta relació indiquen una font recent de DDT ja que en

el medi ambient el DDT es converteix a DDE (Davidson et al. 2003). Aquestes relacions s'han calculat en alguns països d'Europa i també d'arreu del món per Calamari i col·laboradors; una relació *DDT/DDE* superior a 1 s'ha observat a tots els països del continent asiàtic i africà i a Sud-Amèrica, variant entre 1.1 i 10.2. A Europa, a Itàlia i Holanda s'han observat relacions de 1.63 i 1.15 respectivament, mentre que a Grècia, Àustria, Finlàndia i a la República Txeca aquesta relació és inferior a 1.

S'ha detectat Hg en 17 mostres del total de les analitzades. Aquestes es troben en els punts més propers a la planta clor-àlcali. Les concentracions varien entre 0.2 i 3.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Aquestes són similars a altres llocs situats al costat de mines de Hg o bé plantes electroquímiques (Bargagli et al. 1986; Panda et al. 1990; Qiu et al. 2006), però generalment superiors a les observades per Nadal i col·laboradors en vegetació del polígon industrial de la petroquímica de Tarragona (Catalunya) (Nadal et al. 2004).

Els congèneres de PCEs que s'han trobat més freqüentment en les fulles d'olivera analitzades són l' α -Hx-CE, z- β -Hx-CE, β - β -Hp-CE i OCE. Aquests s'han trobat en un 38, 24, 28 i 90% de les mostres analitzades respectivament, majoritàriament en les mostres més properes a la font d'emissió. El congèner més abundant va ser l'OCE, amb una concentració màxima de 12 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec i representa, en abundància, el segon COP emès per la font d'emissió després de l'HCB. El PeCE no es troba a cap mostra, l'E- β -HxCE en tres mostres, l' α , β -HpCE en 4 i (E)- α , β -HpCE només en una. La presència de PCEs s'ha estat atribuït a la producció de clor mitjançant tècniques electrolítiques que usen ànodes de grafit (Ramdahl i Carlberg 1986). Els nivells d'OCE trobats a Flix són superiors als que s'han observat en teixits vegetals d'Ontario, Canadà (Sanderson i Weis 1989).

Els congèneres de PCNs estudiats en aquest estudi corresponen als congèneres més abundants que es van trobar en un estudi anterior fet en els sediments de l'embassament de Flix (Carrizo i Grimalt 2006). Els congèneres de PCNs detectats a les fulles d'olivera són el HxCN 66 (29% de les fulles analitzades), el HpCN 73 (24%) i l'OCN (21%), però a nivells molt baixos. En el passat es varen fabricar mescleres comercials de PCNs a Flix, però en menor quantitat que les mescleres de PCBs.

2.3.2 DISPERSIÓ ATMOSFÈRICA

S'han representat les concentracions dels contaminants estudiats en les fulles d'olivera segons la distància en què es troben de la font d'emissió de contaminants, en aquest cas la planta electroquímica de Flix (Figura 2.7, 2.8, 2.9 i 2.10). Aquestes representacions ajuden a entendre millor la distribució espacial de cada contaminant. Aparentment les concentracions de tots els contaminants disminueixen en augmentar la distància entre la planta i el punt de

mostreig excepte pel cas dels HCHs (Figura 2.7). També s'observa en aquests gràfics que en general la dispersió és radial i no està influïda per un vent predominant.

La dispersió espacial per a cada contaminant s'ha modelitzat mitjançant una equació exponencial negativa ($y = b \cdot e^{-ax}$) amb uns coeficients de correlació significatius per a tots els contaminants excepte en el cas dels HCHs i alguns PCNs i PCEs (r^2 entre 0.45 i 0.80; $p < 0.001$) (Taula 2.7). Això indica que la planta electroquímica o bé els residus de dins l'embassament eren una font de contaminació atmosfèrica de Hg, HCB, PeCB, tots els congèneres de PCBs i tots els isòmers de DDT, α -HxCE, z - β -HxCE, β , β -HpCE, OCE, PCN 73 i el OCN, durant el període d'estudi (2005 – 2006).

Quan totes les dades es normalitzen pel contingut lipídic de cada mostra (per la determinació del contingut lipídic vegeu apartat 2.2.3.1), els mateixos contaminants, excepte el PCB 52 i el p,p' -DDD, conserven una correlació significativa amb la distància a la font d'emissió ($p < 0.001$). El contingut de lípids de les mostres de fulles d'olivera estudiades varia entre 0.6 i 3.4%.

Tanmateix, encara que s'hagi observat que la planta electroquímica de Flix actua com a font d'emissió de gairebé tots els contaminants estudiats, la distribució espacial dels diferents contaminants mostra diferències. Això es veu en els diferents valors que pren el paràmetre a (pendent) de l'equació de la Taula 2.7 per a cada compost. S'ha realitzat una comparació entre aquest paràmetre amb les propietats físico-químiques dels contaminants (Figura 2.11). Aquesta comparació no és simple perquè les dades físico-químiques dels compostos s'obtenen a partir d'experiments a diferents laboratoris i no hi ha informació sistemàtica per a tots els contaminants estudiats. Per altra banda, de vegades es troben diversos valors d'una mateixa propietat per al mateix compost químic. Els valors de les propietats físico-químiques utilitzats en aquests gràfics són els que es presenten a la Taula 1.1 d'aquesta memòria. Quan es relaciona el paràmetre a d'alguns congèneres de PCBs, HCB i els DDTs amb la constant de la llei de Henry (Figura 2.11 a), s'observa una correlació significativa (r^2 0.85, $p < 0.001$). A més a més, quan els pendents (paràmetre a) dels congèneres de PCBs es correlacionen amb $\log K_{OA}$ i $\log K_{OW}$ s'observa també una relació significativa. Aquestes correlacions significatives ens indiquen que els contaminants amb un caràcter fortament lipofílic (els que presenten valors alts de $\log K_{OA}$ i $\log K_{OW}$ i valors baixos de H) seran retinguts per la vegetació en punts més propers a la font d'emissió i els trobarem en concentracions baixes en els punts més llunyans.

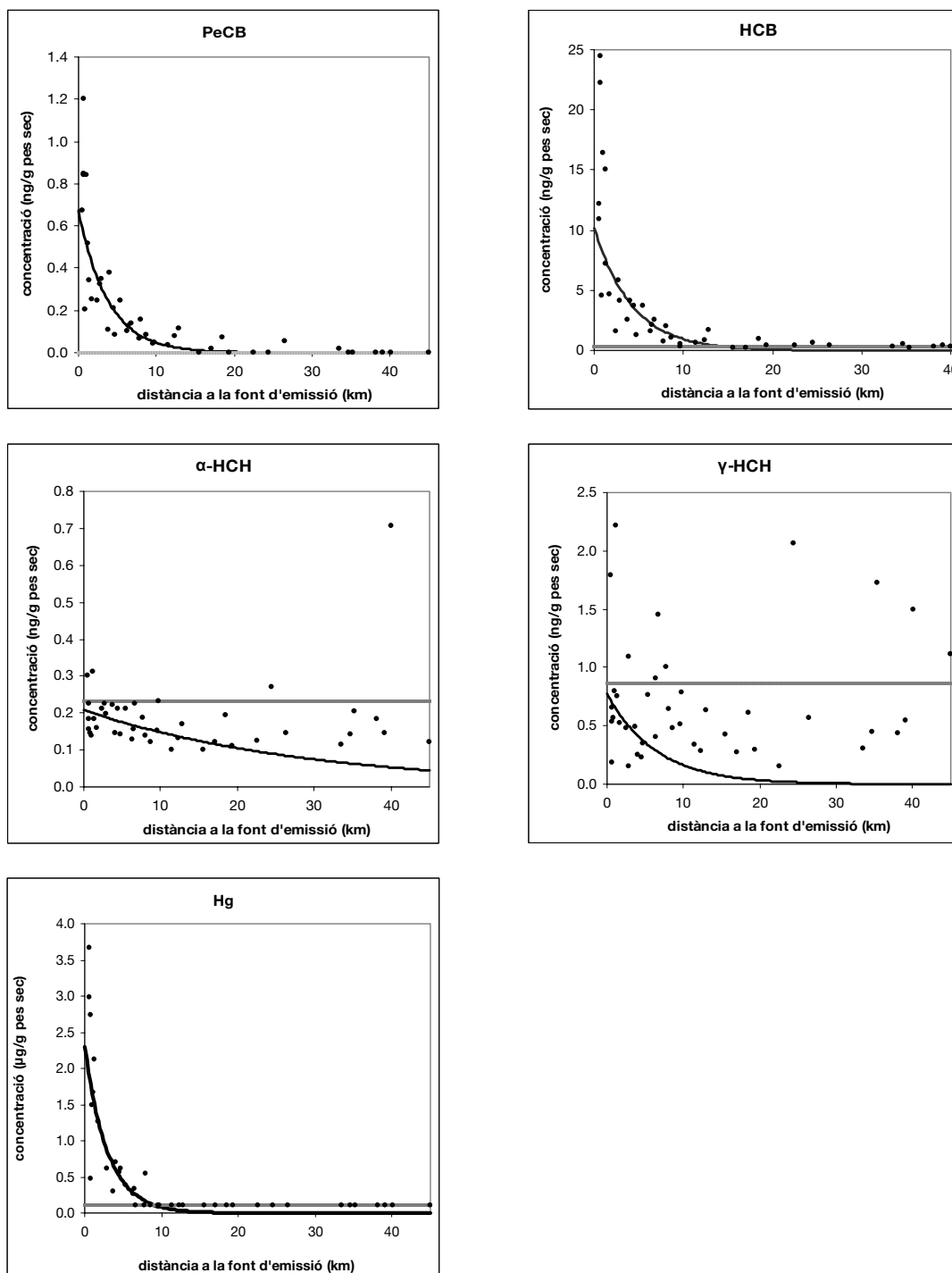


Figura 2.7. Concentració de PeCB, HCB, γ - i α -HCH i Hg *versus* la distància a la font d'emissió: concentració mesurada (●), perfil ajustat pel model (línia negra) i nivell de referència (línia horitzontal grisa).

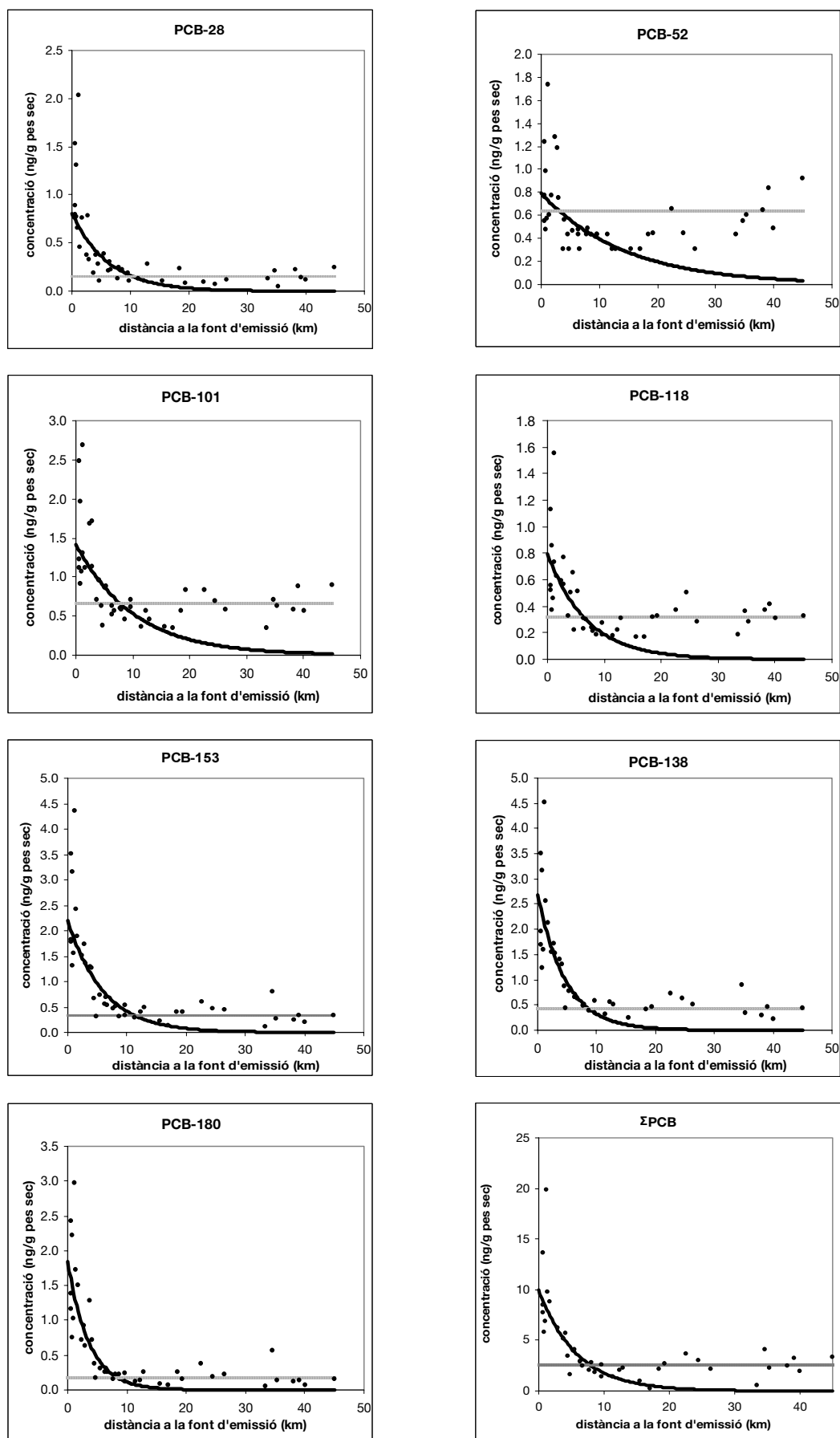


Figura 2.8. Concentració dels congèneres de PCBs i suma dels PCBs *versus* la distància a la font d'emissió: concentració mesurada (•), perfil ajustat pel model (línia negra) i nivell de referència (línia horitzontal grisa).

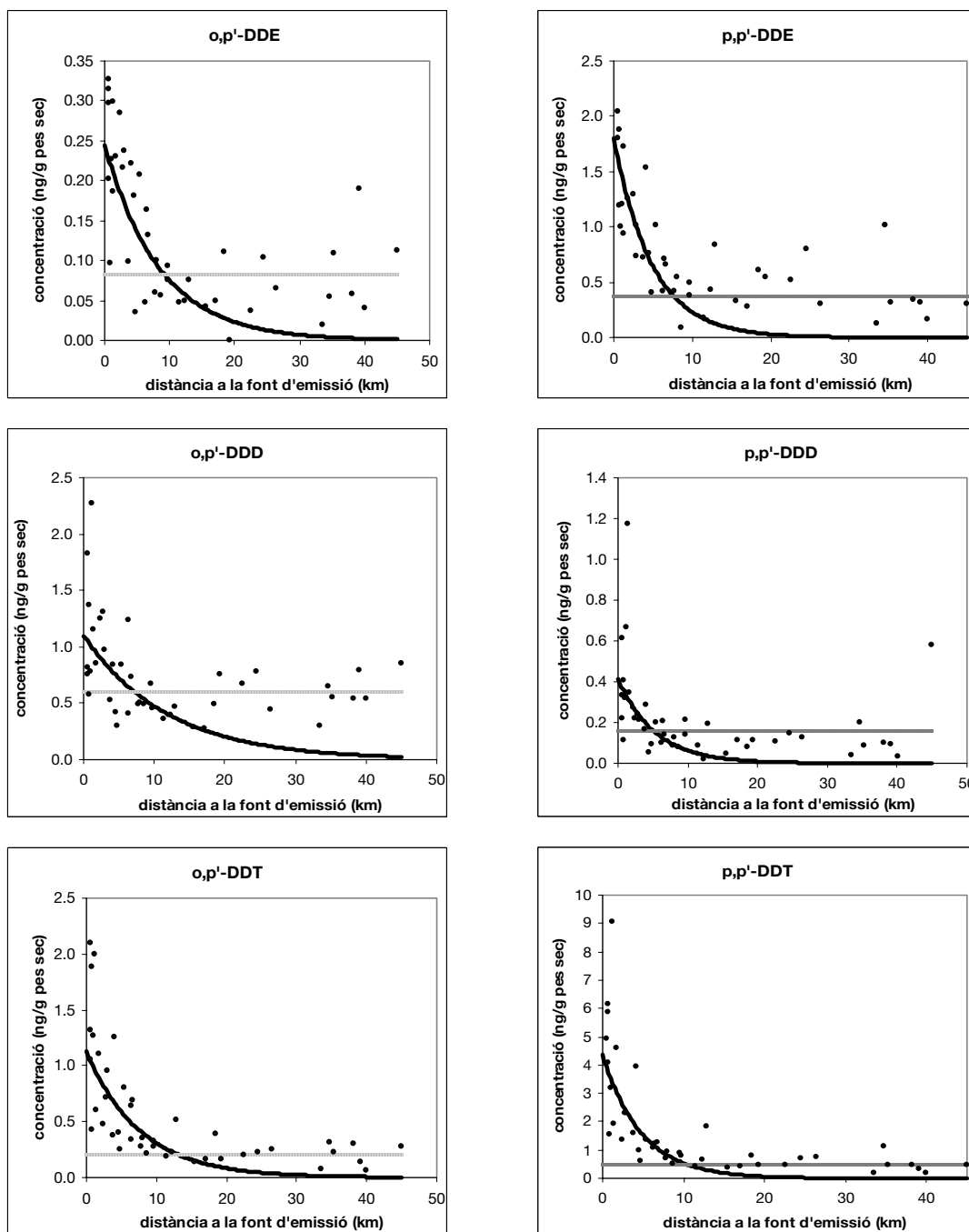


Figura 2.9. Concentració dels isòmers de DDTs *versus* la distància a la font d'emissió: concentració mesurada (●), perfil ajustat pel model (línia negra) i nivell de referència (línia horitzontal grisa).

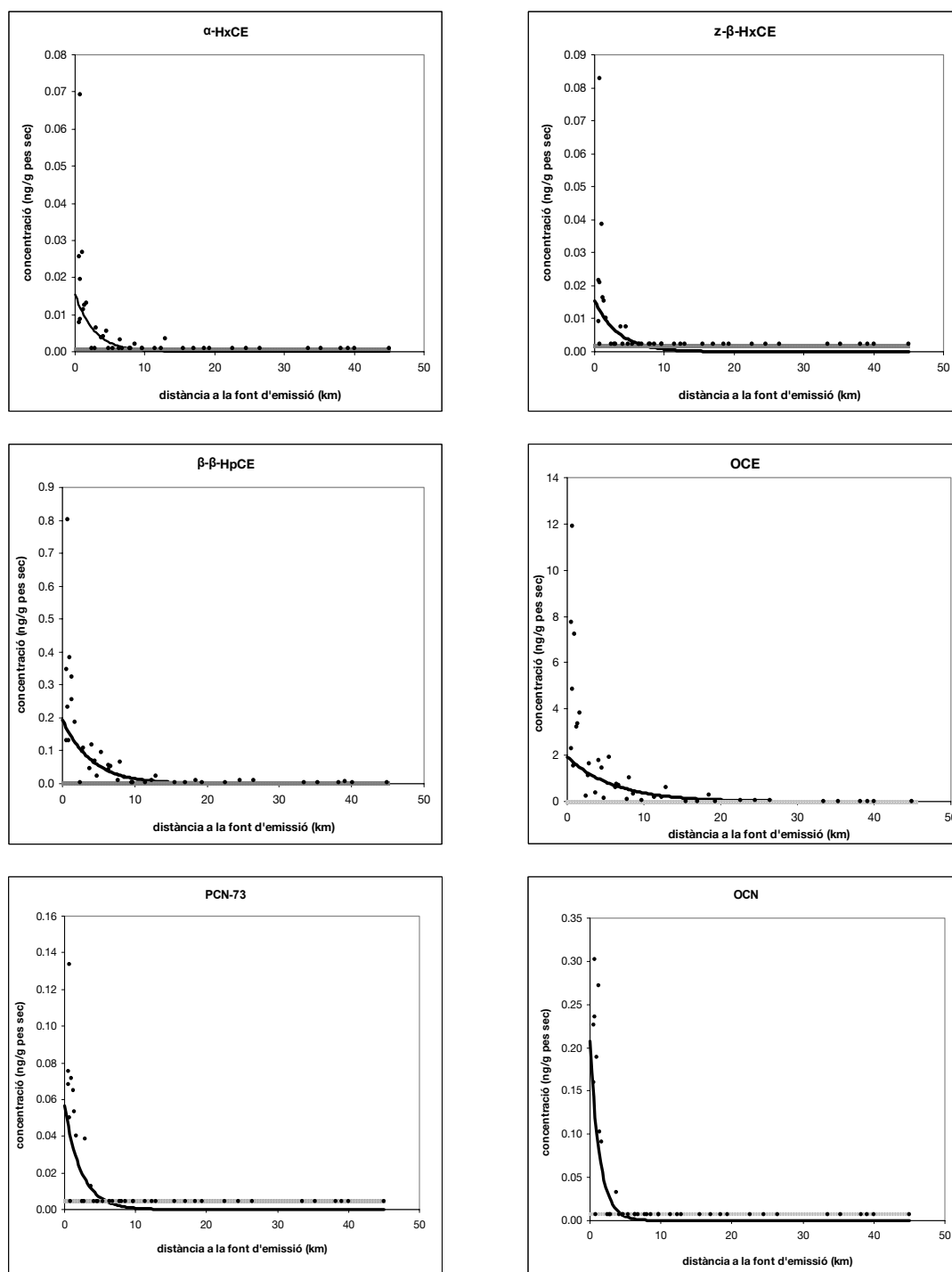


Figura 2.10. Concentració de PCEs i PCNs *versus* la distància a la font d'emissió: concentració mesurada (●), perfil ajustat pel model (línia negra) i nivell de referència (línia horitzontal grisa).

Taula 2.7. Equacions que relacionen la concentració en vegetació amb la distància a la font d'emissió, concentració mitjana dels punts situats entre 30 i 40 km (nivell de referència) i radi d'influència

Contaminant	Concentració (ng·g ⁻¹ pes sec)		Nivell de referència (ng·g ⁻¹ pes sec)	Radi d'influència (km)
	Equació ^b	r ²		
Hg	2.30 e ^(-0.33·x)	0.79*	0.10 ^c	9.4
PeCB	0.67 e ^(-0.27·x)	0.75*	2.3 x 10 ⁻³	21.4
HCB	10.21 e ^(-0.24·x)	0.77*	0.34	14.3
α-HCH	0.21 e ^(-0.03·x)	0.31	-	-
γ-HCH	0.78 e ^(-0.16·x)	0.13	-	-
PCB 28	0.81 e ^(-0.16·x)	0.70*	0.16	10.2
PCB 52	0.79 e ^(-0.07·x)	0.50*	0.64	3.1
PCB 101	1.42 e ^(-0.10·x)	0.65*	0.66	7.8
PCB 118	0.80 e ^(-0.14·x)	0.66*	0.32	6.3
PCB 153	2.20 e ^(-0.17·x)	0.80*	0.32	11.5
PCB 138	2.69 e ^(-0.21·x)	0.80*	0.44	8.5
PCB 180	1.84 e ^(-0.28·x)	0.80*	0.18	8.4
Σ PCB	9.96 e ^(-0.17·x)	0.80*	2.55	7.9
o,p'-DDE	0.25 e ^(-0.12·x)	0.61*	0.08	9.1
p,p'-DDE	1.80 e ^(-0.21·x)	0.61*	0.37	7.7
o,p'-DDD	1.10 e ^(-0.08·x)	0.52*	0.60	7.1
p,p'.DDD	0.41 e ^(-0.19·x)	0.45*	0.16	5.0
o,p'-DDT	1.13 e ^(-0.13·x)	0.62*	0.20	13.3
p,p'-DDT	4.36 e ^(-0.21·x)	0.64*	0.47	10.7
α-Hx-CE	0.02 e ^(-0.37·x)	0.60*	0.001 ^c	8.2
z-β-Hx-CE	0.02 e ^(-0.30·x)	0.48*	0.002 ^c	6.7
β-β-Hp-CE	0.19 e ^(-0.25·x)	0.63*	0.003 ^c	16.2
OCE	1.93 e ^(-0.16·x)	0.74*	0.007 ^c	34.2
Hx-CN 66	0.02 e ^(-0.21·x)	0.26	-	-
Hp-CN 73	0.06 e ^(-0.43·x)	0.58*	0.005 ^c	5.9
OCN	0.21 e ^(-0.74·x)	0.58*	0.008 ^c	4.5

^a μg·g⁻¹ pes sec

^b $y = b e^{-ax}$, a on x és la distància (km) a la font d'emissió i y és concentració

^c calculat com a LOD/2

 * $p < 0.001$

Entre els congèneres de PCBs, els pendents més pronunciats corresponen als congèneres més pesats, amb valors alts de $\log K_{OA}$ i $\log K_{OW}$. Els PCBs més pesats predominaran a prop de la font d'emissió i es trobaran a concentracions baixes en punts més llunyans. El model de partició de **McLachlan (1999)** indica que els congèneres amb un valor més baix d'àtoms de clor ($7 < \log K_{OA} < 8.5$) estan en situació d'equilibri entre l'aire i la superfície vegetal; els congèneres intermitjos s'incorporen a la planta per deposició ($8.5 < \log K_{OA} < 11$) i finalment els congèneres amb un número més alt de clors pateixen una deposició a la superfície de la planta lligada a la fase particulada de l'aire ($\log K_{OA} > 11$) (**Figura 2.2**). En aquest estudi s'observa que els PCBs més pesats s'acumulen per deposició des de l'aire a la superfície de la planta i que és més probable que la vegetació els retengui, i així, tendiran a dipositar-se a prop de la font d'emissió (**McLachlan 1999; Blais et al. 2003; Poon et al. 2005**).

Finalment, i a nivell més pràctic, s'ha delimitat la superfície afectada per les emissions atmosfèriques de contaminants que provenen de Flix. Primerament s'ha definit un nivell de referència com la mitjana de les concentracions dels punts situats a més de 30 km de la font d'emissió (**Taula 2.7**). El radi d'influència de les emissions de la planta electroquímica per a cada contaminant es calcula a partir de la intersecció d'aquest nivell de referència i el model de dispersió que ja s'havia calculat anteriorment. Els radis d'influència varien entre els 3 km pel PCB 52 i els 34 km per l'OCE (**Taula 2.7**).

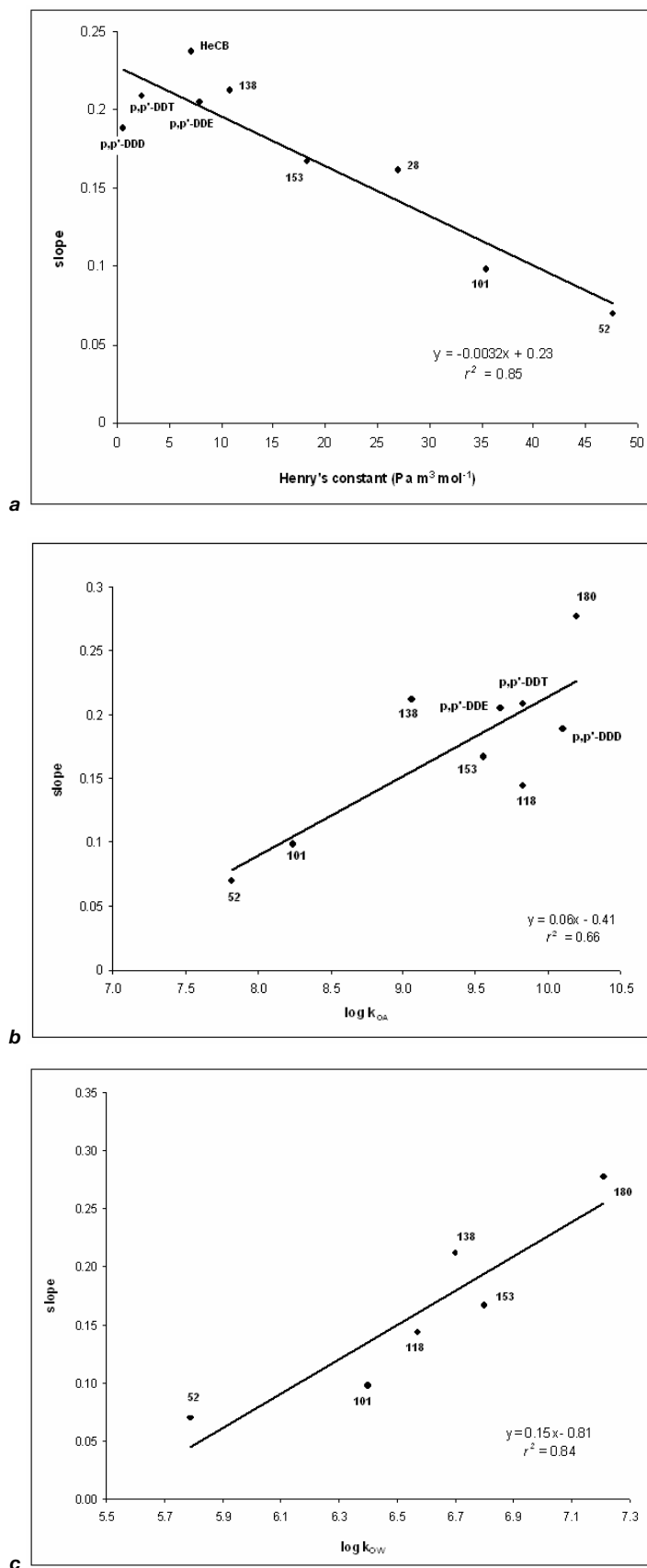


Figura 2.11. Pendent de la dispersió (paràmetre a) versus la constant de la llei de Henry (a), $\log K_{OA}$ (b) i $\log K_{OW}$ (c)

2.4 CONCLUSIONS

A partir dels resultats d'aquest estudi es pot concloure que:

- La nova metodologia per a la determinació de COPs en fulles d'olivera (*Olea europaea*) ha permès obtenir dades fiables ja que el procediment analític i més concretament la purificació de l'extracte realitzada proporciona un extracte suficientment net per evitar interferències en l'anàlisi instrumental posterior. A més a més, les recuperacions de tots els compostos d'interès són bones. La separació de tots els compostos estudiats és adequada i els límits de detecció obtinguts tant en GC-ECD com GC-MS són acceptables.
- S'observa una disminució de les concentracions amb la distància a la planta clor-àlcali de tots els contaminants estudiats excepte dels hexaclorociclohexans (HCHs) i un congènere de PCN (CN-66). Això confirma que l'activitat actual de la planta i/o els fangs emmagatzemats a l'embassament de Flix són una font d'emissió de Hg, HCB, PeCB, tots els congèneres de PCBs, DDDs, DDEs i DDTs, tots els congèneres de PCEs detectats (α -HxCE, z - β -HxCE, β , β -HpCE i OCE) i alguns congèneres de PCN (CN-73 i CN-75).
- La dispersió espacial dels contaminants s'ha pogut modelitzar mitjançant una equació exponencial negativa que ens ha permès obtenir un model de distribució per a cada contaminant. Aquest model de distribució s'ha correlacionat de manera estadísticament significativa per a tots els congèneres de PCBs, excepte el PCB 28, amb el coeficient de partició octanol-aire ($\log K_{oa}$) i la constant de la llei de Henry (H). D'acord amb aquesta correlació, els PCBs menys volàtils es troben en concentracions més altes a distàncies curtes a la font d'emissió i en concentracions molt baixes a distàncies llunyanes.
- En referència als DDTs, gairebé totes les mostres contenen nivells de l'isòmer p,p' -DDT més altes que l'isòmer p,p' -DDE (relació p,p' -DDT/ p,p' -DDE > 1). Això indica que possiblement encara existeix una aportació recent d'aquest pesticida al medi ambient quan teòricament la seva fabricació i ús està actualment prohibit.
- S'ha calculat un radi d'influència de la planta clor-àlcali per a cada contaminant estudiat i aquest varia entre 3 Km (pel PCB 52) i 34 Km (pel OCE).
- Les concentracions mesurades en les oliveres més properes a Flix tenen valors intermedis quan es comparen amb altres llocs contaminats descrits a la literatura

científica. De totes maneres els nivells que es troben d'HCB i OCE són alts si els comparem amb altres estudis realitzats en vegetació.

- A partir dels resultats obtinguts i segons altres estudis que es troben en la bibliografia científica es confirma que la vegetació és una bona indicadora de la contaminació atmosfèrica de COPs pel procés d'absorció a les fulles. En canvi, l'efecte de contaminants apolars a través de les arrels es pot considerar negligible.

CAPÍTOL 3

IMPACTE DELS FANGS DE
L'EMBASSAMENT DE FLIX EN L'ACTIVITAT
AGRÍCOLA DEL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE

3.1 INTRODUCCIÓ

3.1.1 PRESENCIA DE COPs EN SÒLS

Els sòls constitueixen un dels medis receptors de contaminants més sensibles i vulnerables. En la Convenció de Río de Janeiro 1992^a es va reconèixer la importància de la protecció dels sòls i els seus usos potencials en el context del desenvolupament sostenible, en particular contra la contaminació procedent d'accions o activitats d'origen antropogènic.

Els sòls actuen com a grans reservoris de la majoria de COPs, principalment perquè aquest compartiment ambiental és ric en matèria orgànica i el caràcter lipofílic dels COPs n'afavoreix la seva absorció. Alguns sòls reben aportacions directes de contaminants provinents de l'ús de pesticides, abocaments industrials, aplicació de fangs de depuradora, etc. Tanmateix, tots els sòls, fins i tot aquells que es troben en àrees remotes, reben una entrada de contaminants fruit del transport atmosfèric i posterior deposició.

Els COPs són molt persistents en els sòls. El seu contingut en sòls és fruit d'un balanç complex entre diferents processos que hi tenen lloc (deposició atmosfèrica, abocaments, aplicació pesticides, etc.) i sortides (revolització, degradació, lixiviació, absorció, etc.). Aquests fluxes d'entrada i sortida de contaminants depenen de la proximitat del sòl a les fonts d'emissió, el potencial del contaminant pel transport atmosfèric a llarga distància, les condicions ambientals, les propietats físico-químiques del contaminant i el tipus de sòl. Els COPs es poden trobar en el sòl en forma de diferents estats que el faran més o menys biodisponible al llarg del temps (Pignatello et al. 1993) (Figura 3.1).

^a United Nations Conference on Environment and Development (UNCED), Rio de Janeiro, 3-14 Juny 1992. <http://www.un.org/esa/sustdev/documents/docs_unced.htm>

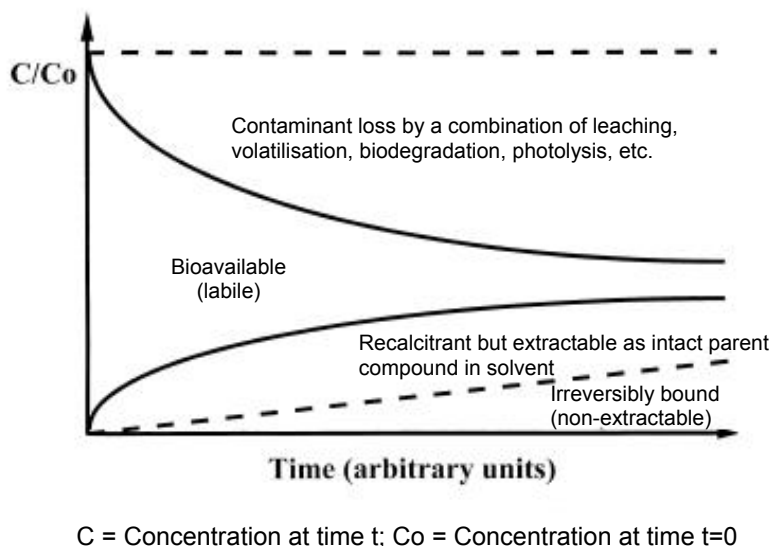


Figura 3.1. Diagrama conceptual de les diferents formes possibles que tenen els COPs en sòls i/o sediments (C, concentració al temps t; Co, concentració al temps t=0) (Jones i De Voogt 1998)

Els estudis de la distribució global de COPs en sòls han permès posar de manifest que el contingut en matèria orgànica és una de les variables de més influència (Meijer et al. 2003). Per exemple, en aquest estudi de Meijer i col·laboradors realitzat en sòls que no reben una entrada directa de contaminants, o sigui que es troben en àrees apartades de possibles fonts urbanes i industrials i els contaminants els hi han arribat per via atmosfèrica, s'observa una correlació entre el contingut de COPs i el de matèria orgànica (Figura 3.2).

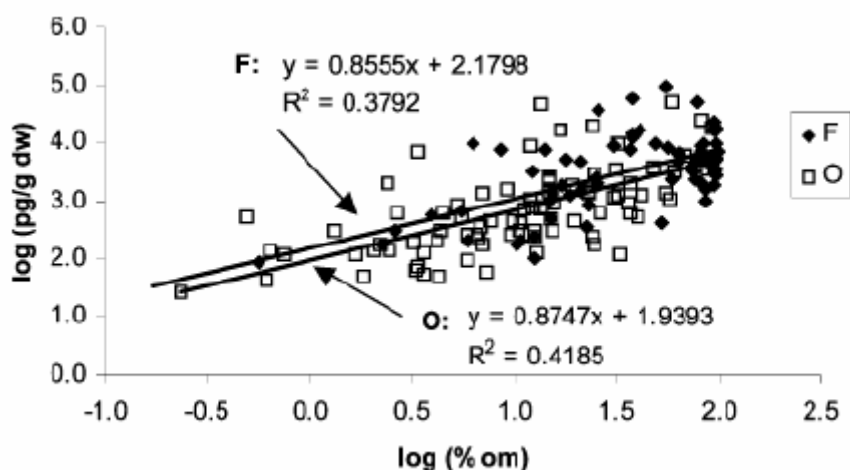


Figura 3.2. Relació entre la concentració de PCBs ($\log \text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ pes sec) i el contingut de matèria orgànica (% om) en sòls de diferents procedències (F: bosc, O: pastures, cultius...) (Meijer et al. 2003)

Tanmateix, els COPs tenen una tendència important per incorporar-se a la fase gasosa sota certes condicions ambientals degut al seu caràcter semivolàtil (Alcock et al. 1993). Així, els COPs es poden revolilitzar dels sòls cap a l'atmosfera i viatjar llargues distàncies abans de dipositar-se de nou. La probabilitat que els COPs desapareixin del sòl per una possible degradació química i/o microbiològica és molt baixa, s'ha observat que la degradació aeròbica de la majoria dels COPs és molt lenta, especialment aquells que són més recalcitrants.

Els sòls d'ús agrícola són molt susceptibles de contenir nivells alts de contaminants ja que s'hi ha desenvolupat una activitat antropogènica durant llargs períodes de temps i moltes vegades s'hi han aplicat dosis altes de plaguicides. A més dels plaguicides, l'entrada de contaminants en sòls agrícoles també arriba amb l'aplicació de fangs de depuradora que moltes vegades s'utilitzen com a fertilitzants (Duarte-Davidson i Jones 1996), l'aigua de reg (Chen et al. 2005) o bé per deposició atmosfèrica (Alcock et al. 1993). Els sòls agrícoles amb nivells alts de contaminants representen un risc per a la salut humana ja que sostenen la producció de fruits i vegetals pel consum animal i humà.

3.1.2 TRANSFERÈNCIA DE COPs ENTRE EL SÒL I EL CULTIU

Com ja s'ha comentat al capítol anterior l'entrada de contaminants a la planta pot transcórrer per diferents vies: absorció directa de l'atmosfera per part dels estomes de les fulles, deposició atmosfèrica dels contaminants en la superfície foliar o bé absorció dels contaminants a través del sistema radicular del cultiu i posterior translocació fins a altres parts de la planta (Simonich i Hites 1995) (Figura 3.3). La predominança d'una via d'entrada enfront una altra serà funció de les propietats físiques i químiques del contaminant (lipofilitat, solubilitat, pressió de vapor, etc.), les condicions ambientals (temperatura ambient, contingut matèria orgànica del sòl, etc.) i l'espècie de cultiu (contingut de lípids, superfície foliar, característiques sistema radicular, etc.) (Duarte-Davidson i Jones 1996).

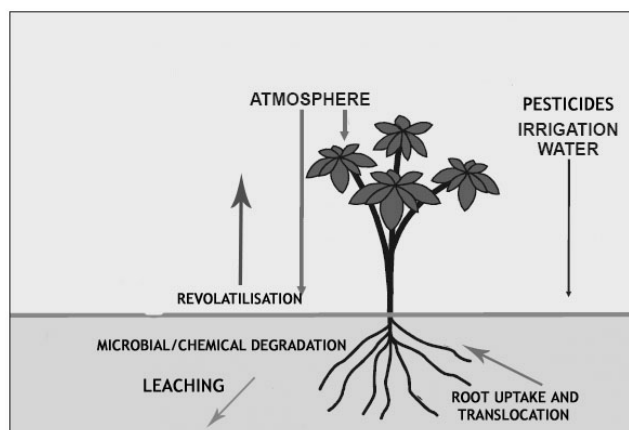


Figura 3.3. Processos d'entrada i sortida de COPs en un sistema agrícola

Duarte-Davidson i col·laboradors van avaluar el potencial de diversos COPs per ser incorporats a un cultiu des d'un sòl contaminat tot basant-se en les seves propietats físico-químiques. Els contaminants presents al sòl poden penetrar la superfície radicular, entrar al xilema i transportar-se fins a altres parts de planta (tija, fruit o fulles). També poden metabolitzar-se dins de la planta o bé només quedar retinguts a les arrels i no arribar mai a distribuir-se a l'interior de la planta. S'ha observat que aquests diferents comportaments van estretament lligats a les propietats físico-químiques dels contaminants (Figura 3.4).

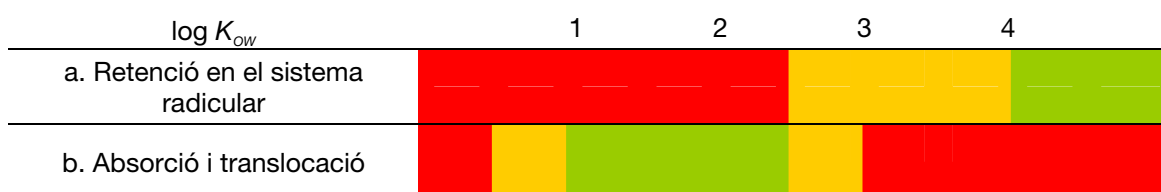


Figura 3.4. Potencial dels COPs per la seva retenció en la superfície del sistema radicular (a) i absorció i translocació en la planta (b) segons el seu coeficient de partició octanol – aigua ($\log K_{ow}$). Potencial alt (verd), mitjà (taronja) i baix (vermell) (Duarte-Davidson i Jones 1996).

Altres estudis també han avaluat l'absorció i translocació de contaminants per part de les plantes i observen que aquest fenomen succeeix en compostos d'una hidrofobicitat compresa entre 1 i 4 ($\log K_{ow}$) (Dettenmaier et al. 2009).

Tanmateix, els COPs també es poden incorporar al cultiu directament des de l'aire a través dels estomes o per absorció a través de la cutícula. Els COPs a l'aire poden anar associats a la part particulada (pols, aerosols, partícules fines del sòl) o bé trobar-se en la part dissolta. La capacitat dels COPs per ser absorbits i retinguts per la superfície foliar també funció de les seves propietats físico-químiques (Figura 3.5 i Taula 3.1.).



Figura 3.5. Potencial dels COPs per volatilitzar-se segons la constant de la llei de Henry ($\log H'_c$). Potencial alt (verd), mitjà (taronja) i baix (vermell) (Duarte-Davidson i Jones 1996).

Taula 3.1. Potencial per a l'absorció foliar dels contaminants atmosfèrics segons la constant de la llei de Henry (H) i el coeficient de partició octanol – aigua ($\log K_{ow}$). Potencial alt (verd), mitjà (taronja) i baix (vermell) (Duarte-Davidson i Jones 1996).

Potencial de volatilització	+	$\log K_{ow}$	Potencial per l'absorció foliar
Verd	i	> 4.0	Verd
Taronja	i	entre 2.5 i 4.0	Taronja
Vermell	i	> 4.0	Vermell
Vermell	o	< 2.5	Vermell

^a $\log H_c = -2.6 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$ (a 25°C) equival a $\log H'_c = 10^{-4}$ adimensional

Molts estudis científics han portat a terme investigacions sobre l'entrada de COPs en vegetació i més concretament en cultius agrícoles (Thomas et al. 1998; Bohme et al. 1999; Mikes et al. 2009). La majoria indiquen que l'entrada des de l'atmosfera és la via predominant. Per exemple, Müller i col·laboradors van estudiar la transferència de PCDD/Fs a fruits agrícoles des del sòl i no van trobar cap tipus de correlació entre la contaminació del sòl i les concentracions dels fruits (Müller et al. 1993). A més a més van observar nivells més alts de PCDD/Fs a la pell dels fruits que no pas a la polpa, tot confirmant d'aquesta manera la predominança de la via atmosfèrica en l'entrada de contaminants. Chu i col·laboradors també van estudiar la transferència de PCBs des del sòl a l'arròs i van suggerir que l'absorció radicular i la translocació del contaminant per dins la planta no és la via principal d'entrada de contaminants en l'arròs (Chu et al. 1999). En la literatura científica es poden trobar altres estudis d'absorció de COPs en gran varietat de cultius: pastanaga, col, patata, cogombres, espinacs, enciams i altres (Incorvia Mattina et al. 2000; González et al. 2005). Malgrat que la majoria d'estudis indiquen una entrada atmosfèrica de contaminants, si que alguns han observat una entrada significativa de contaminants per l'arrel de la planta en cultius com el carbassó i la carbassa (Hülster et al. 1994). Aquesta divergència indica que potser existeixen diferències significatives en els mecanismes que realitza cada tipus de cultiu a l'hora d'acumular aquests contaminants.

Ja sigui a través del sistema radicular o bé per absorció directa dels contaminants atmosfèrics, la vegetació és un compartiment ambiental susceptible de contenir COPs. McLachlan i col·laboradors van realitzar un model d'entrada de contaminants en una cadena tròfica a nivell agrícola que incloïa els següents compartiments: aire (particulat i dissolt), sòl, herba, blat de moro, llet de vaca i llet humana. Van observar una clara evidència de biomagnificació per part de l'HCB i la majoria dels PCBs tot comparant les seves fugacitats (f)^a en l'aire i la llet humana (nivell inicial i final de la cadena tròfica respectivament) (McLachlan 1996). Així doncs queda demostrat que els COPs utilitzats en l'agricultura en forma de plaguicides o bé en diferents processos industrials s'incorporen a la cadena tròfica i que existeix una exposició per part de la població humana a través de la ingesta d'aliments vegetals i d'origen animal.

3.1.3 RECURS BIBLIOGRÀFIC

S'ha realitzat un recull bibliogràfic de treballs fets en sòls i diferents tipus de productes agrícoles on s'analitzen els mateixos contaminants que en el present estudi. Aquests s'enumeren a les Taules 3.2 i 3.3 respectivament. Aquesta compilació serà de gran utilitat en la

^a Fugacitat (f): es defineix com la preferència d'un compost per una fase (sòlid, gas o líquid). Literalment es defineix com la tendència d'un compost per "escapar-se" d'una fase i es mesura en unitats de pressió. En l'àmbit de la química ambiental, es defineix com la tendència que té un contaminant per preferir un compartiment ambiental o un altre (aire, sòl, aigua, vegetació, biota, etc.)

discussió dels nivells observats en el present estudi. Els estudis realitzats en sòls s'han classificat segons el seu origen: àrea remota, rural i/o agrícola i urbana i/o industrial. En el cas dels productes agrícoles s'ha realitzat una recerca de fruites i hortalisses de consum humà i en tots els casos es refereix a la part comestible del cultiu. En els productes agrícoles també s'indiquen les unitats emprades en cada cas ja que el fet d'expressar la concentració en pes sec o humit fa variar els valors en bastants ordres de magnitud.

3.1.4 LEGISLACIÓ

Actualment existeixen a nivell estatal dos reials decrets que regulen les concentracions en sòls (RD^a 9/2005) i productes d'origen vegetal (RD 280/1994) d'alguns dels contaminants estudiats en aquesta tesi. A continuació es descriuen els aspectes principals de cadascun d'ells.

3.1.4.1 REIAL DECRET 9/2005

El **REIAL DECRET 9/2005^b**, de 14 de gener, estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl i els criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminants (Espanya 2005). A partir d'aquest RD es disposa d'uns criteris normalitzats de valoració de la contaminació en sòls segons una sèrie de criteris i estàndards que permeten realitzar un inventari de sòls contaminats.

Un sòl es declara com a contaminat quan és determinen riscos inacceptables per a la protecció de la salut humana o bé ecosistemes, degut a la presència d'alguna de les substàncies químiques que es defineixen en els annexos V i VI d'aquest decret i que en la present memòria s'han resumit a la **Taula 3.4**. Pels casos que es consideri prioritària la protecció de la salut humana, es considerarà un sòl com a contaminat quan la concentració d'alguna d'aquestes substàncies químiques excedeixi 100 o més vegades els nivells genèrics de referència d'acord amb l'ús del sòl. La declaració d'un sòl com a contaminat obligarà la realització de les activitats necessàries per a procedir a la seva recuperació ambiental.

^a Reial Decret (RD)

^b BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. MINISTERIO DE LA PRESIDENCIA. BOE número 15 publicat el dia 18 de gener de 2005. <<http://www.boe.es/g/es/boe/dias/2005/01/18/>> (consultat desembre 2008)

Taula 3.2. Estudis de contaminació per COPs a partir de mostres de sòls (ng·g⁻¹ pes sec, entre parèntesis la mitjana aritmètica)

ÀREA	HCB	HCH ^a	p,p'-DDE	p,p'-DDT	ΣPCB	ΣPCE	ΣPCN	REFERÈNCIA
Àrees remotes:								
Pirineus (Catalunya, Espanya)	0.15 - 0.91	0.08 - 0.19	1.7 - 3.4*		0.41 - 0.68			(Grimalt et al. 2004)
Teide (Tenerife, Espanya)	0.01 - 3.20 (0.31)	0.001 - 1.0 (0.11)	0.01 - 40*		0.04 - 9.2 (1.2)			(Ribes et al. 2002)
Muntanyes Tatra (Eslovàquia)	0.23 - 0.33	0.28 - 0.49	4.5 - 13*		0.87 - 1.5			(Grimalt et al. 2004)
New Hampshire, Estats Units					7.5 - 252 (83.5)			(Smith et al. 1993)
Noruega					5.3 - 30 (17.5)			(Lead et al. 1997)
Llac Baikal (Rússia)	0.05 - 1.6	0.043 - 16	0.049 - 10	0.096 - 16	1.4 - 92			(Iwata et al. 1995)
Suècia					0.55 - 55 (4.4)			(Armitage et al. 2006)
Àrees rurals:								
Huelva, Espanya	0.06 - 0.33	0.01 - 0.2	0.02 - 321 (21.3)	0.08 - 55 (4.3)	0.36 - 4.9			(Abad et al. 2005)
Eslovàquia					3.6 - 28			(Kocan et al. 2001)
Alabama, Estats Units		0.13	22.7	24.6				(Harner et al. 1999)
Arrossar (Vietnam)		0.15 - 55	5.5 - 1300 *		0.6 - 320			(Thao et al. 1993)
Arrossar (Tailàndia)		0.1 - 1.6	2.4 - 78*		1.1 - 6.2			(Thao et al. 1993)
Arrossar (Índia)		190 - 1100						(Ramesh et al. 1991)
Arrossar (Xina)		3.65	19.4	2.98				(Li et al. 2006)
Camp de cultiu (Xina)		4.97	21.9	20.9				(Li et al. 2006)
Sòl rurals i urbans (Regne Unit)					1.7 - 32 (9.5)			(Creaser i Fernandes 1986)
Àrea rural (Mines Gerais, Brasil)					0.05 - 1.25			(Wilcke et al. 1999)
Regne Unit					0.33 - 1600 (4.0)			(Lead et al. 1997)
Suècia					1.5			(Armitage et al. 2006)
Bayreuth, Alemanya					1.1 - 5.0		nd - 0.82	(Krauss i Wilcke 2003)
Sòl abonats amb fangs (Regne Unit)							2.5	(Meijer et al. 2001)

(continuació taula anterior)

ÀREA	HCB	HCH ^a	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT	ΣPCB	ΣPCE	ΣPCN	REFERÈNCIA
Essex Country, Canadà						0.09		(Sanderson i Weis 1989)
Sud de Romania	0.06 - 0.29 (0.12)					<i>nd</i>		(Chu et al. 2003)
Delta del Danubi (Romania)	0.04-0.15 (0.09)					<i>nd</i>		(Chu et al. 2003)
Haihe Plain (Xina)		0.02 – 349 (3.9)	0.07 – 2140 (48.7)	0.06 – 661 (12.8)				(Tao et al. 2008)
Embassament de Guanting (Xina)		<i>nd</i> - 8.96 (0.56)	<i>nd</i> – 44.82 (1.24)	<i>nd</i> – 39.8 (2.69)				(Zhang et al. 2005)
Àrees urbanes/industrials:								
Àrea industrial i minera (Sud de Polònia)	0.19 - 30	0.36 - 110 (8.45)	4.3 - 2400*		4.6 – 870 (216)			(Falandysz et al. 2001)
Camps agrícoles a prop d'emissions industrials (Alemanya)	0.57 – 3.75	4.6 - 11.5	23.7 - 173*	13.7-87.1	0.95 – 3.84			(Manz et al. 2001)
Sòls urbans/industrials (Polònia)					0.67 - 8.3		0.35 - 1.1	(Wyrzykowska et al. 2007)
Sòls urbans (Bayreuth, Alemanya)					0.82 - 158		<i>nd</i> –15.4	(Krauss i Wilcke 2003)
Sòls urbans (Bayreuth, Alemanya)					1.0 - 532			(Krauss i Wilcke 2005)
Sòls urbans (Nord-est d'Anglaterra)					14 – 670 (65)			(Alcock et al. 1993)
Indústria petroquímica (Tarragona, Espanya)					1.9 - 12.0		0.07-0.18	(Schuhmacher et al. 2004)
Sòls urbans (Linz, Àustria)					6.4 – 95.0 (14.2)			(Weiss et al. 1994)
Sòl industrial (Sud de Romania)	0.09 - 46.85 (9.68)					<i>nd</i> -5.41 (1.82)		(Chu et al. 2003)
Sòl a prop d'una planta clor-àlcali (Geòrgia, Estats Units)							17900	(Kannan et al. 1998)

^asuma d'isòmers, *suma *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT

Taula 3.3. Estudis de contaminació per COPs a partir de mostres de cultius agrícoles

ÀREA	TIPUS DE CULTIU	UNITATS	HCB	HCH ¹	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT	ΣPCB	REFERÈNCIA
Àrees rurals:								
WenTai (Xina)	Arròs	ng/g pes sec ^A					1.8 – 130 ^a	(Bi et al. 2002)
Províncies de Pingqiao i Luqiao (Xina)	Arròs	ng/g pes sec ^B	29.8 – 83.5 (57.1)	3.2 – 11.0 (5.8) (isòmer γ)	6.2 – 28.5 (15.0)		41.1 – 132.4 (71.4) ^b	(Zhao et al. 2007)
Catalunya	Enciam	ng/g pes humit ^C	0.005					(Falcó et al. 2004)
	Tomàquet		0.007					
	Poma		0.007					
	Taronja		0.0016					
Xina	Arròs (pellofa)	ng/g pes sec ^C					43.6	(Chu et al. 1999)
	Arròs (gra)						2.34	
Província de Jiangsu, Xina	Arròs (gra)	ng/g pes sec ^B		<i>nd</i> – 39 (30)		<i>nd</i> – 53 (29)		(Chen et al. 2007)
	Arròs (pellofa)	ng/g pes sec ^B		<i>nd</i> – 57 (31)		<i>nd</i> – 51 (34)		
Uttar Pradesh (Índia)	Espinacs	ng/g pes humit ^D		14.2 ± 5.2 (γ)		6.6 ± 1.7		(Bhanti i Taneja 2005)
	Tomàquet			4.0 ± 3.6 (γ)		5.3 ± 2.8		
	Col-i-flor			3.8 ± 1.4 (γ)		7.2 ± 3.2		
Tianjin (Xina)	Espinacs	ng/g pes sec ^D		59 ± 11.0		102 ± 18.1 ¹		(Tao et al. 2005)
	Col-i-flor			101 ± 10.6		65 ± 9.9 ¹		
Àrees urbanes/industrials:								
Brescia (Itàlia)	Ferratge	ng/g pes sec	0.21 – 0.38				1.6 – 4.1 ^c	(Turrio-Baldassarri et al. 2007)
Planta de condensadors (Serpukhov, Rússia)	Pastanaga	ng/g pes humit					49.7 – 2350 ^d	(Bobovnikova et al. 2000)

(continuació taula anterior)

ÀREA	TIPUS DE CULTIU	UNITATS	HCB	HCH ¹	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT	ΣPCB	REFERÈNCIA
	Julivert						83 – 1490	
Planta clor-àlcali (Flix, Catalunya)	Carxofa	ng/g pes sec ^A	11 – 33	2.2 – 5.4 (γ)	8.3	8.5	3.9 - 10	(Otero i Grimalt 1994)
	Oliva		4.3 - 16	1.2 (γ)	2.0	4.5	2.9 – 17.1	
Barcelona (Catalunya)	Enciam	ng/g pes sec ^C	6.2	4.9 (γ)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	(Otero i Grimalt 1994)
Àrea portuària (New Bedford, Massachusetts)	Enciam	ng/g pes humit ^B					0.16 – 0.25 (0.21) ^E	(Cullen et al. 1996)
	Tomàquet						0.07 – 0.83 (1.49)	
	Pastanaga						0.17 – 0.18 (0.17)	

¹Suma d'isòmers

^Asuma de 55 congèneres de PCBs; ^Bsuma de 23 congèneres; ^Csuma de 12 congèneres; ^Dsuma de 62 congèneres; ^Esuma de 47 congèneres.

^A rang mínim i màxim; ^B rang mínim i màxim, entre parèntesis la mitjana aritmètica; ^Cmitjana aritmètica; ^Dmitjana aritmètica ± desviació estàndard

Taula 3.4. Contaminants i nivells genèrics de referència per a la protecció de la salut humana en funció de l'ús del sòl segons el RD 9/2005 (ng·g⁻¹ pes sec)

Substància	Ús industrial	Ús urbà	Altres usos
p,p'-DDE	60000	6000	600
p,p'-DDD	70000	7000	700
p,p'-DDT	20000	2000	200
HCB	1000	100	10
α-HCH	1000	100	10
β-HCH	1000	100	10
γ-HCH	1000	100	10
PCB	800	80	10

3.1.4.2 REIAL DECRET 280/1994

El **REIAL DECRET 280/1994^a**, de 18 de febrer, estableix els límits màxims de residus de plaguicides i el seu control en determinats productes d'origen vegetal (**España 1994**). Es fixen aquí els límits màxims de residus (LMR) de plaguicides en productes vegetals d'acord amb la directiva comunitària (Directives 76/895/CEE, 86/362/CEE i 91/414/CEE). Més endavant va ésser modificat pel RD 198/2000^b per incloure els canvis de la Directiva 97/41/CE.

Es defineix el límit màxim de residus (LMR) com a la concentració màxima d'un plaguicida a la superfície o la part interna dels productes alimentaris per a que es permeti legalment el seu ús pel consum humà i de pinsos. Tenen com a objectiu aconseguir que els aliments derivats de productes bàsics siguin toxicològicament acceptables.

A la Taula 3.5. es mostren els nivells permesos de les substàncies estudiades en aquesta tesi i pel tipus de productes vegetals que també s'estudien en aquest treball.

^a BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. MINISTERIO DE LA PRESIDENCIA. BOE número 58 publicat el dia 9 de març de 1994. <http://www.boe.es/g/es/bases_datos/doc.php?coleccion=iberlex&id=1994/05514> (consultat desembre 2008)

^b BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. MINISTERIO DE LA PRESIDENCIA. BOE número 39 publicat el dia 15 de febrer de 2000. <http://www.boe.es/g/es/bases_datos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2000/03009> (consultat desembre 2008)

Taula 3.5. Límits màxims de residus (LMRs) de plaguicides en productes vegetals segons el RD 280/1994 (ng·g⁻¹ pes humit)

Substància	LMR (ng·g ⁻¹ pes humit)	Producte vegetal
<i>p,p'</i> -DDE	10	Cítrics, raïm de taula i/o vinificació, fruites de pinyol (cirera, préssec), fruites de llavors (pera), olives, hortalisses del gènere <i>Brassica</i> (col-i-flor), hortalisses de fulla, carxofa, etc.
HCB	10	<i>idem</i>
Suma HCHs (tots els isòmers excepte el γ)	10	<i>idem</i>
γ -HCH (lindà)	10	<i>idem</i>

3.1.5 ACTIVITAT AGRÍCOLA EN EL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE

Les Terres de l'Ebre són el conjunt de les quatre comarques que es troben en l'extrem sud de Catalunya: la Ribera d'Ebre, la Terra Alta, el Baix Ebre i el Montsià (Figura 3.6). Aquesta zona, caracteritzada pel pas del tram baix del riu Ebre, ha adquirit gran interès en les últimes dècades degut al seu augment de població, al creixent grau d'industrialització i al creixement del sector primari, tant de l'agricultura com de la ramaderia. L'agricultura és una de les grans bases econòmiques d'aquesta zona, amb un renaixement del sector vinícola a la zona de la Terra Alta, amb un ressorgiment dels conreus d'ametllers i oliveres i un augment de la producció d'arròs, a la zona del Delta, que representa prop del 98% de la producció d'aquest cereal a Catalunya.



Figura 3.6. Mapa de les Terres de l'Ebre

Les precipitacions en aquesta zona són escasses i distribuïdes de manera irregular durant l'any. Les precipitacions mitjanes anuals varien entre els 350 i 600 mm, disminuint cap a les terres de l'interior (Figura 3.7). A més a més aquesta zona es caracteritza per una gran variabilitat tèrmica anual amb temperatures molt elevades durant els mesos d'estiu i molt baixes durant els mesos d'hivern. La manca de precipitacions unida als elevats valors de temperatura comporten un gran dèficit d'aigua. Gairebé tota la regió de les Terres de l'Ebre es troba en el règim d'humitat denominat com a Mediterrani Sec, sent la part més àrida de tot el territori català.

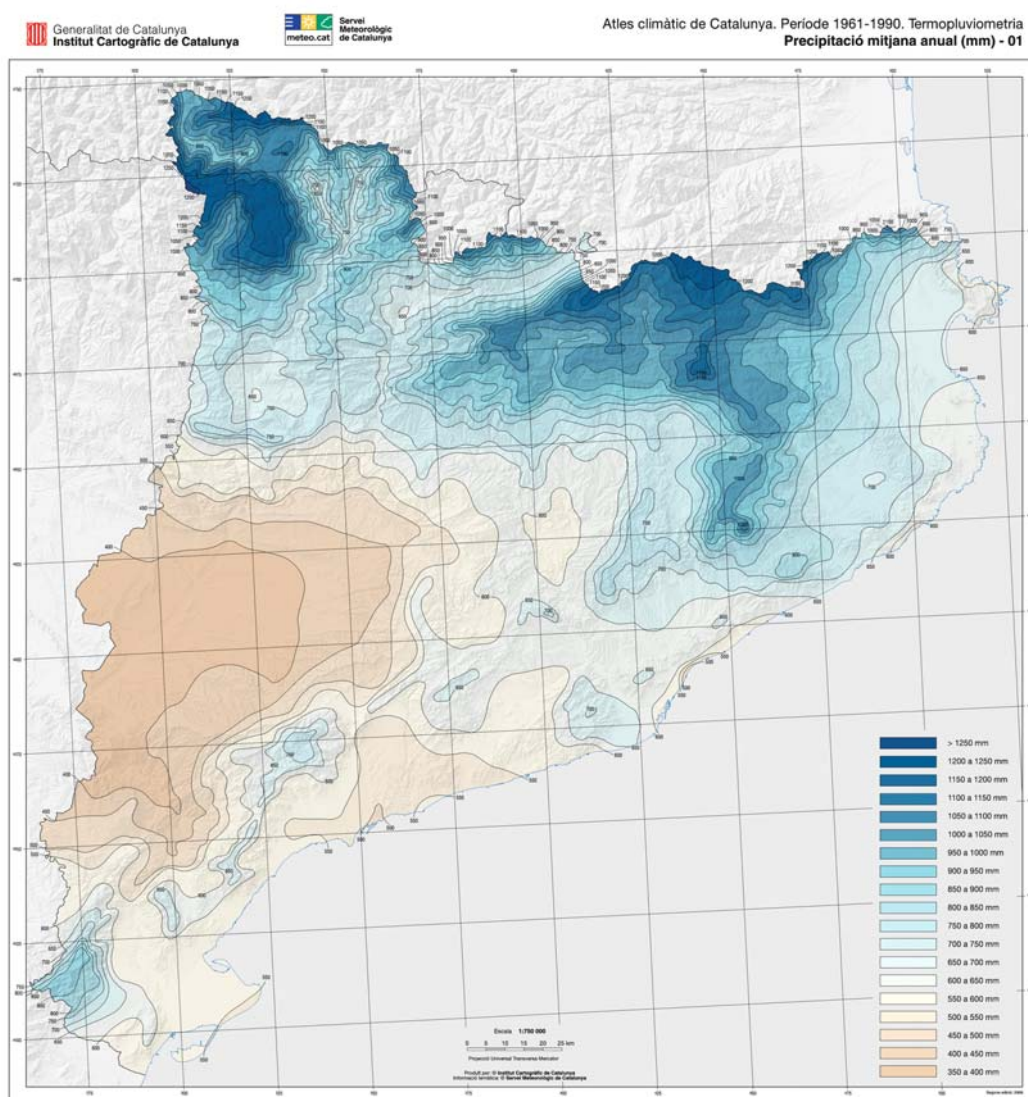


Figura 3.7. Precipitació mitjana anual (mm).

Font: Atlas climàtic de Catalunya període 1961 – 1990 (METEOCAT, 2008)^a

^a SERVEI METEOROLÒGIC DE CATALUNYA. DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE. Atlas Climàtic de Catalunya. Període 1961 -1990.
<http://www.meteocat.com/mediamb_xemec/servmet/marcs/marc_clima.html>(consultat gener 2008)

A les Terres de l'Ebre, juntament amb les Terres de Ponent (Pla de Lleida), es troba gran part de la superfície agrícola de regadiu de tot Catalunya, el 61.3 i 21.9% respectivament. La superfície agrícola de regadiu del tram baix del riu Ebre, a part del cultiu de l'arròs del Delta, es dedica principalment als cultius hortícoles (tomàquets, carxofes, etc.), arbres fruiters (pressequers, pomeres i pereres) i de cítrics i es cultiva majoritàriament en les zones de ribera (Figura 3.8). Aquests conreus es reguen amb aigua del riu Ebre i equivalen a una superfície aproximada de 39.000 hectàrees (Taula 3.6). La gran majoria d'ells pertanyen a les Comunitats de Regants dels canals del Marge Esquerra i Dret del riu. Aquests canals reguen tota la superfície del Delta de l'Ebre i tenen origen a l'assut de Xerta. A més a més gairebé tots els municipis propers al riu tenen una o més comunitats de regants amb la corresponent infraestructura per poder recollir i distribuir l'aigua del riu. Hi ha fins i tot municipis més llunyans al riu que han fet arribar l'aigua mitjançant bombeig com és el cas de la part sud de la comarca de les Garrigues, zones de la comarca de la Terra Alta, el municipi de la Torre de l'Espanyol i el de Pinell de Brai. Paral·lelament altres zones de muntanya es reguen amb aigua de pous.

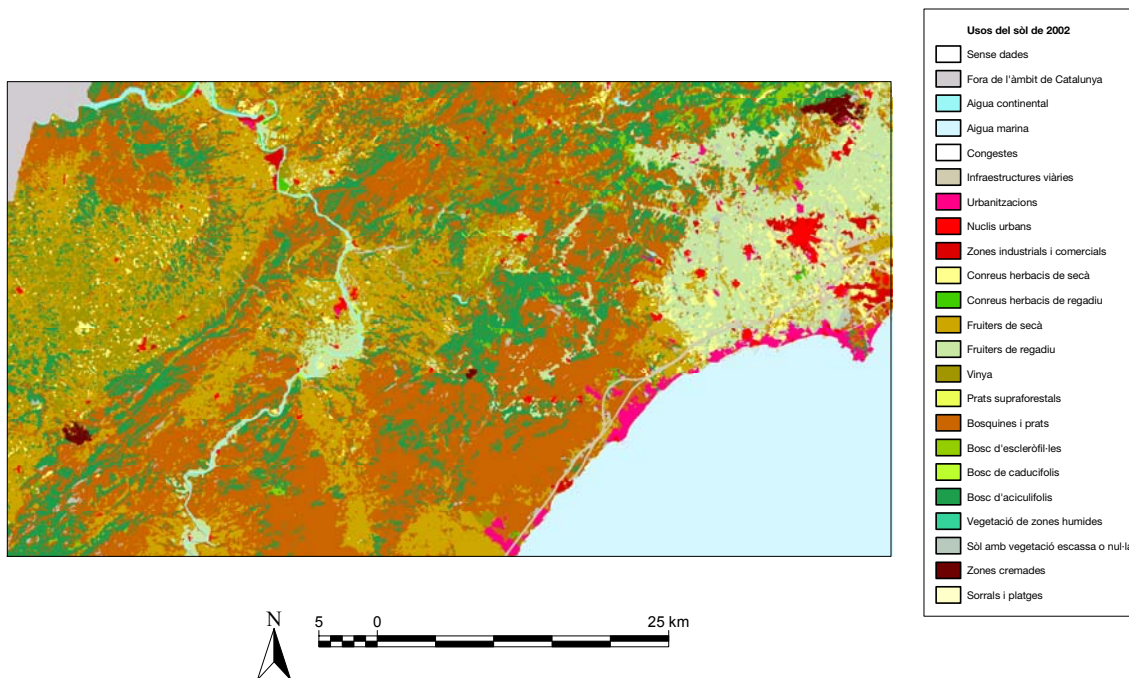
Taula 3.6. Distribució de la superfície agrícola de regadiu del tram baix del riu Ebre (a partir de Flix)

Àrea	Superfície (ha)
Flix	388
Garrigues Sud	6.258
Ascó	350
Torre de l'Espanyol	490
Vinebre	268
Móra d'Ebre	717
Móra la Nova	650
Benissanet	360
Ginestar	659
Pinell de Brai	665
Benifallet	200
Delta de l'Ebre	
Marge Dret	15.200
Marge Esquerra	12.700

A l'hora de regar existeixen diferents tipus de reg. Durant les últimes dècades s'ha passat dels tipus de reg tradicionals a altres més moderns per tal d'augmentar l'eficiència en la utilització de l'aigua. Els tipus de reg més moderns que s'instal·len actualment es basen en un sistema de reg a pressió, per aspersió o goteig, que permeten un estalvi en el consum d'aigua. Els tipus de reg tradicionals distribueixen l'aigua per gravetat, de major a menor

cota i reguen per inundació. Aquest últim tipus de reg encara s'utilitza actualment en el cultiu de l'arròs del Delta de l'Ebre (Figura 3.9).

a



b

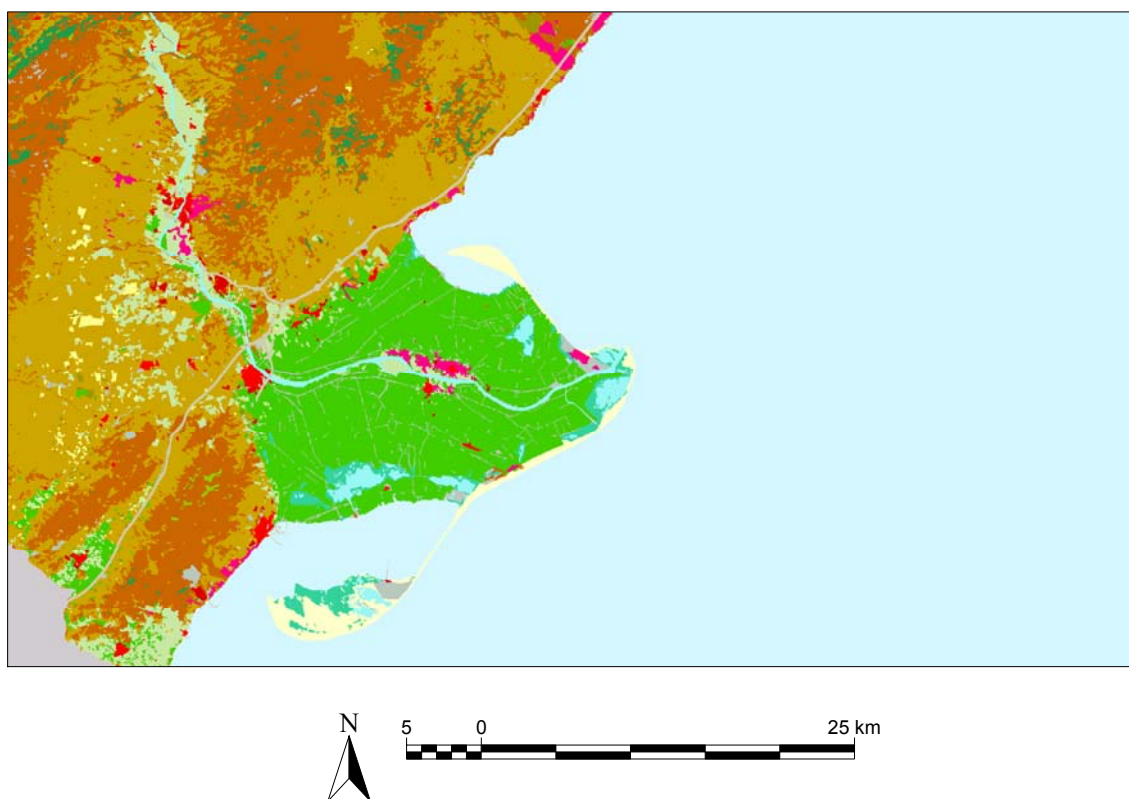


Figura 3.8. Usos del sòl de l'any 2002 del tram baix del riu Ebre. Ebre de Mequinensa a Xerta **(a)** i de Xerta a la desembocadura **(b)**

Font: Classificació dels usos del sòl a Catalunya 2002 (DMAH, 2008b)^a

^a DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE. GENERALITAT DE CATALUNYA. Cartografia. Classificació dels usos del sòl a Catalunya 2002. <http://mediambient.gencat.cat/cat/el_departament/cartografia/fitxes/>



a. Cultiu d'olivera de la Ribera d'Ebre amb sistema de reg a pressió



b. Cultiu d'ametlla de la zona de les Garrigues Sud amb sistema de reg a pressió



c. Vinya de la Ribera d'Ebre



d. Cultiu de cítrics del Baix Ebre



e. Cultiu d'hortícoles del Delta de l'Ebre amb reg a manta amb solcs



f. Camp d'arròs del Delta de l'Ebre amb sistema de reg per inundació

Figura 3.9. Imatges de l'activitat agrícola de les Terres de l'Ebre

3.1.6 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS

Els resultats científics que es presenten en aquest capítol s'emmarquen dins el projecte d'investigació *“Estudio de la movilidad de los metales pesados, los compuestos organoclorados y radionúclidos del embalse de Flix y de su capacidad de acumulación en las cadenas tróficas (MOBITROF)”* (2005-2008) cofinançat pel Ministeri de Medi Ambient i l'Agència Catalana de l'Aigua de la Generalitat de Catalunya i en el qual hi col·laboren, a més a més del CSIC, altres universitats i instituts d'investigació de l'àmbit català. Els principals objectius d'aquest projecte són estudiar la mobilitat dels contaminants presents a l'embassament de Flix i la seva capacitat d'acumulació als ecosistemes que es troben aigües avall. El projecte estudia la presència de tots els tipus de contaminants en la fauna (macroinvertebrats, peixos, aus, etc.), vegetació (cultius, macròfits...), sòls, sediments, aigua del riu i aigua de consum.

En aquest capítol s'expliquen els resultats obtinguts en l'estudi de la presència dels compostos organoclorats en els sòls i cultius agrícoles regats amb aigua del tram baix del riu Ebre, captada aigües avall dels residus de l'embassament de Flix. Concretament l'estudi intenta resoldre els aspectes següents:

- Conèixer les concentracions de contaminants organoclorats (HCHs, PCBs, HCB, PeCB, DDTs, PCEs i PCNs) en els sòls agrícoles que es reguen amb les aigües del riu Ebre i també en la part comestible dels productes agrícoles que s'hi cultiven
- Discutir els nivells de contaminació per COPs trobats en comparació amb la legislació vigent i la literatura científica
- Avaluar si els residus presents a l'embassament de Flix influeixen en el contingut de COPs dels sòls agrícoles i a més, si repercuteixen en uns nivells de COPs en cultius agrícoles inacceptables per la protecció de la salut humana
- Determinar quina influència té el tipus de reg i la posició respecte al riu dels sòls agrícoles en l'acumulació de COPs que transporta el riu i l'aigua de reg
- Determinar en quina mesura i mitjançant quin mecanisme els COPs presents al sòl agrícola s'han incorporat en els productes agrícoles que s'hi cultiven

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG

El mostreig de sòls agrícoles i els corresponents productes agrícoles que s'hi cultiven es realitza mitjançant un disseny de forma que s'obtinguin unes mostres representatives de tota l'activitat agrícola de la zona. Les zones de regadiu estudiades en aquest capítol es reparteixen en les comarques de la Ribera d'Ebre, les Garrigues, la Terra Alta, Baix Ebre i Montsià. A aquesta zona es poden diferenciar quatre subàrees amb característiques de cultiu comunes tal i com es descriuen a continuació:

Subàrea 1. Zona de Flix i la part sud de les Garrigues (municipi de Bovera). Es caracteritza per la presència de cultius d'oliva i ametlla. Hi predominen els sòls de tipus al·luvial (alta pedregositat) típics de les terrasses mitjanes i d'erosió amb poca profunditat i amb la presència de carbonats típics de les terrasses altes. El sistema de reg és principalment a pressió per microirrigació amb aigua procedent del mateix embassament de Flix.

Subàrea 2. Franja de reg de la comarca de la Ribera d'Ebre amb predomini dels cultius de fruita dolça (cirera, préssec, pera, etc.), fruita seca (ametlla), oliva i vinya. La seva localització és a les terrasses altes, mitjanes i a les zones de ribera i tenen sistemes de reg per microirrigació però també amb reg superficial.

Subàrea 3. Zona de regadiu de nova construcció a la comarca de la Terra Alta (municipi de Pinell de Brai) amb predomini dels cultius de fruita dolça (cirera) i seca (ametlla i oliva). Predominen els sòls d'erosió amb poca profunditat per la presència de carbonats no consolidats. El reg és a pressió per microirrigació.

Subàrea 4. Àmplia zona de les comarques del Baix Ebre i Montsià caracteritzada per la presència de cultius herbacis (arròs i hortalisses) i arboris (cítrics). Els sòls són de tipus al·luvial (al Delta) i de terrasses baixes. El cultiu de cítrics també es pot trobar a les terrasses mitjanes i altes. El sistema de reg és per inundació en els arrossars del Delta de l'Ebre i superficial i microirrigació en els cítrics i en les hortalisses.

En el disseny del mostreig es consideren diferents combinacions de posició, tipus de sistemes de reg i cultiu, tal i com es detallen a continuació, i que donen a lloc a l'estudi de diferents interaccions:

1. Posició respecte al riu:

- Terrassa baixa: sòl al·luvial situat molt proper a la llera del riu, a la zona de ribera. Està format per la sedimentació de material fi (sorra, llim i argila)
- Terrassa mitjana: sòl coal·luvial que es troba a mitja vessant de la vall del riu. Format a partir de processos de transport i acumulació de material groller
- Terrassa alta: sòl d'erosió situat a la part més alta i llunyana del riu. Format a partir de processos d'eliminació del perfil superior i tenen una profunditat limitada per l'acumulació de carbonats



Figura 3.10. Localització terrasses fluvials

2. Sistemes de reg:

- Reg per inundació: reg per gravetat on s'inunda tot el camp de cultiu.
- Reg superficial: reg per gravetat. Aquest pot ser un reg a manta o amb solcs.
- Reg per microirrigació: reg a pressió i localitzat on l'aigua es distribueix per goteig

3. Tipus de cultiu:

Els tipus de cultiu que es troben en les Terres de l'Ebre i que s'estudien en aquest capítol són els següents

- Ametlla/Oliva
- Fruita dolça: on s'inclou cultiu de cirera, préssec, pera, poma, etc.

- Vinya
- Arròs
- Cítrics
- Hortalisses: on s'inclou el cultiu de carxofa, enciam, col, etc.

Es mostregen un total de 85 finques agrícoles tenint en compte el màxim número d'interaccions possibles dels factors descrits anteriorment. S'utilitzen 9 finques com a blancs comparatius ja que es tracta de finques de regadiu que utilitzen aigua captada aigües amunt de l'embassament de Flix. Els detalls de cada finca i la seva localització s'especifiquen a la Taula 3.7 i a les Figures 3.12 i 3.13.

El mostreig de sòls es realitza durant el període comprès entre febrer i abril de l'any 2006. Aquest correspon al període anual d'absència d'activitat de tots els cultius agrícoles estudiats i quan es consideren les condicions estàndards per a l'anàlisi agronòmic. Es mostregen els 25 cm de sòl superficial mitjançant un perforador metàl·lic (barrina marca Edelman) (Figura 3.11). Cada mostra de sòl és representativa de la finca agrícola estudiada i per aquest motiu cada una consisteix en la barreja de 5 submostres recollides a la mateixa finca. Aquestes submostres es mesclen en un recipient de metall en el mateix lloc del mostreig. L'anàlisi de COPs es realitza en la totalitat de les mostres de sòls (n = 85) (Figura 3.12).



Figura 3.11. Barrina Edelman utilitzada en el mostreig de sòls agrícoles

Taula 3.7. Punts de mostreig per a l'estudi de la contaminació per COPs en sòls i productes agrícoles (n = 85)

Codi mostra	Municipi	UTM X	UTM Y	Posició respecte a Flix ^a	Posició respecte al riu ^b	Sistema reg ^c	Cultiu	Anàlisi COPs en sòls	Anàlisi COPs en el producte agrícola
T1	Riba-roja d'Ebre	0288632	4569751	A	B	M	Fruita dolça (préssec)	x	
T2	Riba-roja d'Ebre	0287955	4569940	A	M	M	Fruita dolça (préssec)	x	x
T3	Riba-roja d'Ebre	0287713	4569762	A	A	M	Fruita dolça (cirera)	x	x
T4	Riba-roja d'Ebre	0286822	4569335	A	B	M	Oliva	x	x
T5	Pobla de Massaluca	0277795	4563388	A	M	M	Oliva	x	x
T6	Pobla de Massaluca	0277878	4564023	A	A	M	Ametlla	x	
T7	Riba-roja d'Ebre	0289037	4570200	A	B	S	Vinya	x	x
T8	Batea	0271981	4557660	A	M	M	Vinya	x	
T9	Villalba dels Arcs	0283006	4554584	A	A	M	Vinya	x	
1A	Benissanet	0300611	4547829	D	B	S	Fruita dolça (pera)	x	x
1B	Miravet	0299712	4546481	D	B	S	Fruita dolça (préssec)	x	
1C	Ascó	0297559	4561266	D	B	S	Fruita dolça (préssec)	x	x
2A	Benissanet	0302111	4549290	D	B	M	Fruita dolça (préssec)	x	
2B	Móra La Nova	0302251	4552507	D	B	M	Fruita dolça (nectarina)	x	x
2C	Móra La Nova	0303517	4549659	D	B	M	Fruita dolça (préssec)	x	x
3A	Torre de l'Espanyol	0299695	4562361	D	M	M	Fruita dolça (préssec)	x	
3B	Flix	0295211	4566460	D	M	M	Fruita dolça (préssec)	x	x
3C	Benissanet	0301109	4548744	D	M	M	Fruita dolça (préssec)	x	
4A	Pinell de Brai	0292206	4544000	D	A	M	Fruita dolça (cirera)	x	
4B	Torre de l'Espanyol	0302511	4564428	D	A	M	Fruita dolça (cirera)	x	x
4C	Móra d'Ebre	0298526	4552139	D	A	M	Fruita dolça (cirera)	x	x
5A	Ginestar	0300753	4546661	D	B	S	Vinya	x	x
5B	Ginestar	0297094	4562015	D	B	S	Vinya	x	x
5C	Móra d'Ebre	0302761	4550602	D	B	S	Vinya	x	
6A	Ascó	0296834	4563818	D	B	M	Vinya	x	x
6B	Vinebre	0302050	4558138	D	B	M	Vinya	x	
6C	Miravet	0299035	4545841	D	B	M	Vinya	x	x
7A	Benissanet	0300361	4549723	D	M	M	Vinya	x	
7B	Móra d'Ebre	0303405	4551010	D	M	M	Vinya	x	
7C	Flix	0296865	4567230	D	M	M	Vinya	x	x
8A	Móra d'Ebre	0300504	4552752	D	M	S	Oliva	x	x

8B	Ginestar	0301601	4546162	D	M	S	Oliva	x	
8C	Ascó	0295251	4562625	D	M	S	Oliva	x	x
9A	Pinell de Brai	0292824	4545772	D	M	M	Oliva	x	x
9B	Bovera	0299113	4575860	D	M	M	Oliva	x	x
9C	Ascó	0294363	4562663	D	M	M	Oliva	x	x
10A	Bovera	0303394	4575457	D	A	M	Oliva	x	x
10B	Bovera	0301385	4576660	D	A	M	Oliva	x	x
10C	Bovera	0300246	4577336	D	A	M	Oliva	x	x
11A	Amposta	0300131	4509239	D	B	I	Arròs	x	x
11B	Sant Jaume d'Enveja	0307524	4505788	D	B	I	Arròs	x	x
11C	Sant Jaume d'Enveja	0315125	4504500	D	B	I	Arròs	x	
11D	Amposta	0298574	4509465	D	B	I	Arròs	x	x
11E	Deltebre	0306792	4511891	D	B	I	Arròs	x	x
11F	Ampolla	0308515	4515414	D	B	I	Arròs	x	x
12A	Bítem	0290579	4526828	D	B	S	Taronja	x	x
12B	Aldover	0289489	4529032	D	B	S	Taronja	x	x
12C	Tortosa-Vinallop	0289241	4519034	D	B	S	Mandarina	x	x
13A	Benifallet	0289048	4536880	D	B	M	Taronja	x	x
13B	Tivenys	0289402	4533010	D	B	M	Mandarina	x	x
13C	Xerta	0288592	4535898	D	B	M	Mandarina	x	x
13D	Benifallet	0290295	4538144	D	B	M	Mandarina	x	x
14A	Bítem – Santa Rosa	0290682	4520636	D	M	M	Mandarina	x	x
14B	Benifallet	0293530	4541231	D	M	M	Mandarina	x	x
14C	Xerta	0288479	4535676	D	M	M	Mandarina	x	x
15A	Aldover	0289775	4528567	D	B	S	Hortalissa	x	
15B	Campredó	0293628	4514856	D	B	S	Carxofa	x	
15C	L'Aldea	0306022	4509513	D	B	S	Carxofa	x	x
16A	Campredó	0294326	4514468	D	B	M	Col	x	
16B	Campredó	0294970	4513587	D	B	M	Col	x	x
16C	Sant Jaume d'Enveja	0315385	4507184	D	B	M	Col-i-flor	x	
17A	L'Aldea	0297438	4514009	D	M	M	Enciam	x	
17B	L'Aldea	0297600	4512441	D	M	M	Col-i-flor	x	x

(continuació taula anterior)

Codi mostra	Municipi	UTM X	UTM Y	Posició respecte a Flix ^a	Posició respecte al riu ^b	Sistema reg ^c	Cultiu	Anàlisis COPs en sòls	Anàlisis COPs en el producte agrícola
17C	L'Aldea	0299447	4513039	D	M	M	Col-i-flor	x	x
D1	Sant Jaume d'Enveja	0312094	4503656	D	B	I	Arròs	x	x
D2	Sant Jaume d'Enveja	0312017	4503467	D	B	I	Arròs	x	x
D3	Sant Jaume d'Enveja	0312608	4506904	D	B	I	Arròs	x	x
D4	Sant Jaume d'Enveja	0312722	4506811	D	B	I	Arròs	x	
D5	Sant Jaume d'Enveja	0312929	4506682	D	B	I	Arròs	x	
D6	Sant Jaume d'Enveja	0312834	4506466	D	B	I	Arròs	x	
D7	Sant Jaume d'Enveja	0312720	4506564	D	B	I	Arròs	x	
D8	Sant Jaume d'Enveja	0312582	4506672	D	B	I	Arròs	x	x
D9	Sant Jaume d'Enveja	0315521	4504659	D	B	I	Arròs	x	
D10	Sant Jaume d'Enveja	0315076	4504480	D	B	I	Arròs	x	
D11	Sant Jaume d'Enveja	0316121	4505387	D	B	I	Arròs	x	x
D12	Sant Jaume d'Enveja	0316047	4505563	D	B	I	Arròs	x	
D13	Sant Jaume d'Enveja	0316059	4505537	D	B	I	Arròs	x	
D14	Sant Jaume d'Enveja	0313434	4507205	D	B	I	Arròs	x	
D15	Sant Jaume d'Enveja	0313003	4507277	D	B	I	Arròs	x	x
D16	Sant Jaume d'Enveja	0312521	4507400	D	B	I	Arròs	x	
D17	Amposta	0297078	4506413	D	B	I	Arròs	x	
D18	Amposta	0297079	4506368	D	B	I	Arròs	x	x
D19	Amposta	0297028	4506260	D	B	I	Arròs	x	
D20	Sant Jaume d'Enveja	0311968	4503558	D	B	I	Arròs	x	
D21	Sant Jaume d'Enveja	0311234	4503917	D	B	I	Arròs	x	

^a A captació d'aigua abans de l'embassament D captació d'aigua després de l'embassament

^b A terrassa alta M terrassa mitjana B terrassa baixa

^c S superficial M microirrigació I inundació

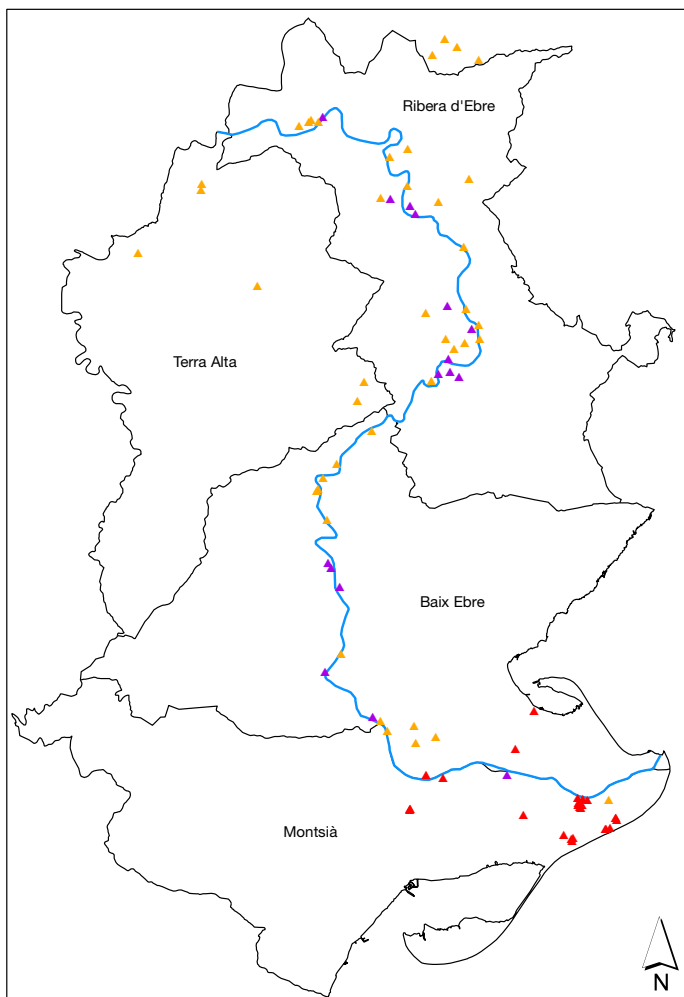


Figura 3.12. Mapa del tram baix del riu Ebre amb la localització dels **sòls agrícoles** analitzats segons el tipus de sistema de reg (vermell: reg per inundació; taronja: microaspersió; lila: reg superficial) (n = 85)

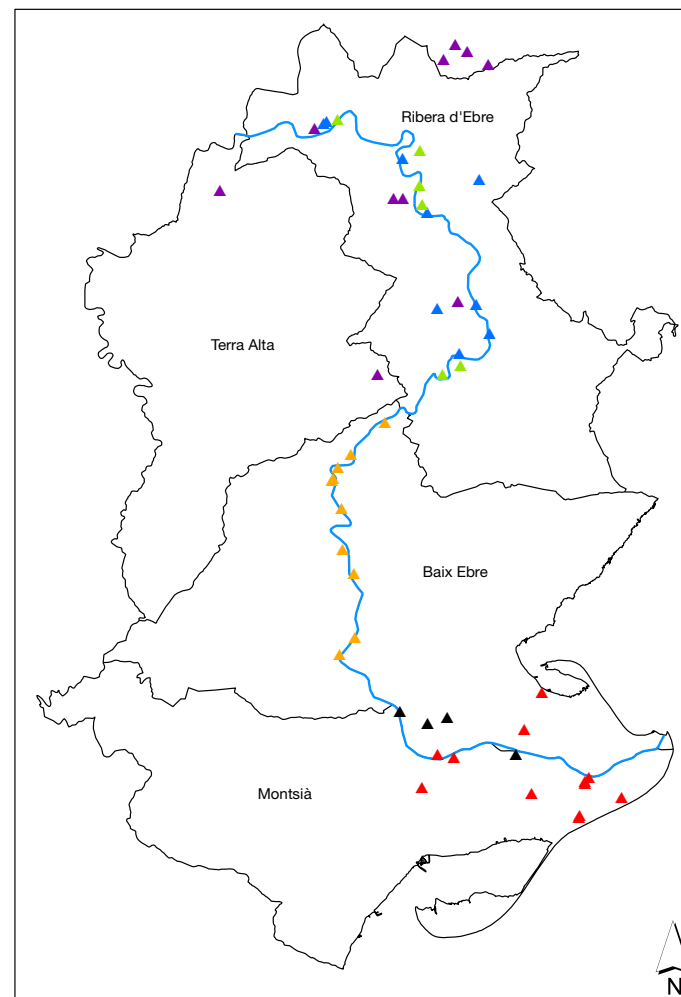


Figura 3.13. Mapa del tram baix del riu Ebre amb la localització dels **productes agrícoles** analitzats segons el tipus de cultiu (vermell: arròs; negre: horta; taronja: cítrics; lila: oliva; verd: vinya i blau: fruita dolça) (n = 51)

El mostreig de la part comestible dels diferents productes agrícoles que es cultiven en els sòls agrícoles anteriors es realitzà al llarg de l'any 2006. El producte es recull un cop està madur i just abans que aquest sigui recollit per l'agricultor. El període exacte de mostreig dependrà de cada tipus de cultiu (Taula 3.8).

Taula 3.8. Època de mostreig de cada cultiu

Cultiu	Època de cultiu
raïm	setembre
cirera	maig
fruita dolça (préssec, pera i nectarina)	juny - juliol
cítrics	octubre - desembre
oliva	novembre - desembre
hortalisses (col i carxofa)	novembre

Per tal que la mostra sigui representativa de tota la finca es recullen 5 peces de fruita repartides en tota l'extensió de la finca pel cas de la fruita dolça i els cítrics, 5 penjolls de raïm, aproximadament 1 kg de cireres i olives o bé 5 fulles de 5 exemplars de les hortalisses. Cada mostra es guarda en pots de vidre o bé embolicades amb paper d'alumini i es congela a -20°C fins al moment de l'anàlisi. La determinació del contingut de COPs en productes agrícoles es realitza en 51 finques agrícoles, les que es mostren a la Figura 3.13.

3.2.2 TRACTAMENT DE LA MOSTRA

3.2.2.1 SÒLS

Cada mostra de sòl, composta de 5 submostres recollides en una mateixa finca agrícola, es deixa assecar a temperatura ambient durant 24 hores per a facilitar un tamisat posterior (<2 mm). La mostra tamisada s'emmagatzema en un pot de vidre a -20°C fins a l'hora de l'anàlisi de COPs.

3.2.2.2 PRODUCTES AGRÍCOLES

Segons el tipus de cultiu es realitzen tractaments i tècniques d'extracció diferents (Taula 3.9). S'utilitza l'extracció Soxhlet pels productes menys líquids com les olives i també per les hortalisses per ser bàsicament fulles. En la resta de productes agrícoles, amb un contingut d'aigua major, es realitza una extracció líquid-líquid amb ultrasons. S'analitza la part comestible de cada producte agrícola tal i com es descriu a la Taula 3.9. En tots els casos es

realitza una neteja prèvia amb aigua Milli-Q per a eliminar les possibles traces de terra de la superfície del producte.

Taula 3.9. Tractament de la mostra segons tipus de producte agrícola

Tipus	Producte agrícola	Part analitzada	Tractament de la mostra	Extracció de la mostra	Número mostres
Hortalisses					4
	col-i-flor	fulles	neteja, liofilització i trituració	Soxhlet	2
	col	<i>idem</i>	<i>idem</i>	Soxhlet	1
	carxofa	<i>idem</i>	<i>idem</i>	Soxhlet	1
Arròs		gra amb pellofa	liofilització i homogenització	Soxhlet	12
Oliva		fruit no pelat sense pinyol	neteja i homogenització amb Na ₂ SO ₄	Soxhlet	10
Fruita dolça					9
	préssec	fruit no pelat sense pinyol	neteja i trituració	Ultrasons	4
	cirera	<i>idem</i>	neteja, liofilització i homogenització	Soxhlet	3
	pera	<i>idem</i>	neteja i trituració	Ultrasons	1
	nectarina	<i>idem</i>	<i>idem</i>	Ultrasons	1
Raïm		fruit no pelat	neteja i trituració	Ultrasons	6
Cítrics		fruit no pelat	neteja i trituració	Ultrasons	10

La trituració del producte es realitza en un vas de precipitats, a partir de la mostra amb la superfície ja netejada i tallada a daus mitjançant un bisturí. La manipulació de la mostra es realitza sempre amb pinces, tisores i/o espàtules de metall netejades prèviament i tot evitant tocar la mostra directament amb les mans. La mostra es tritura mitjançant una batedora de braç d'acer inoxidable que es neteja entre mostres diferents. Les cireres i les hortalisses es liofilitzen abans per a eliminar el seu contingut d'aigua. El producte liofilitzat s'homogenitza en un morter fins a aconseguir una pols fina. A la Taula 3.10. s'indica la humitat de totes les mostres analitzades.

3.2.3 ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGANOCLORATS EN SÒLS

Els compostos organoclorats estudiats (HCHs, HCB, DDTs, PCBs, PeCB, PCEs i PCNs) s'analitzen en sòls d'acord amb un mètode optimitzat en el laboratori per a sediments (Carrizo i Grimalt 2006). Aquest mètode s'optimitzà per a l'anàlisi de COPs en sediments de l'embassament de Flix. El mètode utilitzat consta de tres parts, una extracció de la mostra amb dissolvents orgànics, una neteja posterior de l'extracte amb àcid sulfúric i finalment una

identificació i quantificació dels compostos que es volen analitzar mitjançant tècniques cromatogràfiques.

Taula 3.10. Humitat dels productes agrícoles analitzats

Codi mostra	Cultiu	Humitat (%)
T2	préssec	75
T3	cirera	86
T4	oliva	46
T5	oliva	51
T7	raïm	70
1A	pera	84
1C	préssec	82
2B	nectarina	82
2C	préssec	90
3B	préssec	90
4B	cirera	82
4C	cirera	87
5A	raïm	80
5B	raïm	73
6A	raïm	65
6C	raïm	78
7C	raïm	78
8A	oliva	41
8C	oliva	49
9A	oliva	-
9B	oliva	-
9C	oliva	61
10A	oliva	-
10B	oliva	-
10C	oliva	-
12A	taronja	71
12B	taronja	77
12C	mandarina	71
13A	taronja	-
13B	mandarina	84
13C	mandarina	79
13D	mandarina	73
14A	mandarina	77
14B	mandarina	77
14C	mandarina	77
15C	carxofa	88
16B	col	90
17B	col-i-flor	91
17C	col-i-flor	92

3.2.3.1 MATERIALS I REACTIUS

A més a més dels materials i reactius descrits a l'apartat 2.2.3.2 del capítol anterior, aquí s'ha utilitzat metanol de la categoria per a anàlisi de traces de Merck (Darmstadt, Alemanya). L'àcid clorhídric 25% i la pols fina de coure (< 63 µm) són també de Merck.

3.2.3.2 HUMITAT I CONTINGUT EN CARBONI ORGÀNIC TOTAL (TOC)

El contingut d'aigua es determina a partir d'alíquotes d'entre 0.5 i 1 g de cada mostra de sòl. Aquestes s'escalfen durant 24 hores mitjançant una estufa i es calcula l'humitat a partir de la

diferència de pes abans i després de l'assecat. Aquestes mateixes alíquotes de sòl, un cop estan totalment seques, s'utilitzen per a l'anàlisi del carboni orgànic total (TOC^a). Primer s'extreu el carboni inorgànic en forma de carbonats amb àcid clorhídric al 7%. El contingut de carbonats es calcula amb la diferència de pes de l'alíquota abans i després del tractament àcid. L'àcid s'addiciona gota a gota damunt de la mostra fins que deixa de bombollejar el CO₂ alliberat en la reacció dels carbonats amb l'àcid. A continuació es renta i neutralitza la mostra amb aigua Milli-Q. Finalment es torna a assecar la mostra a l'estufa fins a pes constant i s'homogeneïtza per procedir a l'anàlisi instrumental del carboni. La determinació del C es fa en un analitzador elemental mitjançant la combustió dins d'un forn a 1025°C. Els gasos generats en la combustió són impulsats amb heli a través d'uns reactius que redueixen el nombre d'espècies gasoses presents en la mescla resultant de la combustió. A continuació passen a un cromatògraf de gasos amb detector de conductivitat tèrmica (TCD) (Carlo Erba NA 1500) que permet mesurar CO₂ i a partir d'aquí es pot avaluar el contingut de C de la mostra.

3.2.3.3 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ

Aquest és molt semblant a l'utilitzat per Carrizo i col·laboradors per a sediments del riu Ebre (Carrizo i Grimalt 2006). S'ha modificat lleument el mètode d'extracció, tot utilitzant una mescla de dissolvents menys polars, perquè els sòls a analitzar contenen poca quantitat d'aigua. La purificació de la mostra es realitza tal i com s'explica en el procediment que es descriu a continuació.

S'extreuen aproximadament entre 7 i 8 grams de sòl prèviament tamisat. Es pesa cada mostra dins un tub de centrífuga, on es realitzarà l'extracció i on s'afegeixen també 50 µl de la mescla de patrons de recuperació (PCB 30 i PCB 200 de 200 pg·µl⁻¹). L'extracció es realitza amb ultrassons. Es fa una primera extracció amb 20 mL de metanol per tal d'eliminar l'aigua de la mostra i tres extraccions posteriors amb 20 mL d'una mescla d'hexà:DCM (4:1; v/v). Cada vegada que s'afegeix dissolvent a la mostra, aquesta s'agita al vòrtex durant 2 minuts abans de posar els tubs al bany d'ultrassons durant 15 minuts. El primer extracte de metanol no es mescla directament amb els altres tres extractes d'hexà i diclorometà, perquè el metanol és immiscible en n-hexà, sinó que es realitza una extracció líquid-líquid amb n-hexà (4 x 10 mL) del metanol. L'hexà obtingut s'ajunta amb els altres extractes d'hexà i diclorometà i es rotaevapora fins a 1 mL aproximadament. Aquest es traspasa a un tub de centrífuga on s'afegeixen 2 mL d'àcid sulfúric per a la seva purificació. Després d'agitar la mostra amb àcid durant 1 minut i la seva centrifugació posterior, es retira l'àcid i se'n torna a afegir fins que aquest quedi blanc i transparent (generalment és necessari repetir aquest pas 3 vegades). L'extracte resultant es torna a rotaevaporar fins a 0.5 mL.

^a Total Organic Carbon (TOC) en terminologia anglesa

Per tal d'eliminar el sofre que pugui contenir el sòl i evitar que aquest doni problemes en l'anàlisi cromatogràfica posterior, es deixa l'extracte reduït a 0.5 mL amb coure activat durant tota una nit. Prèviament el coure s'haurà activat amb àcid clorhídric al 25%, neutralitzat amb aigua Milli-Q i rentat amb acetona.

Amb la finalitat d'eliminar el coure de l'extracte com també possibles traces d'àcid que hagin pogut quedar després de la purificació de la mostra, es filtra l'extracte a través d'una pipeta Pasteur amb sulfat sòdic (aproximadament 1 g). L'extracte filtrat es recull en un tub d'assaig i s'evapora gairebé a sequedat sota una corrent de nitrogen. Abans d'assecar-se del tot es traspassa l'extracte a vials cromatogràfics i es concentra fins a sequedat. Finalment la mostra es redissol amb 100 µl d'isooctà.

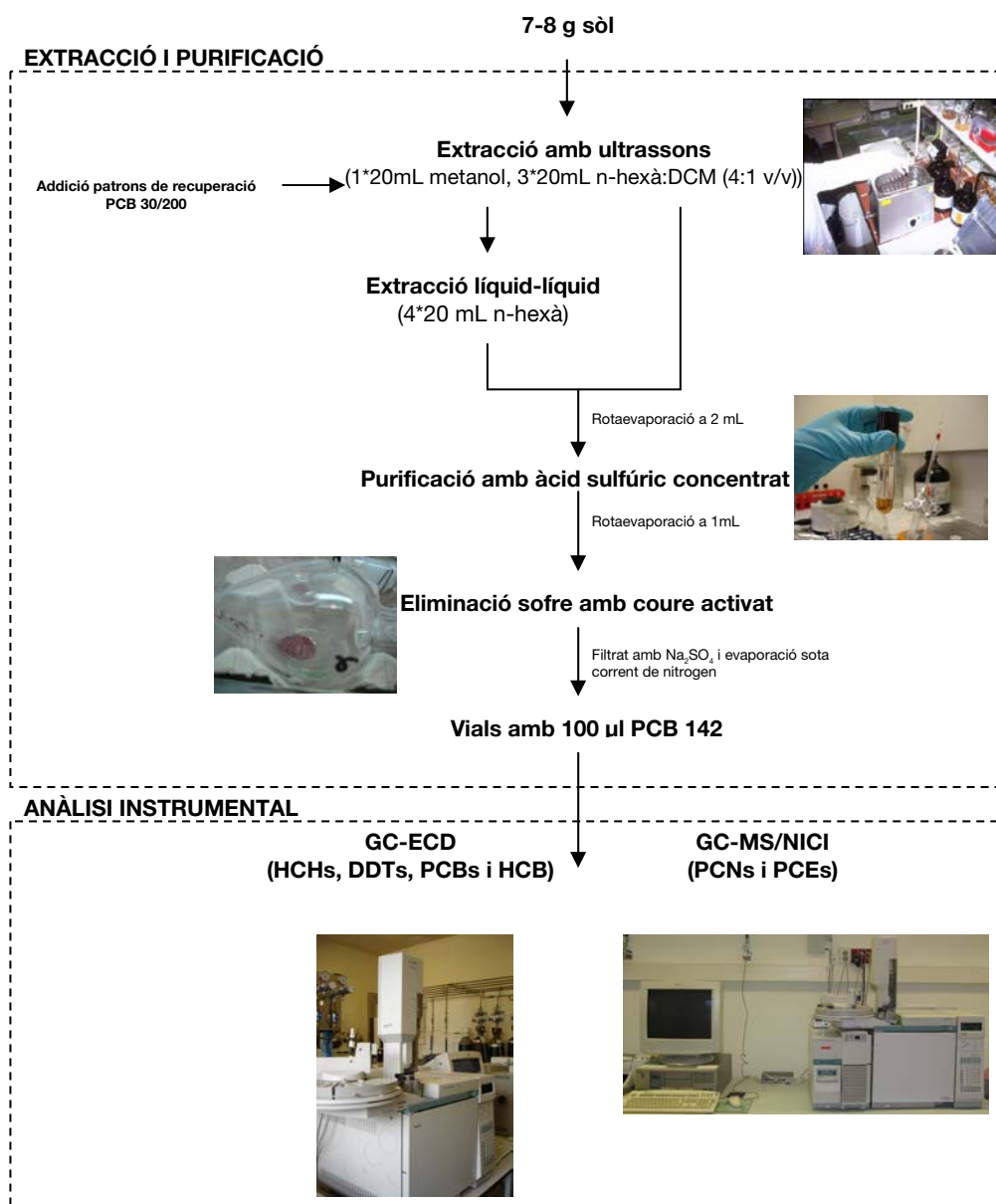


Figura 3.14. Diagrama de l'anàlisi de COPs en sòl

3.2.3.4 ANÀLISI INSTRUMENTAL

Just abans de dur a terme l'anàlisi cromatogràfica s'afegeix el patró d'injecció (100 µl de PCB 142) per tal de corregir la variabilitat de l'instrument. L'anàlisi cromatogràfica de tots els compostos analitzats es porta a terme tal i com està descrit a l'apartat 1.2.1 (pel PeCB, HCB, DDTs, PCBs i HCHs) i l'apartat 1.2.2 (pels PCEs i PCNs). La separació dels compostos de l'extracte d'una mostra de sòls obtinguda en el GC-ECD es mostra a la Figura 3.15.

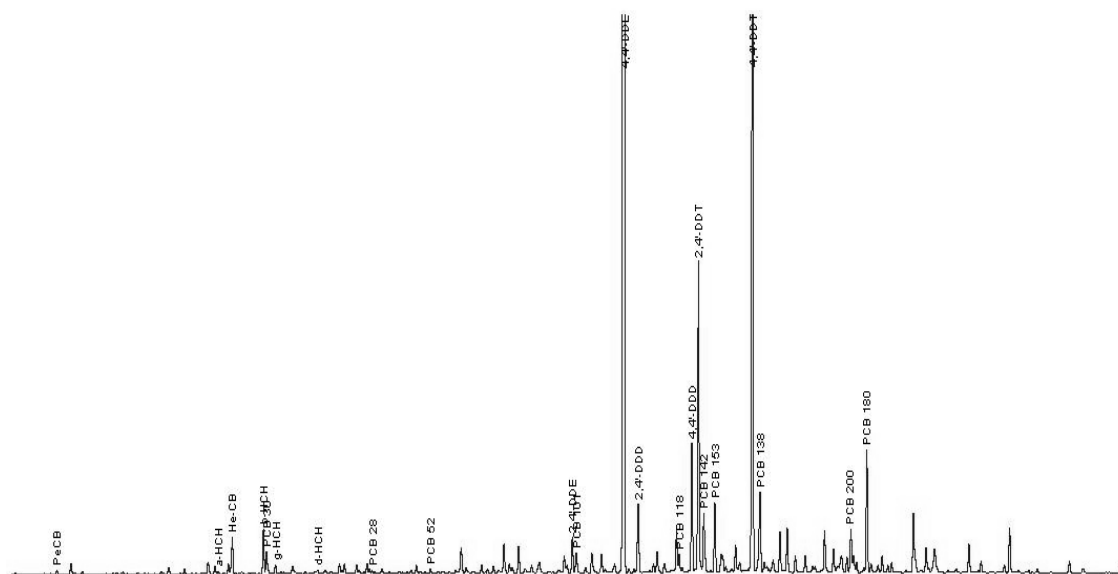


Figura 3.15. Cromatograma obtingut per GC-ECD d'un extracte de sòls

3.2.3.5 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA

Els límits de detecció (LOD) i quantificació (LOQ) s'han calculat de la mateixa manera que en el capítol anterior (apartat 2.2.3.5). Els LOD i LOQ de l'anàlisi de sòls es mostren a les Taules 3.11 i 3.12 pels compostos analitzats per GC-ECD i GC-MS/NICI respectivament.

S'han addicionat el PCB 30 i 200 com a patrons de recuperació. La recuperació dels patrons de recuperació es calcula per a cada mostra i la mitjana d'aquesta recuperació en totes les mostres analitzades és de 56 ± 16 i $85 \pm 10\%$ pel PCB 30 i PCB 200 respectivament. Aquestes recuperacions de PCB 30 i 200 s'utilitzen per corregir els compostos més i menys volàtils respectivament.

Taula 3.11. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats per GC-ECD en mostres de sòls ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec)

Compost	Mitjana	Desviació estàndard	LOD ¹	LOQ ²
PeCB	0.001	0.001	0.002	0.003
HCb	0.005	0.009	0.030	0.047
α-HCH	0.001	0.002	0.006	0.009
β-HCH	0.001	0.000	0.001	0.001
γ-HCH	0.002	0.002	0.007	0.010
δ-HCH	0.033	0.059	0.211	0.330
PCB 28	0.001	0.000	0.001	0.002
PCB 52	0.008	0.012	0.044	0.068
PCB 101	0.012	0.004	0.025	0.033
PCB 118	0.006	0.002	0.012	0.017
PCB 153	0.005	0.002	0.010	0.013
PCB 138	0.008	0.002	0.015	0.019
PCB 180	0.001	0.001	0.006	0.009
<i>o,p'</i>-DDE	0.001	0.001	0.003	0.005
<i>p,p'</i>-DDE	0.002	0.002	0.008	0.012
<i>o,p'</i>-DDD	0.003	0.005	0.017	0.026
<i>p,p'</i>-DDD	0.001	0.001	0.004	0.005
<i>o,p'</i>-DDT	0.003	0.002	0.009	0.013
<i>p,p'</i>-DDT	0.005	0.005	0.021	0.031

¹ calculat com $\text{LOD} = y_b + 3s_b$

² calculat com $\text{LOQ} = y_b + 5s_b$, on y_b és la mitjana i s_b la desviació estàndard del blanc analític

Taula 3.12. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats per GC-MS/NICI en mostres de sòls ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec)

Compost	Mitjana	Desviació estàndard	LOD ¹	LOQ ²
PeCE	0.083	0.114	0.424	0.652
α-HxCE	0.055	0.124	0.427	0.675
z-β-HxCE	0.720	0.662	2.705	4.029
E-β-HxCE	0.208	0.254	0.971	1.480
α-β-HpCE	1.274	1.172	4.790	7.133
β-β-HpCE	1.551	0.540	3.171	4.251
E-α-β-HpCE	1.219	1.131	4.612	6.875
OCE	0.997	0.809	3.423	5.040
PCN 36	0.322	0.144	0.754	1.041
PCN 52	0.368	0.106	0.685	0.896
PCN 66	0.415	0.069	0.622	0.760
PCN 73	0.668	0.279	1.505	2.064
OCN	0.668	0.279	1.505	2.064

¹ calculat com $\text{LOD} = y_M + 3s_M$

² calculat com $\text{LOQ} = y_M + 5s_M$, on y_M és la mitjana i s_M la desviació estàndard de la quantificació de l'alçada del soroll a prop dels pics dels analits en mostres diluïdes

3.2.4 ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGANOCOLORATS EN PRODUCTES

AGRÍCOLES

Els compostos organoclorats estudiats (HCHs, HCB, DDTs, PCBs, PeCB, PCEs i PCNs) s'analitzen en productes agrícoles de forma diferent segons la naturalesa del producte agrícola estudiat, tal i com s'indica a la Taula 3.9. Els productes extrets amb Soxhlet s'analitzen de la mateixa manera descrita en el mètode optimitzat per Otero i Grimalt (1994). La resta de productes s'analitzen mitjançant una adaptació d'un mètode publicat en el Pesticide Analytical Manual (PAM)^a de la Food and Drug Administration (FDA) de l'Agència de Protecció Ambiental (EPA) per a l'anàlisi de pesticides en aliments no grassos i amb alt contingut d'aigua.

El mètode utilitzat en tots els casos consta de tres parts, una extracció de la mostra amb dissolvents orgànics amb Soxhlet o bé amb bany d'ultrasons, una neteja posterior de l'extracte amb àcid sulfúric i finalment la identificació i quantificació dels compostos que es volen analitzar mitjançant tècniques cromatogràfiques.

3.2.4.1 MATERIALS I REACTIUS

Els mateixos que a l'apartat 2.2.3.2 i 3.2.3.1.

3.2.4.2 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ

L'extracció es realitza amb diferents mètodes segons la tipologia del producte agrícola que s'analitza. S'utilitza l'extracció Soxhlet pels productes menys líquids com les olives i també les hortalisses per ser bàsicament fulles. En la resta de productes agrícoles, amb un contingut d'aigua major, es realitza una extracció líquid-líquid amb bany d'ultrasons (Taula 3.9).

Extracció Soxhlet

S'extreuen entre 2 i 6 grams d'olives, hortalisses, cireres i arròs. Les olives, al no haver-se liofilitzat prèviament, es mesclen amb sulfat sòdic per tal d'eliminar-ne l'aigua. La mostra s'introdueix dins dels cartutxos de cel·lulosa prèviament rentats i s'extreu durant 24 hores amb 100 mL d'una mescla d'hexà i diclorometà (4:1 v/v). S'afegeixen 50 µl de la mescla dels patrons de recuperació (PCB 30 i PCB 200 de 200 pg·µl⁻¹) a totes les mostres abans de l'extracció amb Soxhlet. A continuació l'extracte es rotaevapora fins a 1 mL i es traspasa a un tub de centrífuga on s'afegeixen 2 mL d'àcid sulfúric per a la seva purificació. Després d'agitar la mostra amb l'àcid durant 1 minut i la seva posterior centrifugació, es treu l'àcid i

^a FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Pesticide Analytical Manual.
<<http://www.cfsan.fda.gov/~frf/pami1.html>>

s'en tornen a afegir 2 mL més fins que aquest quedi blanc i transparent (generalment és necessari repetir aquest pas 3 vegades). L'extracte resultant es torna a rotaevaporar fins a 0.5 mL. Per tal d'eliminar les possibles traces d'àcid que hagin pogut quedar en la purificació de la mostra, es filtra l'extracte a través d'una pipeta Pasteur amb sulfat sòdic (aproximadament 1 gram). Finalment es trasllada la mostra a vials cromatogràfics on s'evapora sota corrent de nitrogen fins quasi a sequedat.

En el cas de les hortalisses (carxofa i col) i l'arròs es realitza una purificació prèvia a la de l'àcid sulfúric mitjançant una columna cromatogràfica (d.i. 0.9 cm, longitud 30 cm) reblerta amb: 7 g de sílica gel (a baix) i 7 g d'alúmina neutra (a dalt), que és igual a la utilitzada en l'anàlisi de COPs en fulles d'olivera (vegeu apartat 2.2.3.3).

Extracció amb bany d'ultrasons

S'extreuen aproximadament 20 grams de cada producte agrícola (cítrics, fruita dolça, raïm, etc.), prèviament triturats, per sonicació amb un bany d'ultrasons. Aquesta quantitat de mostra es reparteix en dos tubs de centrífuga de 30 mL de manera que s'extreuen dues submostres en paral·lel, que s'ajuntaran després de l'extracció. Es realitza una primera extracció amb 20 mL d'una mescla d'acetona i hexà (1:1 v/v). En aquesta primera extracció s'afegeixen a cada tub 25 µl de la mescla de patrons de recuperació (PCB 30 i PCB 200 de 200 pg/µl). Cada tub s'agita al vòrtex durant 2 minuts i es posen al bany d'ultrasons durant 15 minuts més. Després de la centrifugació es formen dues fases en el tub, una superior apolar (bàsicament n-hexà) i una altra inferior polar (aigua de la mostra i part de l'acetona). Es retira la part de l'extracte apolar (la fase superior) i es realitzen tres extraccions líquid-líquid posteriors de la part polar amb 10 mL de n-hexà. Tots els extractes obtinguts s'ajunten i es purifiquen amb àcid sulfúric, tal i com s'ha explicat per l'altra tipus de productes agrícoles.

3.2.4.3 ANÀLISI INSTRUMENTAL

Just abans de dur a terme l'anàlisi cromatogràfica s'afegeix el patró d'injecció (100 µl de PCB 142 per a l'anàlisi en GC-ECD o bé 100 µl de PCB 209 per a l'anàlisi en GC-MS/NICI) per tal de corregir la variabilitat de l'instrument. L'anàlisi cromatogràfica de tots els compostos analitzats es porta a terme tal i com està descrit en l'apartat 1.2.1 (pel PeCB, HCB, DDTs, PCBs i HCHs) i l'apartat 1.2.2 (pels PCEs i PCNs).

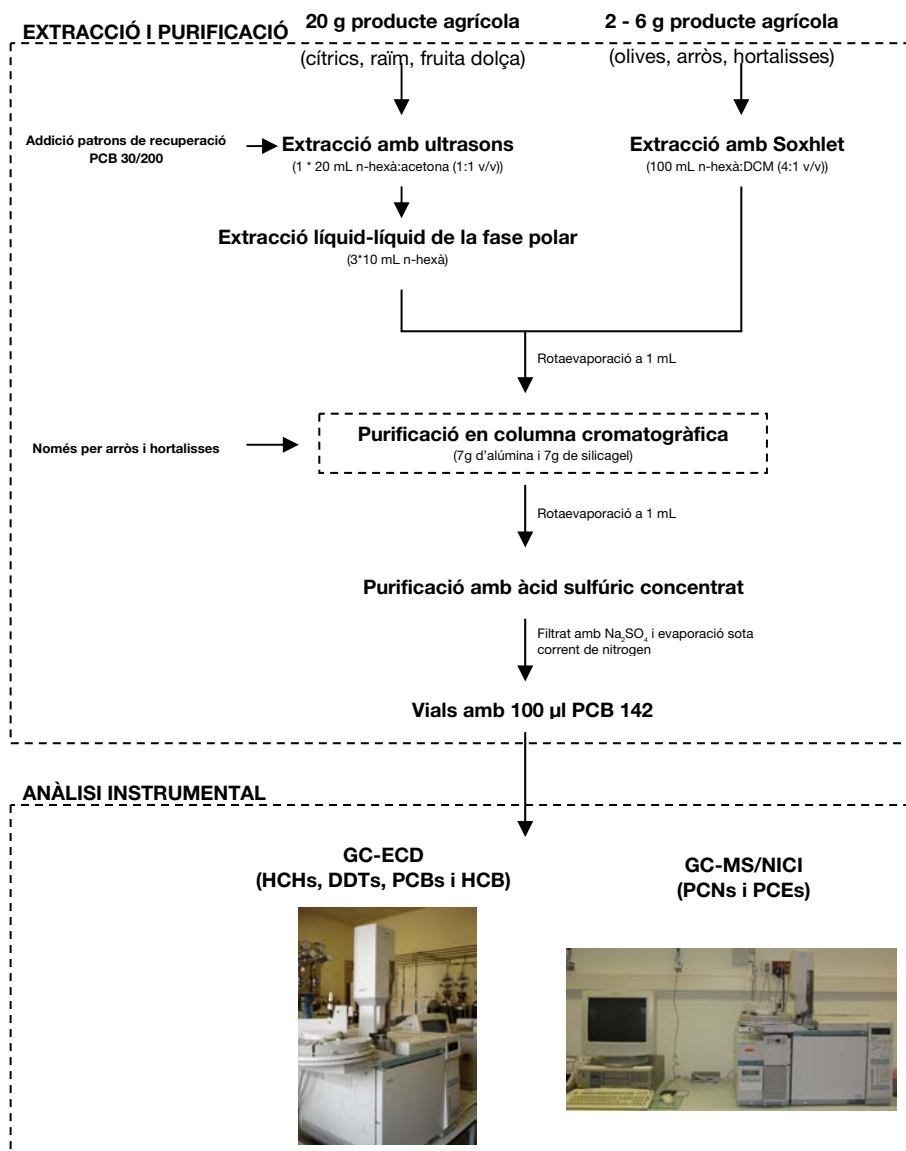


Figura 3.16. Diagrama de l'anàlisi de COPs en productes agrícoles

3.2.4.4 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA

Els límits de detecció (LOD) i quantificació (LOQ) s'han calculat de la mateixa manera que en el capítol anterior (apartat 2.2.3.5). Els LOD i LOQ en l'anàlisi dels productes agrícoles es mostren a les Taules 3.13 i 3.14 pels compostos analitzats per GC-MS/NICI i GC-ECD respectivament. Aquests seran diferents per a cada tipus de producte agrícola a causa de la diferència d'humitat de cadascun d'ells i els diferents mètodes d'extracció.

La recuperació dels patrons de recuperació es calcula per a cada mostra i la mitjana de totes les mostres analitzades és de 87 ± 18 i $88 \pm 5\%$ pel PCB 30 i PCB 200 respectivament. Els resultats finals s'expressen en $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes humit. En les mostres que s'extreuen en pes sec les concentracions es corregeixen segons els valors d'humitat de la Taula 3.10.

Taula 3.13. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) pels compostos analitzats per GC-ECD en mostres de productes agrícoles (pg·g⁻¹ pes fresc)

	Cirera		Horta		Cítrics		Fruita dolça i raïm		Oliva		Arròs	
	LOD ¹	LOQ ²	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
PeCB	1.56	2.35	1.03	1.55	<i>na</i> ^a	<i>na</i>	0.01	0.02	10.4	15.7	0.88	1.20
HCB	2.03	3.12	1.34	2.06	<i>na</i>	<i>na</i>	0.01	0.02	13.5	20.8	3.41	3.57
α-HCH	3.15	4.69	2.08	3.09	<i>na</i>	<i>na</i>	0.01	0.02	21.0	31.2	0.56	0.56
γ-HCH	0.01	0.02	0.01	0.02	<i>na</i>	<i>na</i>	0.01	0.02	0.01	0.02	0.83	1.18
δ-HCH	0.01	0.02	0.01	0.02	<i>na</i>	<i>na</i>	0.01	0.02	0.01	0.02	3.45	5.31
PCB 28	3.25	5.06	2.14	3.34	<i>na</i>	<i>na</i>	0.01	0.02	21.6	33.7	5.51	8.27
PCB 52	6.87	10.6	4.54	6.98	<i>na</i>	<i>na</i>	0.38	0.60	45.8	70.5	17.3	21.2
PCB 101	16.2	24.9	10.7	16.4	8.14	12.4	8.14	12.4	108	166	18.2	20.4
PCB 118	5.39	8.30	3.56	5.47	3.33	4.78	3.33	4.78	35.9	55.3	9.87	10.0
PCB 153	4.63	7.13	3.06	4.71	1.50	2.33	1.50	2.33	30.9	47.5	9.52	11.0
PCB 138	7.83	11.9	5.17	7.86	4.20	5.63	4.20	5.63	52.2	79.4	11.7	11.7
PCB 180	2.43	3.79	1.61	2.50	0.01	0.02	0.01	0.02	16.2	25.3	1.45	2.09
o,p'-DDE	7.16	10.9	4.72	7.21	0.01	0.02	0.01	0.02	47.7	72.8	0.61	0.93
p,p'-DDE	1.60	2.33	1.05	1.54	7.60	11.78	7.60	11.8	10.6	15.6	2.17	2.78
o,p'-DDD	1.83	2.82	1.21	1.86	19.5	29.6	19.5	29.6	12.2	18.8	2.60	4.00
p,p'-DDD	5.15	7.83	3.40	5.17	9.67	15.1	9.67	15.1	34.4	52.2	0.97	1.33
o,p'-DDT	3.01	4.69	1.99	3.10	0.01	0.02	0.01	0.02	20.1	31.3	1.52	2.17
p,p'-DDT	9.53	14.7	6.29	9.68	0.01	0.02	0.01	0.02	63.5	97.8	12.3	17.4

¹ calculat com $LOD = y_B + 3s_B$

² calculat com $LOQ = y_B + 5s_B$, on y_B és la mitjana i s_B la desviació estàndard de la quantificació del blanc analític

^a na: no analitzat

Taula 3.14. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats per GC-MS/NICI en mostres de productes agrícoles (pg·g⁻¹ pes fresc)

Compost	Mitjana	Desviació estàndard	LOD ¹	LOQ ²
PeCE	0.043	0.059	0.220	0.339
α-HxCE	0.029	0.064	0.222	0.351
z-β-HxCE	0.374	0.344	1.405	2.093
E-β-HxCE	0.108	0.132	0.504	0.769
α-β-HpCE	0.662	0.609	2.488	3.705
β-β-HpCE	0.806	0.280	1.647	2.208
E-α-β-HpCE	0.633	0.588	2.396	3.571
OCE	0.518	0.420	1.778	2.618
PCN 36	0.168	0.075	0.393	0.542
PCN 52	0.192	0.055	0.357	0.467
PCN 66	0.216	0.036	0.324	0.396
PCN 73	0.348	0.145	0.784	1.075
OCN	0.348	0.145	0.784	1.075

¹ calculat com $LOD = y_b + 3s_b$

² calculat com $LOQ = y_b + 5s_b$, on y_b és la mitjana i s_b la desviació estàndard de la quantificació de l'alçada del soroll

3.2.5 TRACTAMENT DE DADES

Els resultats obtinguts s'han analitzat amb diferents eines estadístiques mitjançant el paquet informàtic SPSS 15.0. (SPSS Inc., Chicago, Estats Units). Primerament, les concentracions s'agrupen en poblacions i es faciliten dades sobre el nombre total de dades analitzades, l'interval de concentracions (mínim - màxim), així com mesures de localització (mitjana o mediana) i dispersió (desviació estàndard). Amb l'objectiu de poder realitzar els càlculs estadístics, els compostos no detectats o per sota dels LODs i LOQs han estat substituïts per un valor igual a la meitat del límit de detecció i quantificació respectivament.

Per a comprovar les diferències entre les concentracions de diferents grups de dades s'empren els tests estadístics no paramètrics *Mann-Whitney* i *Kruskal-Wallis*. Es mostra el resultat obtingut per la significació del test, el *p-valor*, que quan se situa per sota de 0.05 indica que les dades són estadísticament diferents amb una probabilitat del 95%. Pel cas de comparacions triples s'ha ajustat el *p-valor* mitjançant la correcció de *Bonferroni* (aquesta divideix la probabilitat entre el nombre de grups comparats, i en el cas d'una comparació el *p-valor* serà igual a 0.016).

L'estadística també és necessària per estudiar les correlacions entre diferents variables. Es fan servir les matrius de correlacions bivariades i s'empren els coeficients de correlació d'*Spearman* i *Pearson* (prova no paramètrica i paramètrica respectivament). Quan el valor d'aquests coeficients és inferior a 0.05, les variables es troben correlacionades amb una

probabilitat del 95%. En alguns casos, i sempre després de comprovar la distribució normal de les dades (ex. dades transformades en el seu logaritme), la correlació entre variables s'aproxima a una regressió lineal.

També es realitza una Anàlisi de Components Principals (PCA^a). L'objectiu d'un PCA és extreure una sèrie de components (components principals) com a combinació lineal de les variables originals, que prediuen una descripció de l'estructura de les dades amb la pèrdua mínima d'informació. Aquesta anàlisi es realitza amb l'eina estadística MATLAB 7.5.0.

^a Anàlisi de Components Principals o Principal Component Analysis (PCA), en terminologia anglesa

3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.3.1 SÒLS AGRÍCOLES

La Taula 3.15. mostra el càlcul de la mediana, mitjana i el valor màxim i mínim de tots els compostos analitzats en les 85 mostres de sòls agrícoles de regadiu del tram baix de la conca del riu Ebre. A més a més, les concentracions de cada mostra es poden consultar a les Taules I.3 i I.4 de l'Annex. Totes les concentracions s'expressen en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i en pes sec.

3.3.1.1 NIVELLS DE COPS

Paràmetres edàfics

La mitjana del valor de TOC de les 85 mostres de sòl d'aquest estudi és 1.1% (0.1 – 6.0%) (Taula 3.15). En general no es tracta de sòls molt rics en matèria orgànica si ho comparem amb la matèria orgànica que normalment tenen els sòls forestals. Per exemple, els sòls dels Pirineus propers al Llac Redó tenen continguts de matèria orgànica compresos entre 19 i 28% (Grimalt et al. 2004). Només en el cas del β -HCH i el p,p' -DDT s'observa una correlació significativa i positiva (*Spearman test*, $p < 0.001$) entre els COPS analitzats i el valor de TOC (Taula 3.16). Tal i com s'ha explicat a l'apartat 3.1.1. d'aquest mateix capítol, una de les variables que més influència té en el contingut de COPS és el contingut en matèria orgànica del sòl. Tanmateix, aquest fet és cert per l'estudi de la distribució global de COPS en sòls (Meijer et al. 2003), però el cas d'estudi d'aquest capítol es tracta d'una distribució local de COPS en sòls possiblement influenciats per una font de contaminació local. Per aquest motiu no s'observa una correlació significativa entre el TOC i el contingut de la majoria de COPS en els sòls del present estudi.

Els sòls deltaics ($n = 27$) són els més rics en carboni d'entre tots els sòls analitzats, amb un valor mitjà de 1.9% (0.5 – 6.0%). Això és degut a que hi ha alguns sòls del Delta que són rics en torba. En els sòls del Delta de l'Ebre la correlació entre el TOC i els COPS és menys significativa. Només s'han obtingut correlacions significatives amb el TOC per als compostos següents: HCB, PeCB, DDTs, α -HCH i el OCE (*test de Pearson*, $p < 0.05$).

La proporció mitjana d'argila de tots els sòls analitzats és de 5.13% (0.4 – 12.3%). La fracció d'argila correspon a la fracció particulada més petita dels sòls ($< 2 \mu\text{m}$), ja que les fraccions de llim i sorra tenen mides de partícula més grans. El contingut mitjà d'argila en els sòls del delta és 3.4% (0.43 – 5.4%). Entre aquest grup de mostres ($n = 27$) s'observen correlacions significatives entre el % d'argila i el TOC (*test de Pearson*, $p = 0.026$) i també entre el % d'argila i alguns contaminants: PeCB, HCB, DDDs i DDEs, i el total de PCEs i PCNs. Nivells alts de la majoria de COPS en els sòls del Delta de l'Ebre s'associen a sòls de textura fina i amb continguts de matèria orgànica alts.

Taula 3.15. Mitjana, mediana, concentracions mínimes i màximes de COPs i paràmetres edàfics dels sòls agrícoles (n = 85)

	Mitjana	Mediana	Mínim	Màxim
Policlorobifenils (PCB) (ng·g⁻¹ pes sec):				
PCB 28	0.188	0.005	0.001	7.58
PCB 52	0.180	0.022	0.022	4.35
PCB 101	0.321	0.053	0.012	10.7
PCB 118	0.181	0.037	0.006	5.84
PCB 153	0.836	0.187	0.005	33.0
PCB 138	0.870	0.198	0.007	32.8
PCB 180	1.07	0.222	0.003	39.0
ΣPCB	3.64	0.723	0.044	133
Pesticides organoclorats (ng·g⁻¹ pes sec):				
PeCB	0.060	0.005	0.001	0.526
HCB	0.340	0.054	0.015	7.98
α-HCH	0.020	0.005	0.003	0.188
β-HCH	0.499	0.014	0.000	19.2
γ-HCH	0.068	0.034	0.003	0.442
ΣHCH	0.586	0.094	0.006	19.7
o,p'-DDE	0.556	0.085	0.002	17.1
p,p'-DDE	20.3	4.14	0.042	450
o,p'-DDD	1.62	0.154	0.008	48.4
p,p'-DDD	5.12	0.380	0.006	283
o,p'-DDT	2.70	0.094	0.005	144
p,p'-DDT	12.4	0.399	0.010	837
ΣDDE	20.9	4.26	0.042	455
ΣDDD	6.74	0.530	0.008	331
ΣDDT	14.9	0.486	0.011	981
Ratio p,p'-DDT/ p,p'-DDE	0.37	0.24	0.001	3.12
Ratio α-HCH/ γ-HCH	0.51	0.23	0.02	6.11
Policloroestirens (PCEs) (ng·g⁻¹ pes sec):				
PeCE	0.001	0.001	0.001	0.002
α-HxCE	0.037	0.004	0.001	1.69
(Z)-β-HxCE	0.002	0.001	0.001	0.004
(E)-β-HxCE	0.002	0.001	0.001	0.060
(Z)-α,β-HpCE	0.004	0.002	0.002	0.058
β,β-HpCE	0.016	0.005	0.002	0.218
(E)-α,β-HpCE	0.010	0.002	0.002	0.331
OCE	0.264	0.040	0.002	13.2
ΣPCE	0.330	0.051	0.009	15.6
Policloronaftalens (PCNs) (ng·g⁻¹ pes sec):				
PCN 36	0.002	0.001	0.001	0.070
PCN 52	0.011	0.001	0.001	0.389
PCN 66	0.017	0.003	0.001	0.385
PCN 73	0.050	0.010	0.001	1.54
PCN 75	0.080	0.001	0.001	4.35
ΣPCN	0.158	0.020	0.002	6.44
Argila (%)	5.13	4.72	0.43	12.3
Carboni Orgànic Total (TOC) (%)	1.10	0.85	0.12	6.03

Hexaclorobenzè

Les concentracions d'HCB en la totalitat dels sòls agrícoles varien des de no detectat (*nd*) fins a $8.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, amb una mediana de $0.05 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (utilitzem la mediana en lloc de la mitjana perquè no tenim una distribució normal de les dades). Aquests valors d'HCB són baixos si es comparen, per exemple, amb àrees urbanes/industrials de Polònia ($0.19 - 30 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Falandysz et al. 2001), Romania ($0.09 - 47 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Chu et al. 2003) i Alemanya ($0.57 - 3.75 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Manz et al. 2001), però del mateix ordre que els que s'observen en zones rurals del sud d'Espanya ($0.06 - 0.33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Abad et al. 2005) i Romania ($0.04 - 0.29 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Chu et al. 2003), i en zones remotes d'Eslovàquia i Espanya ($0.23 - 0.33$ i $0.15 - 0.91 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament) (Grimalt et al. 2004).

Policlorobifenils

La suma de PCBs varia entre no detectat (*nd*) i $133.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (mediana $0.72 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, Taula 3.15). Els valors més alts de PCBs observats en el present estudi són del mateix ordre de magnitud que els observats en zones urbanes i industrials d'Alemanya ($0.82 - 158 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Krauss i Wilcke 2003) i Àustria ($6.4 - 95 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Weiss et al. 1994), però la mediana és menor que els valors observats en àrees remotes dels Pirineus o bé a les Muntanyes Tatra d'Eslovàquia ($0.41 - 0.68 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i $0.87 - 1.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament) (Grimalt et al. 2004), a la muntanya del Teide a Tenerife ($0.04 - 9.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Ribes et al. 2002) i a zones rurals de Suècia ($1.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Armitage et al. 2006), Brasil ($0.05 - 1.25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Wilcke et al. 1999) i el Regne Unit ($0.33 - 1600 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Lead et al. 1997).

Isòmers dels DDTs

Els nivells de *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT varien entre 0.04 i $455 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i entre no detectat (*nd*) i $981 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivament (medianes de 4.14 i $0.40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament, Taula 3.15). Tot i que la mediana és baixa pels DDTs, hi ha sòls agrícoles amb nivells de *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT similars als que s'observen en altres zones rurals on se sap segur que el DDT tècnic s'ha utilitzat en el passat o bé el dicofol (plaguicida que té com a impuresa el *p,p'*-DDT) encara s'empra actualment. Aquests llocs presos com a exemple corresponen a àrees rurals de la Xina ($21.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (*p,p'*-DDE) i $20.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (*p,p'*-DDT) (Zhang et al. 2005; Li et al. 2006), arrossars de Vietnam i Tailàndia ($5.5 - 1300 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i $2.4 - 78 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivament (suma de *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT) (Thao et al. 1993). Encara que la producció i l'ús del DDT es va prohibir a l'Estat Espanyol l'any 1994 (Espanya 1994), actualment encara es troben nivells alts de *p,p'*-DDT, com per exemple, en zones rurals de Huelva, al sud d'Espanya ($0.02 - 321 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (*p,p'*-DDE) i $0.08 - 55.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (*p,p'*-DDT) (Abad et al. 2005) i en sediments de la conca del riu Ebre ($4.36 - 36.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de *p,p'*-DDT) (Lacorte et al. 2006; de la Cal et al. 2008). En els sòls el DDT es transforma microbiològicament en els metabolits més estables DDE i DDD, i per això la relació *p,p'*-DDT/*p,p'*-DDE és indicadora de l'antiguitat de l'aplicació del DDT (Hitch i Day 1992). En els sòls agrícoles estudiats aquesta relació varia entre 0.001 i 3.12 (mediana 0.24 , Taula 3.15).

Excepte en el cas d'alguns llocs concrets, l'aportació de DDT de gairebé la totalitat dels sòls agrícoles estudiats es pot considerar antiga.

Hexaclorociclohexans

Les concentracions totals d'HCHs (suma de tots els isòmers) de 0.006 – 19.6 ng·g⁻¹ (mediana de 0.094 ng·g⁻¹, Taula 3.15) són baixes si es comparen amb els que es troben en camps de cultiu de la Xina (0.05 - 24 ng·g⁻¹) (Li et al. 2006) i Estats Units (0.13 ng·g⁻¹) (Harner et al. 1999), sòls d'arrossars de la Índia (109 – 1100 ng·g⁻¹) (Ramesh et al. 1991), Tailàndia (0.1-1.6 ng·g⁻¹) i Vietnam (0.15-55 ng·g⁻¹) (Thao et al. 1993). L'isòmer δ -HCH no s'ha detectat en cap de les mostres analitzades. Entre els diversos isòmers dels HCHs, el β -HCH és el més persistent i el menys volàtil, per això és el que té més facilitat de quedar retingut en els sòls (Buser i Müller 1995; Li 1999). Possiblement per aquest motiu, el β -HCH és l'isòmer dels HCHs que predomina en gairebé totes les mostres d'aquest estudi, principalment on els valors totals d'HCHs són més alts. La relació β -HCH/ Σ HCH correlaciona significativament amb Σ HCH (Spearman test, R^2 0.728, $p < 0.01$).

En el passat els HCHs es van utilitzar en les pràctiques agrícoles com a dos tipus de productes: HCH tècnic que contenia aproximadament 55-80% d' α -HCH, 5-14% de β -HCH, 8-14% de γ -HCH o bé el lindà (γ -HCH > 99%). Ambdós tipus de productes estan prohibits a Espanya actualment. Una relació alta d' α/γ -HCH en sòls indica una aportació d'HCH tècnic i un valor baix indica ús de lindà. En el present treball, la relació α/γ -HCH varia entre 0.02 i 6.11 (mediana de 0.23, Taula 3.15). Aquesta mediana tan baixa indicaria l'ús de lindà en el passat.

Policloronaftalens

Els congèneres de PCNs que s'han analitzat en aquest estudi són els més abundants que es van observar en els sediments de dins l'embassament de Flix (Carrizo i Grimalt 2006) i per tant, són els congèneres que trobarem riu avall en el cas que s'hagin mobilitzat. El total de PCNs varia entre 0.002 i 6.44 ng·g⁻¹ (mediana 0.02 ng·g⁻¹, Taula 3.15). Es van analitzar 5 congèneres però el que es va trobar de forma més abundant va ser el PCN 73. Aquests valors són baixos comparats amb altres sòls contaminats, per exemple, en un altre cas associat a una planta cloro-àlcali s'han mesurat nivells de 17400 ng·g⁻¹ (Kannan et al. 1998). Aquests nivells són similars a altres sòls de zones rurals d'Alemanya (*nd* a 0.82 ng·g⁻¹) (Krauss i Wilcke 2003) i el Regne Unit (0.03 ng·g⁻¹) (Meijer et al. 2001) i sòls d'àrees urbanes de Tarragona (0.03 – 0.18 ng·g⁻¹) (Schuhmacher et al. 2004).

Taula 3.16. Coeficients de correlació (*Spearman test*) entre parelles de variables en mostres de sòls agrícoles

	TOC	PeCB	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	OCE	Σ PCB	Σ PCE	Σ PCN
TOC	1.000												
PeCB	.464**	1.000											
HCB	.391**	.915**	1.000										
α -HCH	.350**	.540**	.585**	1.000									
β -HCH	0.174	.552**	.698**	.709**	1.000								
γ -HCH	.325**	.361**	.437**	.399**	.359*	1.000							
p,p' -DDE	.275*	.542**	.623**	.649**	.738**	.328**	1.000						
p,p' -DDD	.499**	.759**	.766**	.644**	.778**	.454**	.832**	1.000					
p,p' -DDT	0.001	.309**	.473**	.574**	.689**	0.208	.777**	.594**	1.000				
OCE	.282**	.795**	.830**	.396**	.508**	0.199	.524**	.656**	.458**	1.000			
Σ PCB	.319**	.758**	.803**	.456**	.560**	.215*	.589**	.742**	.525**	.898**	1.000		
Σ PCE	.304**	.829**	.848**	.419**	.518**	0.213	.510**	.659**	.421**	.978**	.890**	1.000	
Σ PCN	.214*	.774**	.824**	.486**	.630**	.237*	.552**	.642**	.476**	.856**	.840**	.880**	1.000

** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

Policloroestirens

El total de PCEs analitzats varia entre 0.009 a 15.6 ng·g⁻¹ (mediana de 0.05 ng·g⁻¹, Taula 3.15), sent l'OCE el congènere més abundant. La presència de PCEs s'atribueix a la producció de clor per tècniques electrolítiques amb elèctrodes de grafit (Ramdahl i Carlberg 1986). La mediana de PCEs és similar a altres nivells observats, per exemple en una àrea rural del Canadà (0.09 ng·g⁻¹) (Sanderson i Weis 1989) o a una àrea industrial del sud de Romania (1.82 ng·g⁻¹) (Chu et al. 2003).

Les concentracions dels diferents tipus de COPs a les mostres de sòls agrícoles es troben significativament i positivament correlacionats entre elles, tal i com indiquen els coeficients del test de *Spearman* per a la combinació de totes les parelles de variables analitzades (Taula 3.16). L'únic compost que no està tan estretament correlacionat amb tota la resta de COPs és el γ -HCH, segurament pel fet que és el compost que té la solubilitat en aigua més alta i el menys persistent de tots els isòmers d'aquest grup.

Les concentracions que s'han trobat a la majoria dels sòls agrícoles analitzats són generalment baixes pel que fa al PeCB, HCB, PCBs, HCHs, PCNs i els PCEs si els comparem amb la literatura científica. Això indica l'absència de grans fonts de contaminació a la zona o bé que aquests sòls agrícoles tenen poca capacitat d'acumular COPs a causa del seu baix contingut en matèria orgànica (TOC). Tanmateix, hi ha zones a on les concentracions de DDTs i ocasionalment els PCBs són altes i ens indiquen aportacions considerables d'almenys aquests dos grups de compostos contaminants. Concretament s'han analitzat dos sòls agrícoles (el codi de les mostres és 6A i 13B) que presenten nivells de *p,p'*-DDT, PCBs i β -HCH que estan per sobre els límits que marca la legislació espanyola per a sòls (RD 9/2005, vegeu apartat 3.1.4). Aquestes mostres corresponen a sòls agrícoles que estan a zones molt properes a la llera del riu a on els sediments fluvials fàcilment s'hi acumulen després d'una avinguda o crescuda del riu. L'estudi de factors com el tipus de reg o posició ens permetrà entendre millor la distribució de les concentracions de contaminants en els diferents sòls agrícoles.

3.3.1.2 ESTUDI DE FACTORS

L'estudi de factors com són el sistema de reg, la posició del sòl respecte l'embassament de Flix (aigües amunt o aigües avall) i la posició del sòl en la terrassa fluvial (alta, mitjana i baixa) (vegeu apartat 3.2.1) ens ajudaran a entendre millor la distribució dels COPs en aquests sòls agrícoles.

En primer lloc, s'ha realitzat una *Anàlisi de Components Principals* (PCA) per tal de reduir el número inicial de variables i extreure un número més petit de factors o components principals (PC) per tal d'analitzar les relacions entre les variables observades. Així el PCA s'ha aplicat a les 85 mostres de sòls, fent un escalat previ de les dades (restant per la

mitjana i dividint per la desviació típica). Els tres primers factors contribueixen en el 90,1% del total de la variança. El PC1 explica el 74.5 % (Taula 3.17) i està correlacionat significativament amb els PCBs, PCNs, PCEs, HCB i els DDTs. El PC2, amb una explicació de la variança del 10.4%, està principalment associat al TOC i també al PeCB, HCB, α - i γ -HCH. Si els isòmers α - i γ -HCH correlacionen significativament dins del PC2 això suggereix que tenen un origen comú. El PC3 (5.18%) està bàsicament associat a β - i γ -HCH però en menys mesura també a l' o,p' i el p,p' -DDE.

La majoria dels sòls agrícoles analitzats es troben situats a prop de l'origen quan es representen els "scores" del PCA (Figures 3.17, 3.18 i 3.19). Així i tot hi ha mostres més llunyanes de l'origen que es poden considerar com a "outliers". L'agrupament de gairebé tots els punts de mostreig al centre de coordenades indica que la gran majoria tenen concentracions de COPs similars i baixes, ja que el centre de coordenades representa la concentració mitjana de totes les mostres. Tanmateix s'observa en tots els "score-plots" que hi ha dos mostres amb nivells molt alts de tots els compostos contaminants analitzats (mostres 6A i 13B). Ambdues mostres estan situades a la terrassa baixa, o sigui al costat de la llera del riu (Figura 3.17 a) i aigües avall de l'embassament de Flix (Figura 3.18 a).

Terrasses fluvials

Si es comparen les concentracions de COPs dels sòls agrícoles situats en les diferents terrasses fluvials, tots els que estan a la terrassa alta i la majoria dels situats a la terrassa mitjana formen un clúster (Figura 3.17 b). Els sòls agrícoles de la terrassa baixa tenen una distribució més dispersa però la gran majoria tenen concentracions més altes que la resta. S'han observat diferències significatives entre les concentracions dels sòls situats en les diferents terrasses per a tots els compostos estudiats excepte el β -HCH i l' o,p' -DDT (test *Kruskal-Wallis*, $p < 0.05$). Concretament hi ha diferències significatives entre les concentracions que es troben als sòls de la terrassa baixa, aquestes generalment més altes, i les que es troben a les altres dues terrasses (alta i mitjana), per tots els contaminants excepte el β - i α -HCH, i l' o,p' - i p,p' -DDT (test de *Mann-Whitney*, $p < 0.016$, significància ajustada per *Bonferroni*). Entre les concentracions dels sòls de la terrassa alta i mitjana no hi ha cap diferència per cap dels contaminants estudiats (test de *Mann-Whitney*, $p < 0.016$, significància ajustada per *Bonferroni*) (Figura 3.20).

Els sòls de la terrassa baixa tenen concentracions més altes perquè tenen una influència del riu més directa i són més susceptibles de ésser inundats durant les avingudes. La càrrega de sediment del riu i conseqüentment la càrrega contaminant que porten associada als sediments fluvials tendeix a acumular-se en sòls situats en aquesta terrassa. A més a més els sòls situats a la terrassa baixa estan formats per sedimentació de material fi (tipus argila i llim), amb més tendència en absorbir compostos orgànics que el material més groller. Molts

dels sòls que es troben a la terrassa baixa són els sòls dels arrossars del Delta de l'Ebre. En aquest cas, però, altres factors com és el tipus de reg també poden influir de manera important.

Taula 3.17. Components Principals de l'Anàlisi de Components Principals (PCA)

	PC1	PC2	PC3
TOC	-0.0038	0.5925	-0.1952
PeCB	-0.1432	0.4114	-0.3171
HCB	-0.2438	0.1200	-0.0704
α-HCH	-0.0547	0.5396	-0.0661
β-HCH	-0.1748	0.0386	0.5280
γ-HCH	-0.0163	0.3526	0.6806
PCB 28	-0.2484	-0.0214	-0.1077
PCB 52	-0.2445	0.0190	-0.0107
PCB 101	-0.2511	-0.0255	-0.0236
PCB 118	-0.2507	-0.0320	0.0039
PCB 153	-0.2506	-0.0635	-0.0169
PCB 138	-0.2506	-0.0642	-0.0140
PCB 180	-0.2487	-0.0695	-0.0372
o,p'-DDE	-0.2429	0.0235	0.1166
p,p'-DDE	-0.1651	0.0318	0.2436
o,p'-DDD	-0.2493	0.0502	-0.0239
p,p'-DDD	-0.2480	-0.0549	-0.0837
o,p'-DDT	-0.2484	-0.0770	0.0680
p,p'-DDT	-0.2467	-0.0925	-0.0552
ΣPCN	-0.2497	-0.0619	-0.0682
ΣPCE	-0.2380	-0.0860	-0.0554
Variança explicada	15.6	2.19	1.09
Proporció del total de la variança (%)	74.5	10.4	5.18
Proporció acumulada (%)	74.5	85.0	90.1

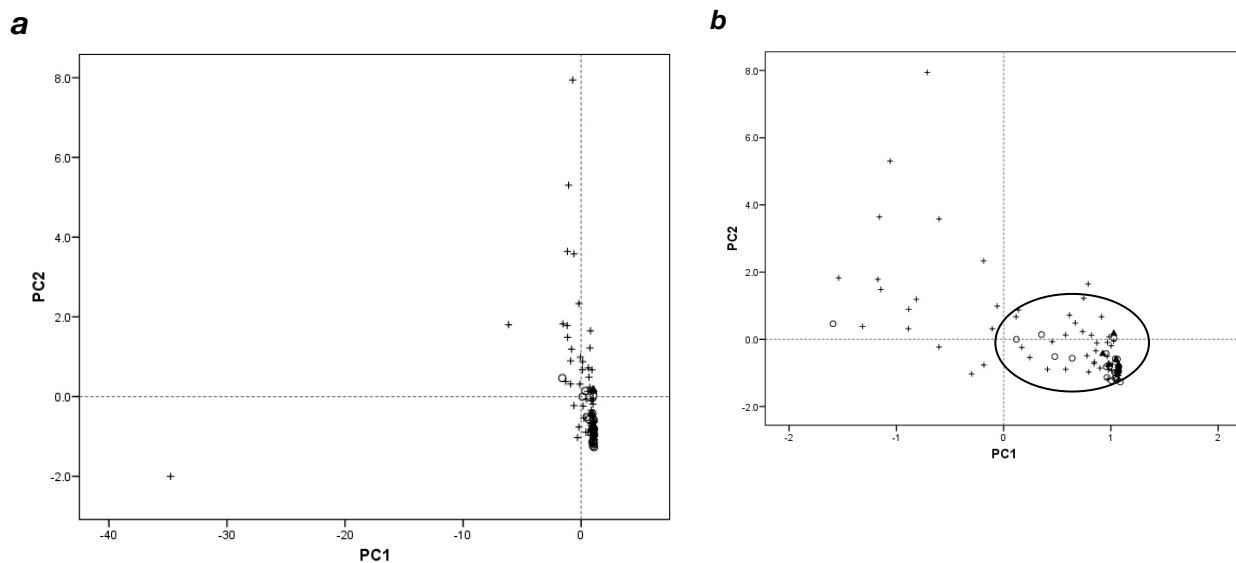


Figura 3.17. **(a)** Gràfic en dos dimensions de PC1 i PC2 (“score-plot”) de les mostres de sòls agrícoles agrupades segons la seva posició a la terrassa fluvial: terrassa alta (▲), mitjana (O) i baixa (+). **(b)** Centre de coordenades ampliat.

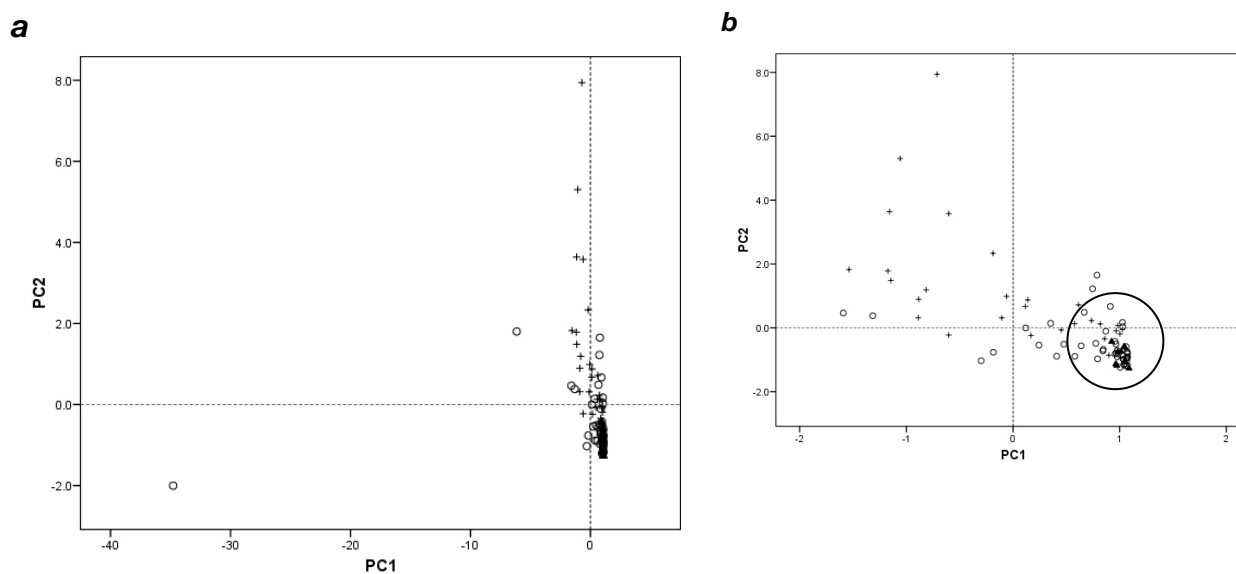


Figura 3.18. **(a)** Gràfic en dos dimensions de PC1 i PC2 (“score-plot”) de les mostres de sòls agrícoles agrupades segons la seva posició respecte l'embassament de Flix: aigües amunt (▲), aigües avall (O) i Delta de l'Ebre (+). **(b)** Centre de coordenades ampliat.

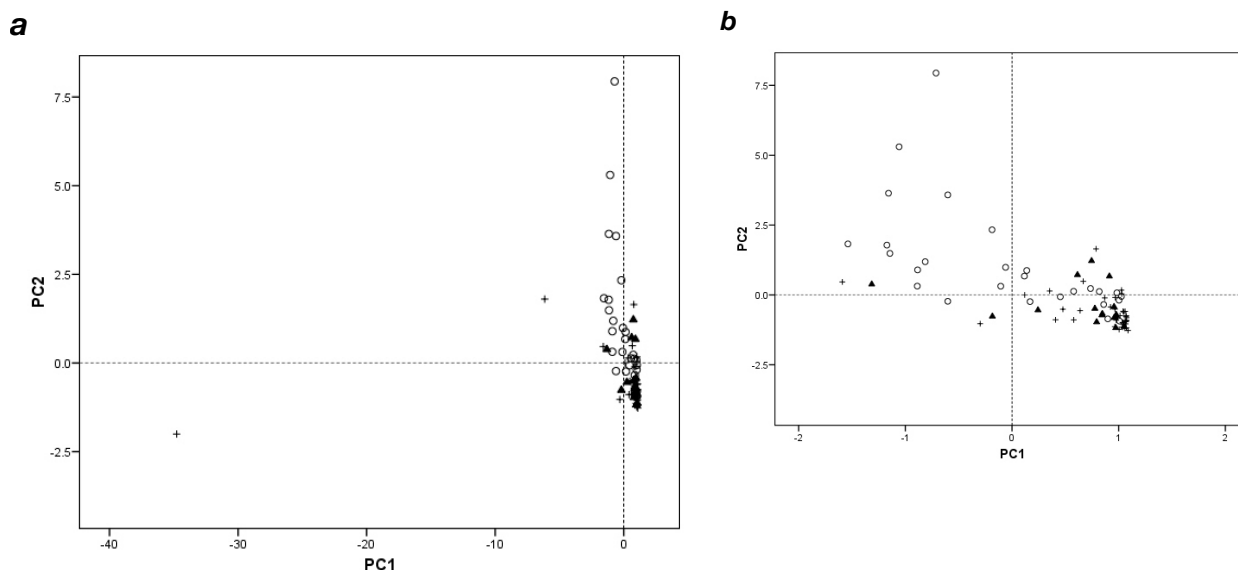


Figura 3.19. **(a)** Gràfic en dos dimensions de PC1 i PC2 (“score-plot”) de les mostres de sòls agrícoles agrupades segons el seu sistema de reg: reg superficial (▲), reg per inundació (O) i microaspersió (+). **(b)** Centre de coordenades ampliat.

Posició respecte a Flix

S’han analitzat sòls de regadiu que agafen l’aigua en algun punt aigües amunt de l’embassament de Flix per tal de comparar les concentracions amb els sòls de regadiu d’aigües avall (vegeu apartat 3.2.1). En aquest apartat s’han avaluat tres grups: i) sòls de regadiu aigües amunt de Flix (n = 9); ii) sòls de regadiu aigües avall de Flix (n = 47) i iii) sòls situats al Delta de l’Ebre (n = 29). En general les concentracions de COPs augmenten conforme ens acostem a la desembocadura del riu. Es forma un clúster entre els sòls d’aigües amunt quan es representen el PC1 amb el PC2 (Figura 3.18), la qual cosa indica que aquest grup de mostres té un contingut de COPs homogeni i baix comparat amb la resta de sòls estudiats. Quan es comparen els tres grups de mostres s’observen diferències significatives en tots els contaminants estudiats excepte el β - i α -HCH, i l’ *o,p'* i *p,p'*-DDT (test *Kruskal-Wallis*, $p < 0.05$), decreixent en concentració en aquest ordre: delta (iii) > aigües avall (ii) > aigües amunt (i) (Figura 3.21). No obstant, només existeixen diferències significatives en el contingut de PCBs, PCEs, PCNs, HCB i PeCB quan es comparen els sòls del delta (iii) amb la resta de sòls (grups (i) i (ii)). S’observen nivells més alts d’aquests contaminants en els sòls del Delta de l’Ebre que no en els sòls situats aigües amunt de Flix i en els d’aigües avall (test de *Mann-Whitney*, $p < 0.016$, significància ajustada per *Bonferroni*). Entre la resta de grups (aigües amunt i aigües avall) no hi ha diferències significatives de concentració per cap compost estudiat (test de *Mann-Whitney*, $p < 0.016$, significància ajustada per *Bonferroni*). El fet que no existeixin diferències en el contingut de DDTs i α - i β -HCH entre els 3 grups de mostres estudiades suggereix que alguna altra aportació a part de la càrrega contaminant associada a l’aigua del riu Ebre pot influir en el contingut d’aquests tipus de contaminants en els sòls agrícoles d’aquesta zona.

També es va calcular per a cada grup de mostres el valor de la relació p,p' -DDT/ p,p' -DDE + p,p' -DDD (Figura 3.21). S'observen diferències significatives (test *Kruskal-Wallis*, $p < 0.001$) quan es comparen els 3 grups. Aquesta relació es pot ordenar de major a menor: aigües amunt > aigües avall > delta. Les mostres d'aigües amunt tenen els valors més alts d'aquest ratio, tot indicant que aquestes tenen unes aportacions més recents de p,p' -DDT que no pas la resta de mostres. Aquests sòls agrícoles, encara que es reguin amb aigua agafada aigües amunt dels sediments contaminats de Flix, són els sòls més propers en distància a la planta cloro-àlcali de Flix. Aquest fet suggereix que la via d'entrada de p,p' -DDT en aquests sòls podria ser per la dispersió atmosfèrica i posterior deposició en els sòls. La Figura 3.23 representa el valor de la relació p,p' -DDT/ p,p' -DDE + p,p' -DDD de cada mostra de sòl agrícola amb la distància en línia recta a la planta cloro-àlcali de Flix. S'observa com aquest ratio va disminuint amb la distància i és coherent amb la dispersió atmosfèrica del p,p' -DDT esmentada en el capítol anterior.

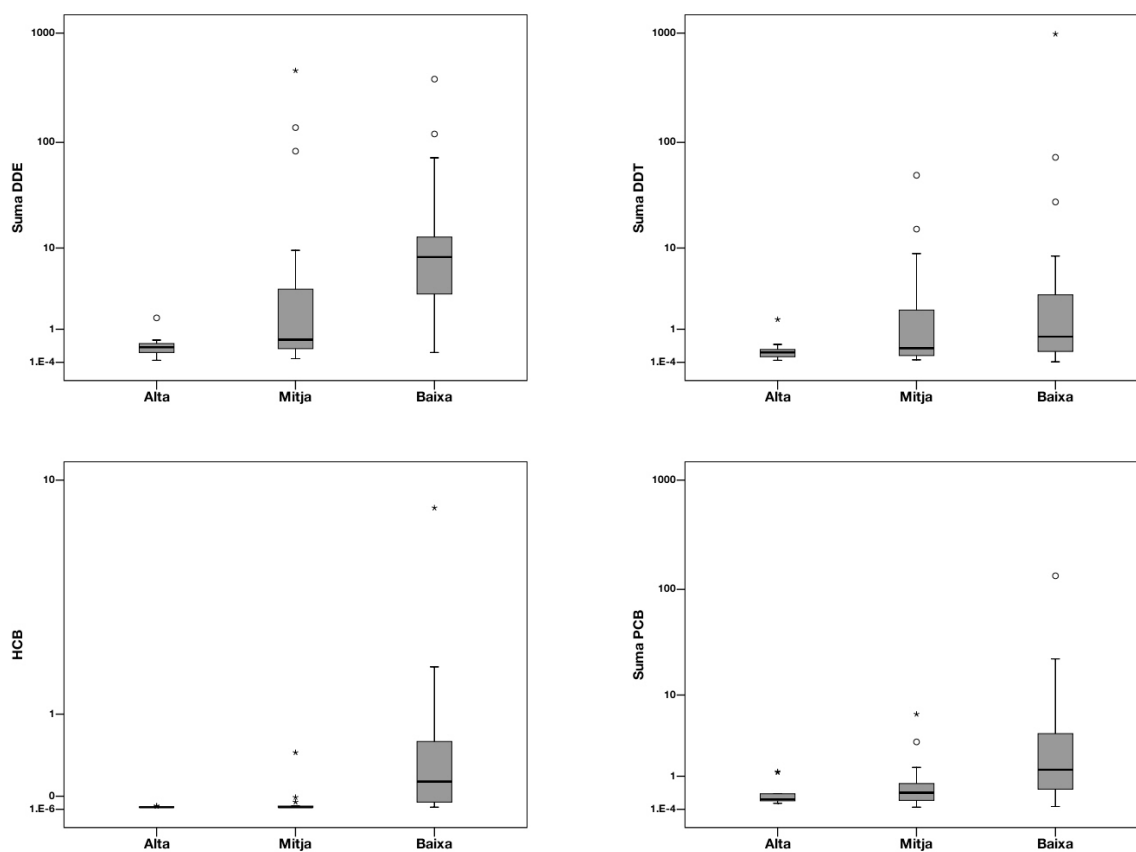


Figura 3.20. Diagrames de caixa de les concentracions de DDEs, DDTs, HCB i PCBs (ng·g⁻¹) en sòls agrícoles agrupats segons la situació en la **terrasa fluvial**: terrassa alta (n = 9), mitjana (n = 21) i baixa (n = 55).

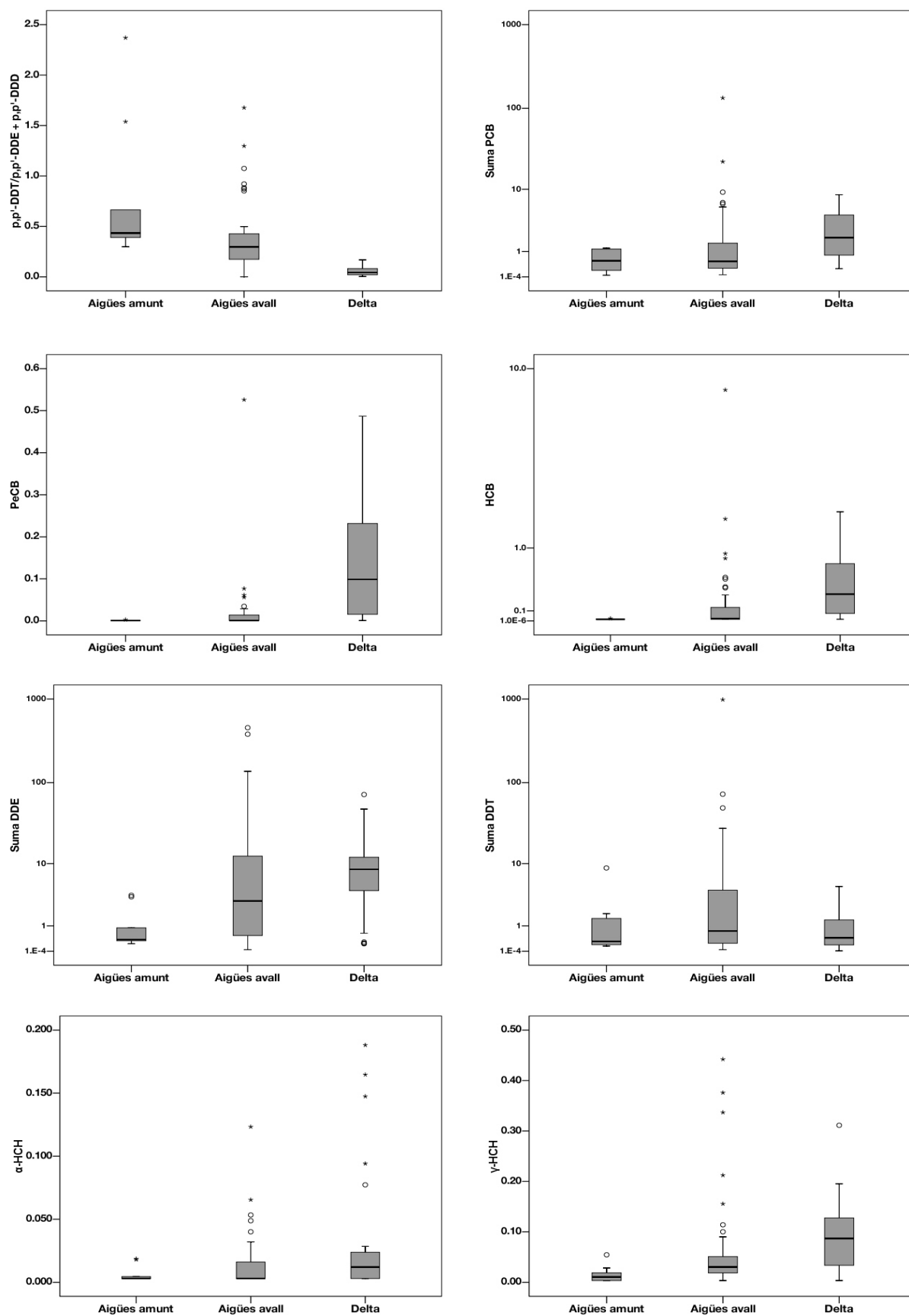


Figura 3.21. Diagrames de caixa de les concentracions de PCBs, PeCB, HCB, DDEs, DDTs, α - i γ -HCH, i el *ratio DDT/DDE+DDD* en sòls agrícoles agrupats segons la **posició** respecte l'embassament de Flix. Aigües amunt (n = 9), aigües avall (n = 47) i Delta de l'Ebre (n = 29).

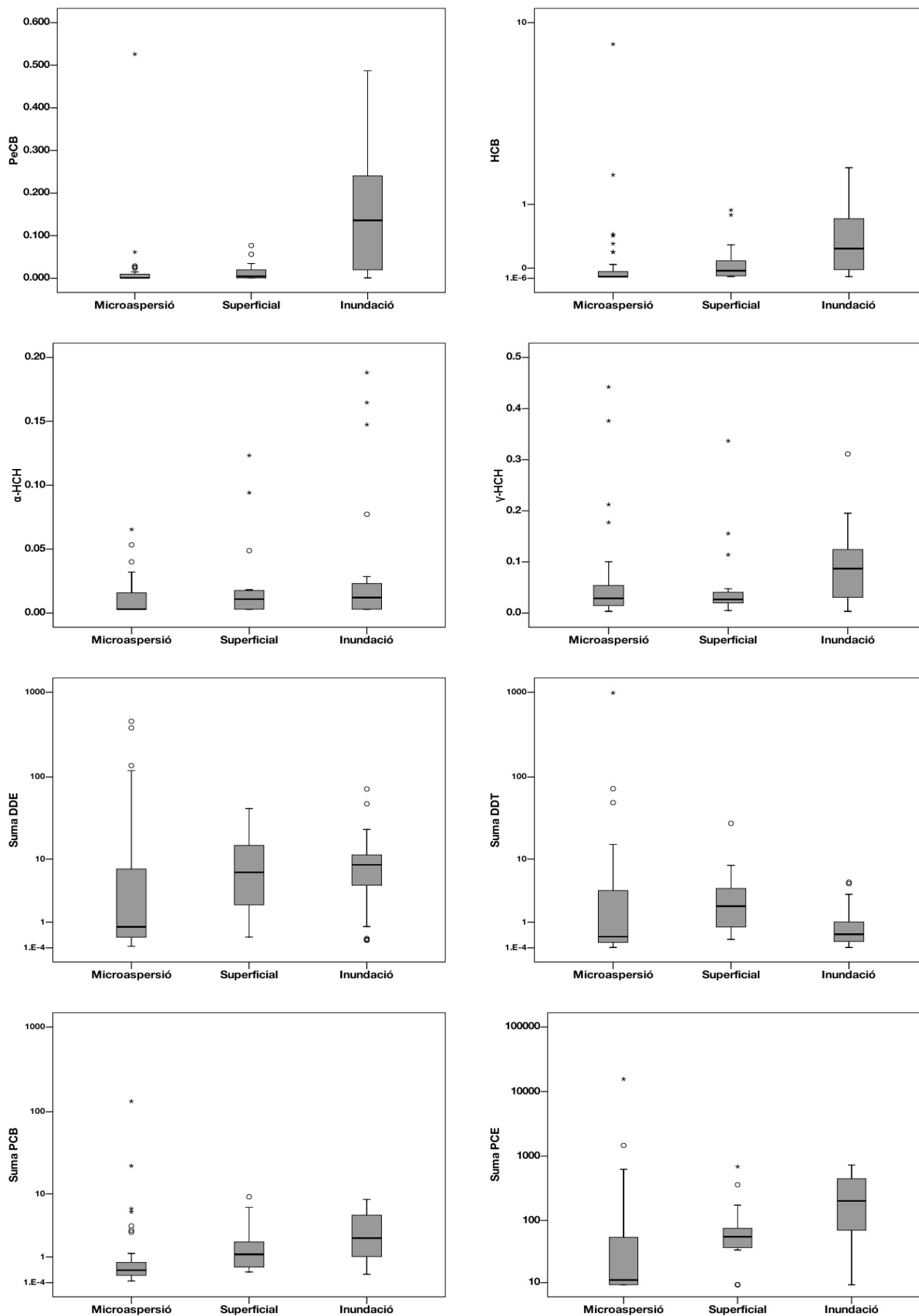


Figura 3.22. Diagrames de caixa de les concentracions de PeCB, HCB, α - i γ -HCH, DDEs, DDTs, PCBs ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) i PCEs ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) en sòls agrícoles agrupats segons el **sistema de reg**: microaspersió (n = 42), reg superficial (n = 16) i reg per inundació (n = 27).

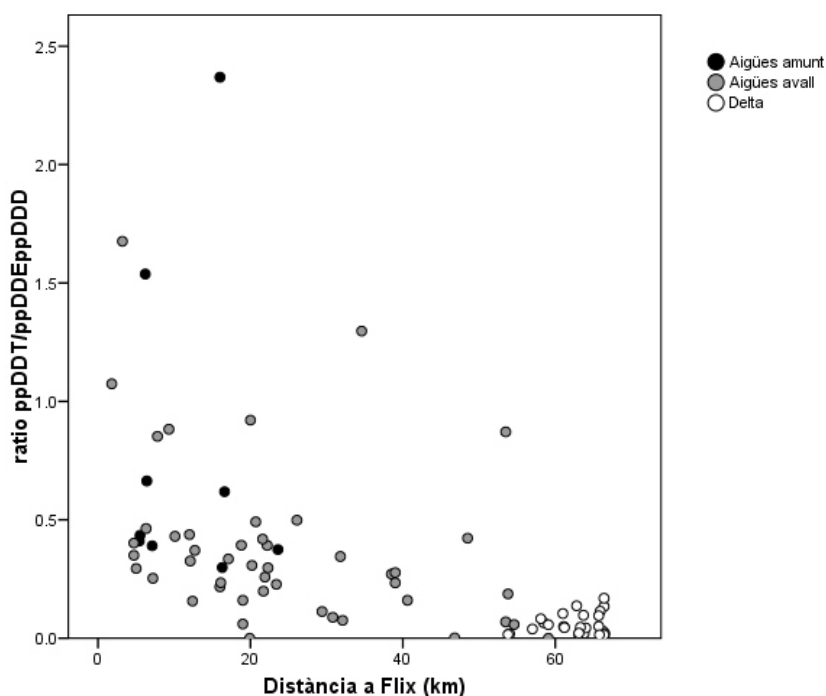


Figura 3.23. Relació p,p' -DDT/(p,p' -DDE + p,p' -DDD) dels sòls agrícoles versus la distància a la planta clor-àlcali agrupats segons la seva posició respecte a Flix

Sistema de reg

Quan es compara el contingut de COPs segons el sistema de reg del sòl s'observa que el contingut de COPs depèn de la quantitat d'aigua que utilitza cada mètode d'irrigació. La mediana dels COPs generalment disminueix en aquest ordre: reg per inundació > reg superficial > microaspersió (Figura 3.22). S'observen diferències significatives entre els sòls amb reg per microaspersió i els sòls regats per inundació, aquests últims amb un contingut de COPs major, per tots els contaminants estudiats excepte de l' o,p' i p,p' -DDT, l' α - i β -HCH (test de *Mann-Whitney*, $p < 0.016$, significància ajustada per *Bonferroni*). Aquest comportament diferencial d'aquests compostos torna a posar de manifest que la presència de p,p' -DDT no depèn únicament de la càrrega contaminant que porta l'aigua de reg sinó que possiblement existeixen altres procedències d'aquest contaminant. Tanmateix, el reg per inundació i les condicions anòxiques que hi ha en els sòls deltaics durant llargs períodes de l'any pot afavorir la degradació del p,p' -DDT a p,p' -DDD (Guenzi i Beard 1967), i ser el factor principal dels valors baixos de la relació p,p' -DDT/(p,p' -DDD + p,p' -DDE) en aquests sòls (Figura 3.23).

Agricultura orgànica vs convencional

També s'han estudiat les possibles diferències segons les pràctiques agrícoles realitzades en el cultiu de l'arròs del Delta de l'Ebre, concretament entre els sòls agrícoles de cultiu

d'arròs orgànic i el convencional. No s'han observat diferències significatives en el contingut de cap tipus de COP (Taula 3.18).

Taula 3.18. Anàlisi de variància d'un factor (test ANOVA) per a l'estudi de la pràctica agrícola en arrossars del Delta de l'Ebre (n = 27)

		Graus de llibertat (gl)	Suma de quadrats	F	P > F
PeCB	Mètode cultiu	1	2.87	0.75	0.395
	Residual	25	3.84		
HCB	Mètode cultiu	1	0.02	0.01	0.922
	Residual	25	2.10		
α-HCH	Mètode cultiu	1	0.01	0.06	0.944
	Residual	25	1.93		
β-HCH	Mètode cultiu	1	1.47	1.23	0.293
	Residual	10	1.19		
γ-HCH	Mètode cultiu	1	0.27	0.20	0.655
	Residual	25	1.33		
ΣDDE	Mètode cultiu	1	0.88	0.36	0.554
	Residual	25	2.45		
ΣDDD	Mètode cultiu	1	2.61	1.13	0.299
	Residual	25	2.32		
ΣDDT	Mètode cultiu	1	0.15	0.06	0.816
	Residual	25	2.66		
ΣPCB	Mètode cultiu	1	2.20	1.95	0.175
	Residual	25	1.13		
ΣPCE	Mètode cultiu	1	1.17	0.59	0.448
	Residual	25	1.97		
ΣPCN	Mètode cultiu	1	0.61	0.27	0.609
	Residual	25	2.27		
TOC	Mètode cultiu	1	0.10	0.30	0.586
	Residual	25	0.32		

3.3.2 PRODUCTES AGRÍCOLES

La Taula 3.19. mostra els resultats de les anàlisis de tots els COPs analitzats en les 51 mostres de productes agrícoles. Es mostren la mitjana i els valors màxims i mínims per als diferents tipus de cultiu. Les concentracions de cada mostra es poden consultar a la Taula I.5 de l'Annex. Totes les concentracions dels productes agrícoles s'expressen en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ i en pes fresc. En tots els casos s'ha analitzat la part comestible del producte agrícola tal i com es detalla a l'apartat 3.2.2.2.

3.3.2.1 NIVELLS DE COPs

Existeixen diferències considerables en les concentracions de COPs entre els diferents tipus de productes agrícoles estudiats: hortalisses, cítrics, fruita dolça, raïm, arròs i olives, les quals s'han d'atribuir, en primer lloc, a les diferències en la morfologia del fruit, el contingut de lípids i d'aigua.

Taula 3.19. Mitjana de les concentracions de COPs en productes agrícoles (n = 51) (pg·g⁻¹ pes fresc, entre parèntesis les concentracions mínimes i màximes)

Variable	Hortalisses (n = 4)	Arròs (n = 12)	Oliva (n = 10)	Fruita dolça (n = 9)	Raim (n = 6)	Cítrics (n = 10)
PCB 28	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	17.3 (<i>nd</i> - 35.4)	23.8 (<i>nd</i> - 107.1)	4.37 (<i>nd</i> - 17.2)	0.86 (<i>nd</i> - 2.03)	<i>nc</i>
PCB 52	<i>nd</i> (<i>nd</i> - 22.6)	69.0 (27.7 - 196)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	11.7 (<i>nd</i> - 27.9)	2.32 (<i>nd</i> - 7.92)	<i>nc</i>
PCB 101	22.5 (11.2 - 32.7)	66.4 (34.8 - 223)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	8.71 (<i>nd</i> - 32.0)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	9.19 (<i>nd</i> - 31.0)
PCB 118	11.6 (<i>nd</i> - 24.8)	44.5 (21.8 - 110)	42.9 (<i>nd</i> - 91.8)	5.49 (<i>nd</i> - 16.4)	5.10 (3.23 - 7.17)	3.38 (<i>nd</i> - 18.4)
PCB 153	13.7 (5.17 - 25.7)	53.8 (22.9 - 111)	59.4 (42.2 - 77.5)	6.91 (<i>nd</i> - 25.9)	10.9 (3.69 - 19.02)	0.81 (<i>nd</i> - 5.4)
PCB 138	14.8 (5.32 - 30.6)	54.1 (23.3 - 118)	75.1 (<i>nd</i> - 101)	5.04 (<i>nd</i> - 18.0)	10.2 (<i>nd</i> - 18.0)	9.11 (<i>nd</i> - 14.5)
PCB 180	7.24 (<i>nd</i> - 21.3)	18.9 (6.2 - 43.8)	28.6 (<i>nd</i> - 47.6)	1.28 (<i>nd</i> - 4.20)	9.07 (3.00 - 18.3)	0.54 (<i>nd</i> - 5.42)
PeCB	10.7 (<i>nd</i> - 32.0)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	25.8 (<i>nd</i> - 84.2)	0.41 (<i>nd</i> - 2.83)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	<i>nc</i>
HCB	130 (17.9 - 349)	26.2 (17.2 - 57.5)	160 (49.7 - 325)	9.31 (2.48 - 24.0)	5.19 (0.75 - 8.60)	<i>nc</i>
OCE	1.75 (<i>nd</i> - 2.90)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	23.4 (<i>nd</i> - 90.3)	1.93 (<i>nd</i> - 6.20)	1.20 (<i>nd</i> - 4.10)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)
α-HCH	5.37 (3.72 - 6.24)	1.32 (<i>nd</i> - 7.90)	56.3 (32.2 - 120)	2.11 (<i>nd</i> - 7.41)	1.33 (0.86 - 1.66)	<i>nc</i>
γ-HCH	36.2 (10.7 - 67.7)	8.38 (1.8 - 25.1)	1369 (62.8 - 12441)	5.51 (0.59 - 10.32)	4.42 (2.84 - 6.73)	<i>nc</i>
o,p'-DDE	5.07 (<i>nd</i> - 19.6)	13.9 (8.41 - 22.2)	396 (40.6 - 1149)	1.26 (<i>nd</i> - 6.59)	1.56 (0.02 - 5.62)	158 (2.55 - 1421)
p,p'-DDE	567 (9.75 - 2003)	50.6 (28.9 - 84.8)	968 (128 - 2585)	7.48 (<i>nd</i> - 19.9)	21.8 (<i>nd</i> - 74.0)	64.8 (<i>nd</i> - 327)
o,p'-DDD	34.7 (15.6 - 83.6)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	64.7 (41.8 - 89.7)	<i>nd</i> (<i>nd</i> - 25.9)	<i>nd</i> (<i>nd</i> - 11.1)	<i>nd</i> (<i>nd</i> - 13.6)
p,p'-DDD	37.7 (<i>nd</i> - 111)	16.8 (10.8 - 27.8)	128 (<i>nd</i> - 277)	2.97 (<i>nd</i> - 16.6)	<i>nd</i> (<i>nd</i>)	22.4 (<i>nd</i> - 160)
o,p'-DDT	35.4 (<i>nd</i> - 132)	20.6 (12.9 - 51.5)	74.6 (54.6 - 115)	1.72 (<i>nd</i> - 4.37)	6.83 (2.53 - 16.9)	9.24 (<i>nd</i> - 63.3)
p,p'-DDT	18.5 (<i>nd</i> - 59.4)	38.0 (<i>nd</i> - 63.7)	2122.8 (182.6 - 6896.5)	5.39 (<i>nd</i> - 29.6)	32.5 (13.8 - 54.8)	172 (15.3 - 1139)
Relació p,p'-DDT/(p,p'-DDE+p,p'-DDD)	0.060 (0.00 - 0.09)	0.728 (0.34 - 1.08)	1.337 (0.86 - 1.73)	0.298 (<i>nd</i> - 1.00)	1.63 (0.72 - 2.90)	2.26 (0.54 - 9.25)

El producte agrícola que acumula més quantitat de PCBs és l'arròs ($168 - 832 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes fresc) i en segon lloc les hortalisses ($38 - 139 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes fresc). Ambdós productes es cultiven bàsicament a la zona del Delta de l'Ebre però en principi es desconeix que hi hagi una font d'aquests tipus de contaminants en aquesta zona. Si s'ordena de més a menys concentració de PCBs segons el tipus de cultiu s'observa que l'arròs és el cultiu que n'acumula més, i segueixen les hortalisses, la fruita dolça, el raïm, els cítrics i finalment les olives. Tot i que l'arròs és el cultiu que conté més PCBs, els valors observats al Delta de l'Ebre són menors que els nivells que té l'arròs que es cultiva a la Xina, per exemple, a l'àrea de WenTai ($0.27 - 19.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec) (Bi et al. 2002) i a les províncies de Pingqiao i Luqia ($41 - 132 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec) (Zhao et al. 2007).

Les olives són les que tenen menys PCBs però paradoxalment sempre contenen la major quantitat de la resta de COPs (PeCB, HCB, DDTs, HCHs i OCE) en comparació amb els altres tipus de cultius. Això és degut, en primer lloc, al seu contingut lipídic elevat i en segon lloc, a la proximitat a Flix de la majoria de les mostres d'olives recollides. Que les olives hagin estat cultivades en finques molt properes a la font d'emissió i que a més a més aquestes tinguin concentracions altes fa pensar que la via d'entrada de COPs a l'oliva és per via atmosfèrica. Les hortalisses ocupen el segon lloc pel què fa a les concentracions de COPs. Això es pot atribuir a la seva morfologia foliar que les fa més susceptibles d'absorbir contaminants davant de les morfologies dels cítrics o de la fruita dolça, amb volums grans i un contingut d'aigua també alt.

Entre els COPs estudiats, els DDTs són els més abundants en les hortalisses, les olives, els cítrics i el raïm. Els nivells de l'isòmer p,p' -DDT a les olives són particularment alts, van dels 183 als $6897 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes fresc (Taula 3.19). Aquests són semblants als nivells que es van trobar en olives de Flix l'any 1994 (Otero i Grimalt 1994). En la resta de productes agrícoles estudiats, els altres isòmers dels DDTs són baixos quan es comparen amb els observats en altres zones rurals, per exemple, en casos d'ús recent del DDT, com ara en espinacs i tomàquets de l'Índia (6.6 ± 1.7 i $5.3 \pm 2.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament) (Bhanti i Taneja 2005) o espinacs de la Xina ($102 \pm 18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Tao et al. 2005). Tanmateix, a les olives, cítrics i raïm, l'isòmer p,p' -DDT hi és present en més quantitat que no els seus productes de degradació, el p,p' -DDE i el p,p' -DDD. Això es posa de manifest amb la relació p,p' -DDT/ p,p' -DDE + p,p' -DDD (Taula 3.19). La mitjana d'aquesta relació en cítrics, raïm i olives és 2.3, 1.6 i 1.3 respectivament i indica una aportació recent de DDT.

Pel que fa als HCHs, els nivells del γ -HCH trobats en els productes agrícoles estudiats en aquesta tesi són baixos si els comparem amb els valors de la bibliografia científica (Bhanti i Taneja 2005; Tao et al. 2005), excepte per algunes mostres d'olives. De la mateixa manera, els nivells d'HCB també són baixos en comparació amb els descrits a llocs no contaminats

(Falcó et al. 2004) i inferiors a altres llocs que estan sota la influència d'emissions industrials contaminants (Otero i Grimalt 1994; Turrio-Baldassarri et al. 2007).

Els límits màxims de residus (LMRs) fixats per la Unió Europea (EEC 1993) i l'Estat Espanyol (España 1994) són $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ per l'HCB, el p,p' -DDE i el γ -HCH per a tots els productes agrícoles estudiats en aquest capítol. En tots els casos, excepte en un cas d'una mostra d'oliva que conté $12.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de γ -HCH, mai no s'excedeix aquest límit i en general els valors trobats són molt inferiors a aquest dintell.

3.3.2.2 TRANSFERÈNCIA DE COPs ENTRE EL SÒL I EL PRODUCTE AGRÍCOLA

En aquest apartat s'evalua fins a quin punt els COPs presents en els sòls agrícoles poden incorporar-se en els productes agrícoles que s'hi cultiven, i en conseqüència si poden arribar a la part comestible del cultiu. Les concentracions de COPs dels sòls on s'ha cultivat cada mostra de producte agrícola es poden consultar a l'apartat 3.3.1 d'aquest mateix capítol.

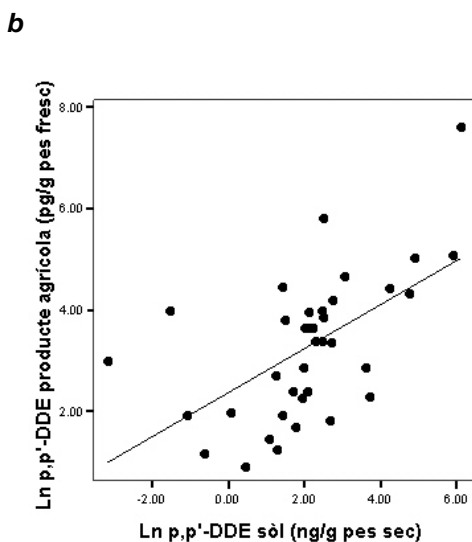
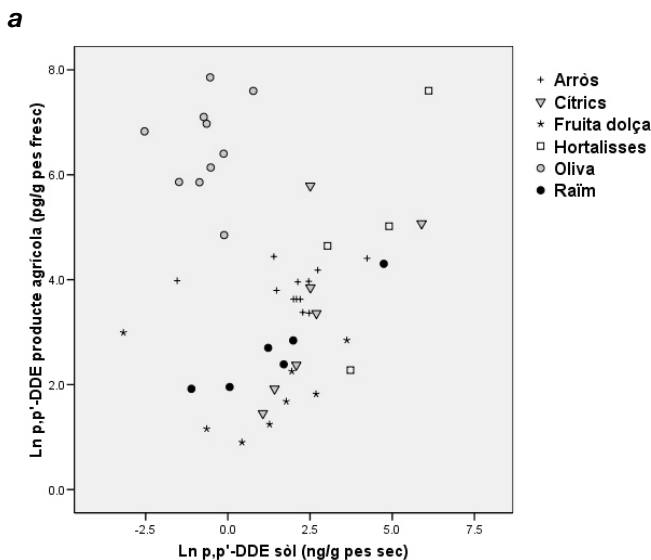


Figura 3.24. Relació concentració de p,p' -DDE en el producte agrícola ($\ln \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes fresc) i concentració de p,p' -DDE en el sòl ($\ln \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec) (a) relació de p,p' -DDE de tots els productes agrícoles estudiats i (b) relació de p,p' -DDE de tots els productes excepte les olives

S'han utilitzat regressions lineals per a estudiar les possibles relacions entre COPs en sòls i el producte agrícola que s'hi cultiva. Amb aquesta finalitat s'han fet representacions *log-log* de les concentracions de COPs del sòl i el producte agrícola, tal i com mostra la Figura 3.24 a pel cas del *p,p'*-DDE.

Les dades no segueixen una distribució normal i per tant es realitza un *test d'Spearman* per a estudiar si hi ha algun grau de correlació entre la concentració de contaminants del producte agrícola amb la del sòl. S'observa que la presència de COPs a la part comestible dels productes agrícoles no va directament lligada a la presència de COPs en el sòl ja que no s'observa cap correlació estadísticament significativa (Taula 3.20). A més, en aquells casos en què la correlació és significativa ($p < 0.05$), com és el cas de l'HCB i l' *o,p'*-DDT, els coeficients de correlació són negatius tot indicant una tendència contrària a l'hipòtesis plantejada inicialment.

Taula 3.20. Coeficients de correlació de les concentracions de COPs entre producte – sòl agrícola (*test Spearman*)

Variables	Coeficient <i>Rho Spearman</i>	<i>p</i>
PeCB	-0.121	0.722
HCB	-0.386	0.014
α - HCH	-0.185	0.327
γ - HCH	-0.120	0.462
PCB 28	-0.059	0.783
PCB 52	0.303	0.151
PCB 101	-0.051	0.728
PCB 118	-0.148	0.349
PCB 153	-0.187	0.236
PCB 138	-0.140	0.343
PCB 180	-0.152	0.361
<i>o,p'</i>-DDE	-0.162	0.288
<i>p,p'</i>-DDE	-0.047	0.753
<i>o,p'</i>-DDD	-0.329	0.061
<i>p,p'</i>-DDD	-0.271	0.087
<i>o,p'</i>-DDT	-0.365	0.019
<i>p,p'</i>-DDT	-0.294	0.053
OCE	-0.200	0.474

Així doncs, els nivells de COPs en els productes agrícoles no es poden atribuir als nivells de COPs que es troben en el sòl a on s'han cultivat. Fins i tot aquelles finques situades aigües avall de l'embassament de Flix on els nivells de DDTs i PCBs en el sòl podien ser d'una certa preocupació (codis de mostra 6A i 13B), no repercuteixen en un increment dels nivells dels mateixos contaminants en els fruits que s'hi cultiven (raïm i cítrics respectivament). Aquest fet concorda amb molts altres estudis que es troben a la bibliografia científica. A tall d'exemple, es pot esmentar que en sòls d'arrossars de la Xina considerablement contaminats amb PCBs no s'observa un augment en els nivells de PCBs dels grans d'arròs

que s'hi cultiven (Bi et al. 2002). De la mateixa manera, Müller i col·laboradors van estudiar la transferència de PCDD/Fs a fruits agrícoles des del sòl i tampoc no van trobar cap tipus de correlació entre les concentracions de la contaminació en el sòl i els fruits (Müller et al. 1993).

Existeix una única excepció, que és el cas del *p,p'*-DDE quan no es tenen en compte les mostres d'olives (Figura 3.24 b). Aquesta mostra una correlació positiva i significativa ($y = 0.43x + 2.37$, $R^2 = 0.5264$, $p < 0.001$). La correlació significativa d'aquest únic compost, que en principi té les mateixes propietats físico-químiques que la resta de COPs analitzats, es pot explicar per la seva major abundància en la gran majoria de sòls analitzats. Aquests nivells alts de *p,p'*-DDE podrien afavorir la incorporació del contaminant al cultiu.

Aquestes dades de sòl i producte agrícola permeten calcular un factor de bioconcentració (BCF) temptatiu, definit com a la relació entre la concentració del contaminant en el producte agrícola i la concentració al sòl per a cada punt de mostreig (Taula 3.21). Es parla d'un BCF temptatiu perquè, tal i com s'ha dit anteriorment, no existeix cap equilibri sòl-planta que és el concepte que en principi ens defineix el BCF. Malgrat tot, el càlcul d'aquest BCF ens dona informació.

Si es comparen els BCFs dels diferents tipus de cultius, s'observa que l'acumulació de COPs varia en diferents ordres de magnitud entre ells. Aquest fet pot ser a causa de les diferències en la morfologia i fisiologia dels productes estudiats. Per exemple, el BCF de l'HCB varia desde 0.15, en el cas del raïm, fins a 9.8 en les olives i el BCF del *p,p'*-DDE varia desde 0.003 en les hortalisses fins a 2.5 en olives (Taula 3.21).

També existeixen diferències quan es comparen tipus de contaminants diferents, per exemple, entre els congèneres de PCBs. En aquest cas el BCF disminueix des del congènere menys clorat (PCB 52) al més clorat (PCB 180). El BCF és inversament proporcional al coeficient de partició octanol-aigua ($\log K_{ow}$), ja que aquest augmenta des del PCB més volàtil al més pesat. En aquest estudi el BCF dels COPs de les olives, el raïm i la fruita dolça està inversament correlacionat amb el coeficient $\log K_{ow}$ ($p = 0.001$, 0.011 , 0.005 , test de Spearman) (Figura 3.25). Cullen i col·laboradors també han observat una bioconcentració dels PCBs inversament correlacionada amb el pes molecular i el grau de cloració de cada congènere, de manera que els congèneres amb menys pes molecular tenen valors de BCFs més alts (Cullen et al. 1996). Tot això també concorda amb altres estudis on s'indica que la translocació dels contaminants a través de la tija de la planta disminueix conforme ho fa el $\log K_{ow}$ dels contaminants (Riederer 1990).

Taula 3.21. Factor de bioconcentració temptatiu (BCF) ^a per a cada tipus de cultiu i contaminant

Cultiu	HCB	α -HCH	γ -HCH	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT	OCE	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180
Hortalisses	2.5 (3.5) ^b	0.30 (0.08)	0.48 (0.61)	0.01 (0.013)	0.003 (0.003)	0.001 (0.001)	0.12 (0.15)	0.26 (0.52)	0.48 (0.32)	0.34 (0.35)	0.08 (0.06)	0.08 (0.06)	0.04 (0.06)
Arròs	0.30 (0.78)	0.30 (0.76)	0.31 (0.46)	0.02 (0.04)	0.03 (0.07)	0.11 (0.10)	<i>nd</i>	0.50 (0.70)	0.38 (0.57)	0.54 (0.81)	0.18 (0.23)	0.23 (0.35)	0.12 (0.28)
Olives	9.8 (6.6)	13.8 (7.1)	49.7 (113.3)	5.93 (7.06)	2.5 (3.4)	14.6 (18.1)	0.94 (0.97)	<i>nc</i>	4.3 (2.1)	4.38 (3.23)	0.99 (0.64)	0.92 (0.57)	0.29 (0.25)
Fuita dolça	0.31 (0.39)	0.59 (0.80)	0.62 (1.1)	0.19 (0.39)	0.05 (0.16)	0.03 (0.08)	0.03 (0.05)	0.45 (0.50)	0.38 (0.84)	0.37 (0.62)	0.09 (0.20)	0.05 (0.13)	0.009 (0.02)
Raim	0.15 (0.21)	0.24 (0.21)	0.32 (0.45)	0.012 (0.015)	0.006 (0.007)	0.02 (0.02)	0.01 (0.03)	0.07 (0.15)	0.10 (0.19)	0.14 (0.15)	0.03 (0.04)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)
Cítrics	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>	0.03 (0.07)	0.004 (0.009)	0.74 (2.0)	<i>nd</i>	<i>nc</i>	0.34 (0.59)	0.02 (0.04)	0.004 (0.01)	0.06 (0.07)	<i>nd</i>
log <i>k</i>_{ow}^c	6.0	3.8	3.8	6.2	7.00	6.2	-	6.1	6.4	6.6	6.8	6.7	7.2

^a BCF definit com el ratio entre la concentració del COP en el producte agrícola (ng · g⁻¹ pes fresc) i la concentració en el sòl (ng · g⁻¹ pes sec)

^b Resultats expressats com la mitjana aritmètica i la desviació estàndard entre parèntesis

^c Referències bibliogràfiques: (Mackay et al. 1992; Finizio et al. 1997; Makino 1998)

nc: no calculat

nd: no detectat

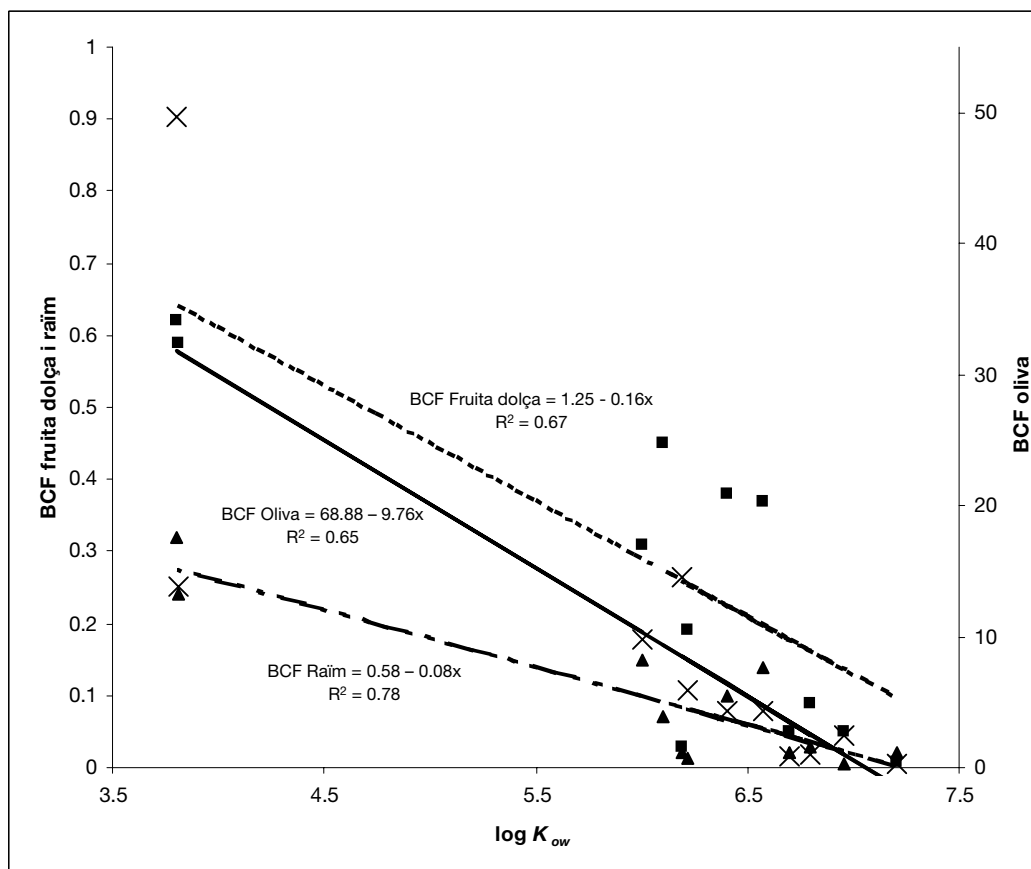


Figura 3.25. BCFs temptatius de les olives (x), la fruita dolça (■) i el raïm (▲) versus $\log K_{ow}$

Un altre fet que s'observa en la comparació i relació de les concentracions entre els sòls i els productes agrícoles és que al sòl hi predominen els PCBs més pesats i als productes agrícoles els més volàtils. Els congèneres 52 i 101 dominen la composició total de PCBs en els productes agrícoles i el PCB 153, 138 i 180 en els sòls (Figura 3.26). Aquest fet també ha estat observat per Turrio-Baldassarri i col·laboradors (2007) en l'estudi de mostres de sòl i farratge d'una zona contaminada per una indústria productora de PCBs. Les mostres de farratge són més riques amb els congèneres de PCBs menys clorats i més pobres en els congèneres més pesats respecte el sòl.

A més a més, existeix una dispersió atmosfèrica de contaminants provinents de Flix que s'incorporen als productes agrícoles independentment dels contaminants presents al sòl, tal i com es mostra a la Figura 3.27 per l'HCB. L'HCB és el contaminant orgànic semi-volàtil que domina l'atmosfera del poble de Flix i rodalies, seguit de l'OCE (Otero i Grimalt 1994). Ambdós contaminants són molt característics de les emissions atmosfèriques de les plantes clor-àlcali. L'OCE també s'observa en els productes agrícoles (principalment olives) propers a la població. Otero i col·laboradors van observar concentracions més elevades de PCBs i HCB en

productes alimentaris (hortalisses, fruita, oli, etc.) a Flix que no pas a Barcelona i els van relacionar amb l'activitat industrial que s'hi porta a terme.

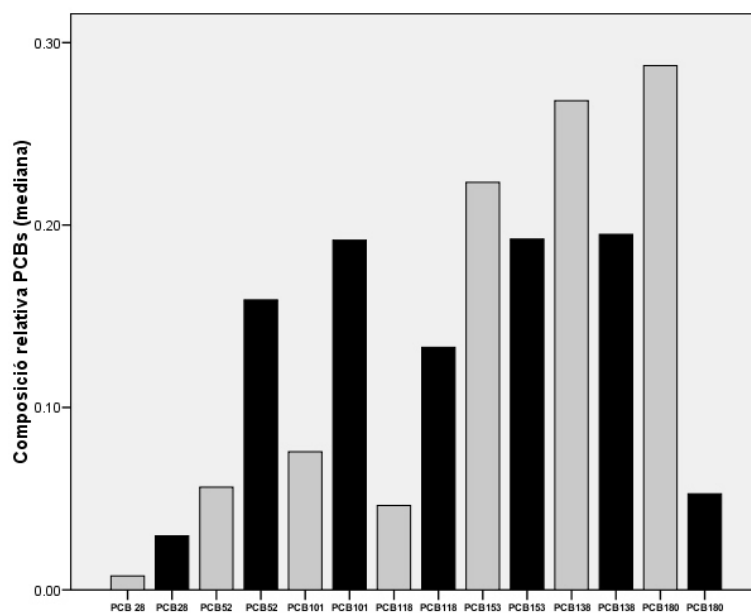


Figura 3.26. Mediana de la composició relativa dels congèneres individuals de PCBs al sòl (color clar) i al producte agrícola (color fosc).

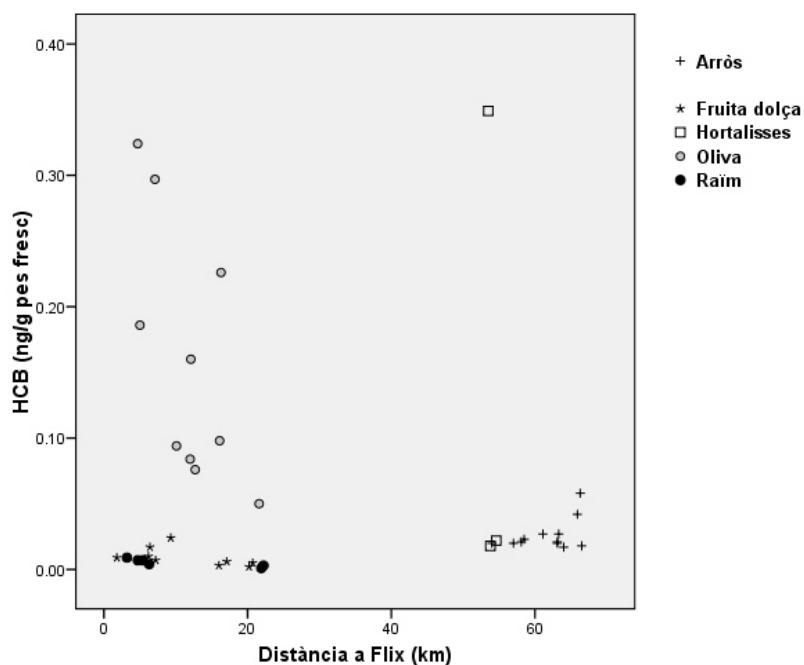


Figura 3.27. Concentració d'HCB al producte agrícola versus la distància a Flix

Com s'ha esmentat anteriorment els COPs es poden incorporar a les plantes per translocació del contaminant des de l'arrel fins als teixits aeris per l'interior de la planta o bé per evaporació dels contaminants des del sòl a l'aire ambient seguida d'una captació del contaminant a través de la superfície foliar. La contribució relativa de cadascuna de les vies d'entrada és difícil de quantificar en tractar-se d'un estudi real en lloc d'un experiment controlat. De totes maneres, els resultats exposats en aquest apartat suggereixen que la hipòtesis inicial de la captació aèria de COPs pot tenir una contribució més significativa que no l'entrada directa des de les arrels i el transport per l'interior de la planta. En qualsevol cas, els majors BCFs dels compostos de menor $\log k_{ow}$ i els valors BCF en plantes de més contingut aquós suggereix que els compostos incorporats des de l'aire són incorporats a l'interior de la planta almenys de forma parcial. Així, els de menor $\log K_{ow}$ tenen més capacitat de "dissolució" en teixits aquosos que els més hidròfobs.

3.4 CONCLUSIONS

Els resultats assolits en aquest capítol han permès concloure que:

Nivells de contaminació en sòls agrícoles:

- Els nivells de COPs entre les 85 mostres analitzades són molt variables, existeixen grans diferències de concentracions entre els sòls de les diferents finques agrícoles estudiades.
- Les concentracions de COPs en la majoria de sòls són baixes si es comparen amb dades d'altres llocs considerats com a no contaminats en la literatura científica. Això indica l'absència de grans fonts de contaminació local a la zona i que el reg amb aigua del riu no introdueix quantitats importants d'aquests compostos.
- Existeixen punts específics localitzats just al costat de la llera del riu Ebre, aigües avall de l'embassament de Flix i on habitualment s'acumulen sediments fluvials després de les crescudes, amb nivells de COPs considerablement alts. Aquests tenen nivells de PCBs i DDTs molt alts (valors màxims de 133 i 981 ng·g⁻¹ respectivament). Les concentracions de PCBs i DDTs d'aquestes finques sobrepassen els valors genèrics fixats per la legislació espanyola de contaminants en sòls.
- Pràcticament tots els COPs analitzats en els sòls, excepte alguna excepció (γ -HCH), estan correlacionats positivament i significativament entre ells, indicant una mateixa procedència de la totalitat dels COPs analitzats.
- En la majoria de sòls estudiats els nivells de *p,p'*-DDT són baixos o almenys menors que els seus productes de degradació, DDE i DDD, fet que permet concloure que l'aportació de *p,p'*-DDT, producte actualment prohibit a l'estat espanyol, no és recent. De totes maneres, de la mateixa manera que passa per altres COPs, hi ha finques agrícoles amb nivells molt alts de *p,p'*-DDT. Això és estrany en el context actual de la seva prohibició de producció i ús donat que aquest compost es transforma fàcilment en altres espècies químiques més estables.

Factors que influeixen els nivells de contaminació en sòls agrícoles:

- Existeixen diferències en els nivells de COPs quan es compara el tipus de reg, la posició entre les diferents terrasses fluvials i la posició respecte l'embassament de Flix.
- S'observa una influència clara en la quantitat d'aigua que utilitza cada tipus de reg en el contingut de COPs, el reg per inundació comporta nivells de COPs més alts. Dins del context de concentracions baixes existeix una relació clara entre major ús de l'aigua i concentracions de COPs més altes.
- La posició de les terrasses fluvials o una altra també influeix en el contingut de COPs dels sòls. Els sòls de les terrasses altes i mitjanes són els que tenen un contingut de COPs més baix. Tanmateix, la posició en una terrassa fluvial va estretament lligat al tipus de reg emprat. Per exemple, el reg per inundació s'empra exclusivament en finques situades en les terrasses fluvials baixes.
- En general les concentracions de COPs augmenten des de Flix a la desembocadura del riu. Les finques que reguen amb aigua agafada aigües amunt de l'embassament tenen nivells de COPs homogenis i més baixos que la resta. Pel que fa als DDTs, DDEs i α - i β -HCH, no existeixen diferències entre les finques regades aigües amunt i aigües avall. Aquest fet suggereix que alguna altra aportació, a part de la càrrega contaminant del riu Ebre, podria influir en el contingut d'aquests tipus de contaminants en els sòls agrícoles d'aquesta zona, per exemple, la deposició atmosfèrica d'aquests contaminants.
- Els nivells de la majoria de contaminants dels sòls venen molt determinats pel grau d'influència del sistema fluvial de l'Ebre (ja sigui per la posició o el reg). Es pot confirmar que la mobilització dels sediments contaminats situats a la llera del riu Ebre a l'embassament de Flix influeix considerablement en la càrrega contaminant de l'aigua del tram baix del riu Ebre i conseqüentment en el contingut de COPs d'alguns sòls agrícoles. Principalment aquells que estan situats a prop del llit de riu o bé aquells que es reguen amb quantitats molt elevades d'aigua, com els arrossars del Delta de l'Ebre.

Nivells de contaminació en productes agrícoles:

- Les concentracions de COPs en els productes agrícoles estudiats són molt variables. Existeixen grans diferències entre els diferents productes estudiats (hortalisses, olives, fruita dolça, etc.). Aquestes s'atribueixen, en primer lloc, a les

diferències de morfologia del fruit (superfície foliar, volum, etc.), el contingut de lípids i d'aigua.

- Els nivells de COPs trobats en els productes agrícoles són baixos si es comparen amb dades d'altres llocs considerats com a no contaminats en la literatura científica. En cap cas els nivells trobats, excepte un de contingut de γ -HCH en una mostra d'olives, se sobrepassen els valors fixats per la legislació espanyola de residus de pesticides en productes vegetals.
- Les olives són, d'entre tots els productes agrícoles estudiats, les que acumulen la major quantitat de tots els tipus de COPs excepte PCBs.
- La disminució progressiva de COPs en les olives a mesura que aquestes es troben més allunyades de la planta electroquímica, independentment de si els arbres estan regats o no amb aigües agafades després de l'embassament de Flix, posa de manifest la importància del transport atmosfèric d'aquests contaminants com a una via rellevant per a la seva incorporació en els productes agrícoles.
- Els DDTs són els contaminants més abundants a les hortalisses, les olives, els cítrics i el raïm. Els nivells de l'isòmer p,p' -DDT a les olives són especialment alts (valor màxim de $6897 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pes fresc) però són baixos comparats amb els nivells d'altres zones rurals de la literatura científica.

Transferència de contaminants del sòl al producte agrícola:

- La presència de COPs a la part comestible dels productes agrícoles no està directament lligada a la presència de COPs en el sòl a on s'han cultivat. En cap COP existeix una correlació positiva estadísticament significativa entre la concentració del sòl i del producte agrícola, excepte en el cas del p,p' -DDE ($R^2 = 0.5264$, $p < 0.001$). El p,p' -DDE és el COP trobat en major concentració en els sòls agrícoles, aquests nivells alts podrien afavorir la incorporació d'aquest contaminant al producte agrícola.
- Tot i l'existència de sòls agrícoles contaminats amb PCBs i DDTs, els productes agrícoles que s'hi cultiven compleixen amb escreix la legislació vigent i no representen cap risc per a la salut humana.

- Els factors de bioconcentració (BCF) difereixen considerablement entre els diferents tipus de cultiu. Les olives són el producte agrícola que té els BCFs més alts per a tots els contaminants estudiats
- Existeixen diferències de bioconcentració entre tipus de contaminants, per exemple, entre els congèneres de PCBs. El BCF és inversament proporcional al coeficient de partició octanol-aigua ($\log K_{ow}$) i al grau de cloració dels PCBs. Aquest fet coincideix amb què la composició relativa dels productes agrícoles és més rica en els congèneres de PCBs més volàtils i en canvi els sòls són més rics amb els congèneres més pesants.
- Els COPs trobats a la part comestible dels productes agrícoles estudiats provenen de la incorporació directa de la part aèria de la planta. D'acord amb els resultats obtinguts en aquest capítol es pot dir que la captació de COPs present a l'atmosfera és més significativa que no l'absorció de COPs des de les arrels i la seva distribució per l'interior de la planta.

CAPÍTOL 4

NIVELLS DE COPs DELS SEDIMENTS
FLUVIALS DEL TRAM BAIX DEL RIU ÈBRE

4.1 INTRODUCCIÓ

4.1.1 PRESENCIA DE COPs EN SEDIMENTS FLUVIALS

La contaminació química en un medi fluvial és fruit de les aportacions directes o indirectes de residus urbans o industrials i per lixiviació de productes químics utilitzats en l'agricultura. Això dona lloc a l'acumulació de contaminants químics en els sediments del riu, aquests representen una font de contaminació per tot l'ecosistema fluvial i consegüentment un risc pel medi ambient ja que proveeixen d'habitat, aliment i lloc reproductiu per molts organismes aquàtics. Per exemple, en rius de Catalunya s'ha observat que les concentracions de COPs en el medi fluvial provoquen efectes mutagènics en les espècies aquàtiques (Fernandes et al. 2002) o bé són tòxics (Ocampo-Duque et al. 2008).

Les característiques de baixa hidrofobicitat i solubilitat en aigua que tenen els COPs fan que els sediments siguin el compartiment idoni pel seu emmagatzematge en els medis fluvials. El control de la qualitat dels sediments fluvials es considera una prioritat per a la protecció de la qualitat de l'aigua del riu, perquè els sediments poden actuar alhora com a embornal i font d'emissió de contaminants per la columna d'aigua. A més a més, els nivells de contaminants en els sediments són més constants, a diferència de l'aigua del riu on els nivells són més variables i dinàmics.

Concretament a la conca del riu Ebre, la CHE realitza un monitoratge dels sediments, aigua i biota del riu en diferents estacions de control repartides al llarg del riu Ebre i els seus afluents, i en els quals s'hi analitzen una sèrie de contaminants d'origen industrial i agrari inclosos en la Directiva 2006/11/CE sobre contaminants prioritaris en medis aquàtics (EEC 2006).

4.1.2 ANTECEDENTS

A l'apartat 1.3.3.2 d'aquesta memòria de tesi s'introdueix l'estudi realitzat pel Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) i la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), per encàrrec de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) i el Departament de Medi Ambient i Habitatge (DMAH)^a, sobre els sediments de l'embassament de Flix que provenen dels abocaments de materials contaminats realitzats per la planta electroquímica d'aquesta població a la llera del riu Ebre.

L'any 2001 es van extreure cinc testimonis de sediments de l'embassament de Flix, amb profunditats compreses entre els 120 i 350 centímetres, localitzats a la llera del riu Ebre i que es troben just davant de la planta electroquímica (Figura 4.1). En aquests sediments contaminats de l'embassament es poden trobar concentracions mitjanes de totes les seccions estudiades de $19 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'HCB, $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de PeCB, més d' $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de DDTs, $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de PCBs, $500 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de PCNs i $900 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de PCEs (Taula 4.1). Es tracta de concentracions molt elevades, de l'ordre de 500 vegades superior a les trobades en el llac Ontario pel HCB i els PCBs, sent aquest llac un dels més contaminats a causa d'aquests compostos segons la bibliografia (Wong et al. 1995).

En aquest mateix estudi també s'estimà la quantitat de sediments contaminats dipositats a l'embassament en 200.000 – 360.000 tones. Aquest volum de sediments conté entre 2 i 3 tones de PeCB, entre 4 i 7 tones d'HCB, 0.3 i 0.5 tones de DDTs, entre 1 i 2 tones de PCBs, etc. dins de l'embassament de Flix. A més a més aquesta bossa de fangs es troba sota l'impuls constant de les aigües del riu i conseqüentment poden ser arrossegats aigües avall. A la vista d'aquestes concentracions, no gens menyspreables, es dedueix la necessitat de conèixer el transport de contaminants aigües avall estudiant la contaminació present en els sediments fluvials a partir d'aquest punt.

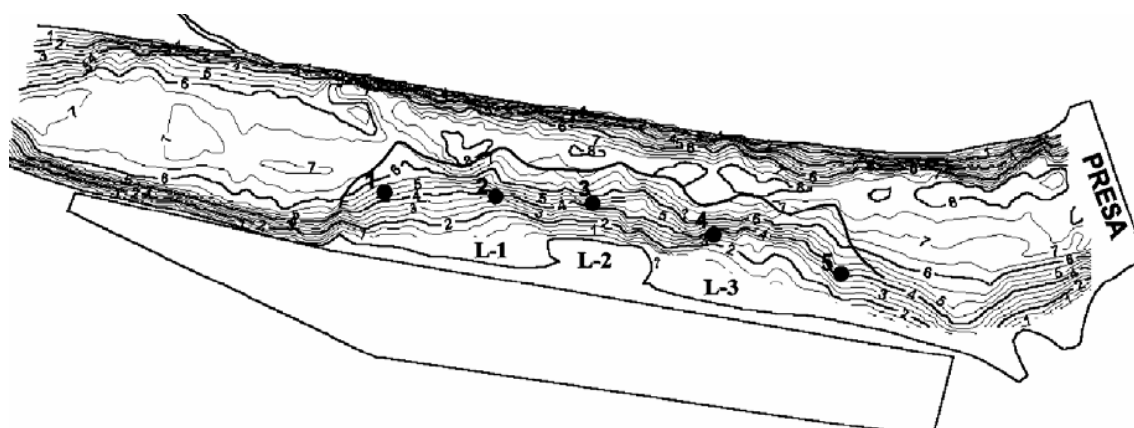


Figura 4.1. Localització dels punts de mostreig dels sediments de l'embassament de Flix

^a "Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals"
<http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix>

Taula 4.1. Concentracions mínimes i màximes (entre parèntesis la mitjana aritmètica) de COPs en els testimonis de sediments de l'embassament de Flix mostrejats l'any 2001 (ng·g⁻¹ pes sec)^a

	Punt 1	Punt 2	Punt 3	Punt 4	Punt 5
n	17	11	13	18	10
UTM X	293392	293560	293705	293901	294119
UTM Y	4567717	4567682	4567700	4567649	4567589
PeCB	11.5-14487 (6186)	50.1-17931 (7316)	31.7-32274 (8537)	2003-137843 (17247)	18.7-3271 (886)
HCB	15.4-35665 (17350)	780-28312 (13764)	939-67050 (18838)	3504-74260 (30207)	1150-22627 (8759)
α-HCH	nd – 13.9 (7.3)	nd – 16.3 (9.0)	nd – 16.9 (4.4)	nd – 18.9 (7.1)	nd – 12.0 (2.9)
β-HCH	nd – 303 (94.1)	nd – 698 (67.9)	nd – 740 (58.0)	nd – 1015 (75.7)	nd – 693 (76.2)
γ-HCH	nd – 50.2 (19.6)	nd – 21.9 (7.4)	nd – 13.6 (3.4)	nd – 120 (10.6)	nd
PCB 28	nd – 52465 (3211)	nd – 722 (173)	nd – 1524 (307)	65.2 – 28659 (3805)	14.4 – 63.9 (41.1)
PCB 52	nd – 28759 (1750)	nd – 168 (57)	nd – 853 (164)	28.9 – 12772 (1622)	18.6 – 152 (80.3)
PCB 101	nd – 13627 (855)	nd – 120 (47.1)	17.7 – 469 (119)	34.8 – 2661 (546)	20.7 – 303 (99.1)
PCB 118	nd – 10138 (618)	12.4 – 65.1 (26.0)	10.4 – 234 (58.5)	24.0 – 1506 (280.4)	9.9 – 96.0 (38.6)
PCB 153	nd – 14087 (880)	12.0 – 159 (52.5)	6.8 – 305 (89.3)	54.1 – 1674 (431)	12.3 – 519 (135)
PCB 138	nd – 332 (107)	23.8 – 298 (95.9)	13.6 – 598 (171)	59.8 – 3504 (843)	17.9 – 892 (234)
PCB 180	nd – 6322 (426)	19.7 – 159 (52.2)	35.4 – 222 (77.0)	60.1 – 1079 (327)	32.0 – 549 (143)
ΣPCB	nd – 125729 (7847)	67.9 – 1692 (504)	83.9 – 4205 (986)	327 – 51855 (7855)	126 – 2575 (772)
p,p'-DDE	4.5 – 1277 (257)	15.6 – 891 (254)	8.6 – 1026 (334)	9.9 – 4211 (591)	10.7 – 142 (35.8)
p,p'-DDT	7.5 – 3580 (300)	nd – 166 (52.5)	nd – 576 (95.1)	nd – 43850 (3479)	nd – 699 (95.1)

4.1.3 RECULL BIBLIOGRÀFIC

S'ha realitzat un recull bibliogràfic de treballs fets en sediments on s'analitzen els mateixos contaminants que en el present estudi (Taula 4.2). Aquesta compilació serà de gran utilitat en la discussió dels nivells observats en el present estudi. Els estudis s'han classificat segons l'origen dels sediments: lacustres, marítims i fluvials.

^a “Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals”
<http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix>

Taula 4.2. Valors bibliogràfics de concentracions de COPs en sediments fluvials (ng·g⁻¹ pes sec, entre parèntesis la mitjana aritmètica)

ÀREA	HCB	γ-HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDT	ΣPCB	Relació DDT/DDD + DDE	REFERÈNCIA
Sistema fluvial riu Ebre:							
Sediments riu Ebre	4.25 – 68.4 (18.3)		11.9 – 26.9 (19.1)	4.36 – 36.7 (10.6)			(Lacorte et al. 2006)
Riu Cinca a Monzón				21.3-93.9 ^a		0.03 – 0.71	(de la Cal et al. 2008)
Delta de l'Ebre	nd – 36 (6)	nd – 9 (1)	17 – 89 (35)	21- 3675 (356)	78 – 362 (178)	3.3 – 100 (5.0)	(Gómez et al. 2003)
Conca riu Ebre	0.5 – 4532 (170)			0.6 – 79287 (2536) ^a			(Navarro et al. 2006)
Mar Mediterrània:							
Costa de Barcelona	2.9			76,2 ^a	46.7		(Tolosa et al. 1995)
Golf de Lleó	0.40 – 1.49			3,5 – 11,6 ^a	3.4 – 7.4		(Tolosa et al. 1995)
Conca profunda	0.05 - 0.49			1,4 – 5,5 ^a	1.0 – 2.1		(Tolosa et al. 1995)
Altres sistemes fluvials i marítims:							
Riu Han, Korea	0.48 – 3.73 (1.48)			1.05-8.94 (3.93) ^a	0.04 – 4.53 (0.55)		(Kim et al. 2009)
Costa mar Bohai, Xina				0.38-1417 (177)	<0.30-14.9 (3.4)		(Zhang et al. 2009)
Riu Vístula, Polònia		0.1 – 4.5 (1.3)	0.2-5.3(1.3)	0.6-51.1(11.3)	0.9 – 64.2		(Dmitruk et al. 2008)
Canals Delft, Holanda				nd – 140 ^a	10 - 290		(Kelderman et al. 2000)
Riu Lambro, Itàlia	nd- 16.4		1.0 – 102.2	0.4 – 63.3	10 - 3054		(Bettinetti et al. 2003)
Riu Haihe, Xina		1.88 – 18.76 (7.33) ^b		0.32 – 80.18 (15.94) ^a			(Yang et al. 2005)
Riu Dagu drainage, Xina		33.2 – 141 (87.7) ^b		3.6 – 83.5 (35.5) ^a			(Yang et al. 2005)
Riu Motaniko, Illes Salomon		140 ^b		750 ^a			(Iwata et al. 1994)
Riu Bahlui, Romania		11 – 31 ^b		22 – 84 ^a	34 - 1132		(Dragan et al. 2006)
Sistemes lacustres:							
Llacs àrtics (Canadà)	0.05 – 1.8			0,15-5,3 ^a			(Muir et al. 1995)
Llac Ontario (EUA)	75			50 ^a	100		(Eisenreich et al. 1981)
Llac Esthwaite (Gran Bretanya)				23.4 ^a	8.0		(Sanders et al. 1992)

Llac Michigan (EUA)			91.1	(Swackhamer i Armstrong 1986)
Llac Redó (Catalunya)	(nd - 1.1) 0.18	0.27 - 15 (3.3) ^a	0.74 - 7.2 (2.3)	(Grimalt et al. 2004)
Llac Starolesnianske Pleso (Eslovàquia)	(0.81 - 11) 4.2	1.3 - 54 (28) ^a	3.1 - 32 (15)	(Grimalt et al. 2004)

^a suma d'isòmers dels DDX

^b suma de tots els isòmers de HCH

4.1.4 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS

Els resultats científics que es presenten en aquest capítol s'emmarquen dins el projecte d'investigació "*Estudio de la movilidad de los metales pesados, los compuestos organoclorados y radionúclidos del embalse de Flix y de su capacidad de acumulación en las cadenas tróficas (MOBITROF)*" (2005-2008) cofinançat pel Ministeri de Medi Ambient i l'Agència Catalana de l'Aigua de la Generalitat de Catalunya i en el qual hi col·laboren, a més a més del CSIC, altres universitats i instituts d'investigació de l'àmbit català. Els principals objectius d'aquest projecte són estudiar la mobilitat dels contaminants presents a l'embassament de Flix i la seva capacitat d'acumulació als ecosistemes que es troben aigües avall. El projecte estudia la presència de tots els tipus de contaminants en la fauna (macroinvertebrats, peixos, aus, etc.), vegetació (cultius, macròfits...), sòls, sediments, aigua del riu i aigua de consum.

En aquest capítol s'inclouen els resultats obtinguts en l'estudi dels compostos organoclorats en els sediments fluvials del riu Ebre aigües avall de l'embassament de Flix. Concretament l'estudi intenta resoldre els aspectes següents:

- Conèixer les concentracions de contaminants organoclorats (HCHs, PCBs, HCB, PeCB i DDTs) en els sediments fluvials
- Discutir els nivells de contaminació per COPs trobats en comparació amb la literatura científica
- Comparar els nivells de COPs que es troben actualment amb els nivells de COPs dels estudis anteriors realitzats a la mateixa àrea

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG

Es realitza la determinació de les concentracions de COPs en 9 mostres de sediments. Una de les mostres és del pantà de Riba-roja, aigües amunt de Flix (S1), una altra del mateix pantà de Flix, molt a prop dels punts 4 i 5 de l'estudi de l'any 2001 (Figura 4.1) (S3), tres mostres més es localitzen en el meandre de Flix (S4, S5 i S6) i les quatre restants en punts de l'Ebre aigües avall de l'embassament i fins al Delta de l'Ebre (S7, S8, S9 i S10) (Figura 4.2 i Taula 4.3).

Les mostres de sediments són superficials (corresponen aproximadament als primers 40 centímetres). Aquestes mostres es van recollir durant la primavera i l'estiu de 2006. Posteriorment es van homogeneïtzar i emmagatzemar a -4°C fins al moment de ser analitzades.

Taula 4.3. Punts de mostreig per a l'estudi de la contaminació en sediments fluvials del tram baix del riu Ebre (n = 9)

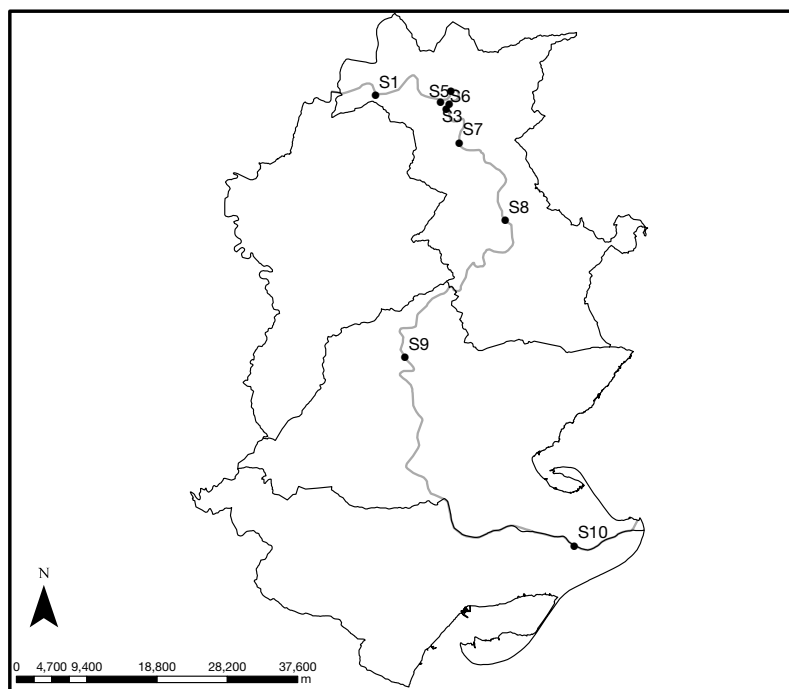
Codi mostra	Municipi	UTM X	UTM Y
S1	Riba-roja	285299	4568427
S3	Flix (embassament)	294215	4567543
S4	Flix (meandre)	295186	4568791
S5	Flix (meandre)	294827	4567189
S6	Flix (meandre)	294758	4566439
S7	Ascó	296292	4561887
S8	Móra d'Ebre	302464	4551568
S9	Bítem-Tivenys	289049	4533149
S10	Sant Jaume d'Enveja	311703	4507934

4.2.2 ANÀLISI DE COPs EN SEDIMENTS

L'anàlisi dels compostos organoclorats estudiats (HCHs, HCB, DDTs, PCBs i PeCB) s'analitzen en sediments de la mateixa manera que es fa en sòls i que s'explica a l'apartat 3.2.3 d'aquesta mateixa memòria. S'analitzen d'acord amb un mètode optimitzat pels sediments mostrejats l'any 2001 (Carrizo i Grimalt 2006). El mètode utilitzat consta de tres parts: una extracció de la mostra amb dissolvents orgànics, una neteja posterior de l'extracte amb àcid sulfúric i finalment una identificació i quantificació dels compostos que

es volen analitzar a través de tècniques cromatogràfiques (quantificació amb GC-ECD (apartat 1.2.1) i confirmació d'alguns compostos amb GC-MS/NICI).

a



b

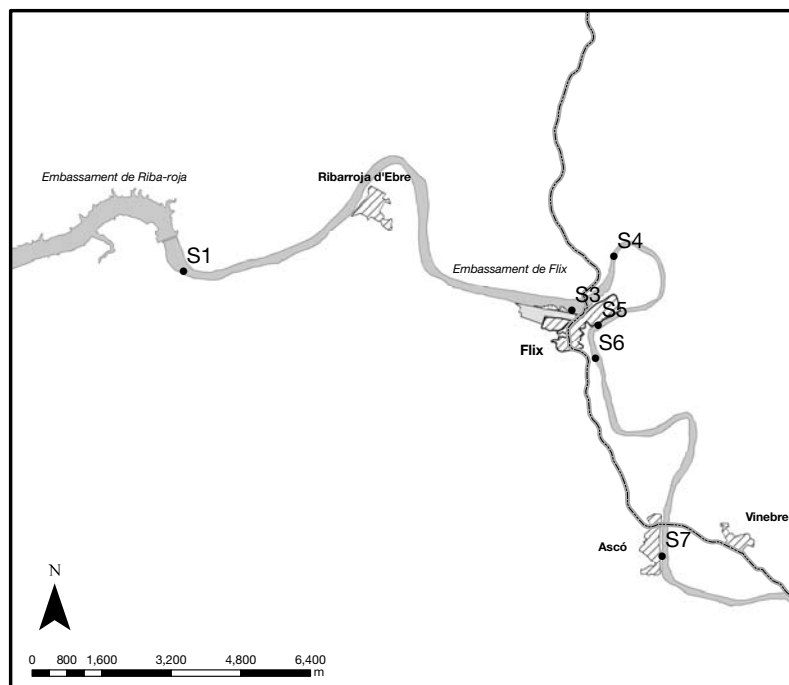


Figura 4.2. Mapa del tram baix del riu Ebre amb la localització dels sediments fluvials analitzats (n = 9) (a), mapa ampliat de la zona de Flix (b)

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.4 es mostren les concentracions de COPs de cadascuna de les mostres de sediments fluvials analitzats en aquest capítol. Les concentracions s'expressen en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i en pes sec.

Les concentracions són molt variables perquè per a un mateix compost les concentracions poden variar en 4 ordres de magnitud entre mostres diferents (com per exemple l'HCB). Els contaminants que es detecten en menys quantitat en gairebé totes les mostres són la família dels HCHs. Aquest fet és lògic si es té en compte que els HCHs són els compostos menys persistents de tots els compostos estudiats (Taula 1.1 del Capítol 1), i que en el cas que el riu Ebre els transporti aquests probablement aniran associats a la fase dissolta de l'aigua en lloc de la fase particulada. Per altra banda, la família més abundant en gairebé la totalitat de les mostres és la dels DDTs.

Gairebé les concentracions de tots els compostos estan correlacionades entre elles (coeficients d'*Spearman*, Taula 4.5), excepte el α - i el γ - HCH, compostos que tal i com s'ha esmentat anteriorment poden tenir un comportament diferent degut a la seva solubilitat alta en comparació amb la resta de contaminants.

Comparant amb la bibliografia existent s'observa que els nivells de COPs d'alguns punts de mostreig són molt alts (S3 i S5). Aquests tenen nivells de COPs superiors a altres llocs possiblement sota influència industrial i urbana com és la zona dels grans llacs d' EUA i Canadà (Taula 4.2). A tall d'exemple, l' HCB es troba a nivells molt alts en comparació amb la majoria de valors descrits a la literatura científica per a sediments de medis aquàtics, només s'observen valors del mateix ordre que en el present estudi en altres estudis realitzats a la mateixa conca del riu Ebre (Lacorte et al. 2006; Navarro et al. 2006). Els valors més alts de PCBs són de l'ordre d'altres conques fluvials que tenen aportacions importants d'origen urbà i industrial, com és la conca del riu Po (Itàlia) (Bettinetti et al. 2003) o bé el riu Bahlui, a Romania (Dragan et al. 2006). S'observen també nivells de DDTs molt alts, sobretot a la mostra S5, superiors a gairebé tots els sistemes fluvials i lacustres descrits a la literatura científica.

Taula 4.4. Concentracions de COPs en sediments del tram baix del riu Ebre (ng·g⁻¹ pes sec)

	S1	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	Mínim	Màxim	Mediana	Mitjana
Policlorobifenils (PCB):													
PCB 28	<nd	25.2	29.0	68.6	26.1	11.5	9.6	1.5	<nd	<nd	68.6	11.5	19.1
PCB 52	<nd	6.5	15.4	77.3	13.5	5.2	4.6	1.0	<nd	<nd	77.3	5.2	13.7
PCB 101	0.66	9.0	38.5	293	18.4	7.9	8.2	1.6	0.17	0.17	293	8.2	41.9
PCB 118	0.31	9.0	35.4	388	7.4	6.3	8.6	2.6	<nd	<nd	388	7.4	50.8
PCB 153	1.6	14.4	145	838	66.1	27.8	19.7	3.6	0.11	0.11	838	19.7	124
PCB 138	2.2	28.6	134	1117	57.5	30.7	28.1	4.0	0.21	0.21	1117	28.6	156
PCB 180	16.6	23.9	168	2919	109	85.2	27.3	5.9	0.15	0.15	2919	27.3	373
ΣPCB	21.4	117	565	5701	298	175	106	20.3	0.65	0.65	5701	117	778
Pesticides organoclorats:													
PeCB	0.56	3603	9.1	17.7	42.2	4.3	3.4	0.69	<nd	<nd	3603	4.3	409
HCB	3.1	15137	232	124	1290	138	51.2	28.4	1.01	1.01	15137	124	1889
α-HCH	0.10	5.2	<nd	0.62	0.15	0.14	0.19	0.02	0.02	<nd	5.2	0.14	0.72
β-HCH	<nd	4.7	0.33	1.7	2.9	0.92	0.84	0.24	<nd	<nd	4.7	0.84	1.3
γ-HCH	0.33	0.70	<nd	0.15	0.16	<nd	0.31	<nd	<nd	<nd	0.70	0.15	0.19
o,p'-DDE	0.40	38.4	1.8	43.6	2.05	1.7	0.85	0.53	0.22	0.22	43.6	1.7	10.0
p,p'-DDE	3.6	316	41.9	412	21.1	29.8	15.9	10.0	2.7	2.66	412	21.2	94.8
o,p'-DDD	0.69	13.2	37.5	565	32.1	16.5	13.4	5.9	1.9	0.69	565	13.4	76.2
p,p'-DDD	0.44	56.1	45.5	577	64.1	47.7	21.9	23.8	6.9	0.44	577	45.5	93.7
o,p'-DDT	0.06	8.2	7.4	1158	36.7	18.7	5.5	25.0	0.16	0.06	1158	8.2	140
p,p'-DDT	1.7	482	354	6395	670	402	163	399	1.6	1.65	6395	399	985
ΣDDE	4.0	355	43.7	455	23.2	31.5	16.8	10.5	2.9	2.88	455	23.2	105
ΣDDD	1.1	56.1	82.9	1142	96.2	64.2	35.3	29.7	8.9	1.12	1142	56.2	168
ΣDDT	1.8	490	361	7553	707	421	169	424	1.8	1.80	7553	421	1125
Relació p,p'-DDT/ p,p'-DDE + p,p'-DDD	0.35	1.19	2.8	4.7	5.9	4.4	3.2	10.5	0.15	0.15	10.5	3.2	3.7

Taula 4.5. Coeficients de correlació (*Spearman test*) entre parelles de variables en mostres de sediments.

	PeCB	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	
PeCB	1.000																		
HCB	.950**	1.000																	
α -HCH	0.600	0.433	1.000																
β -HCH	.946**	.879**	.762*	1.000															
γ -HCH	0.357	0.270	.705*	0.389	1.000														
PCB 28	.845**	.762*	0.343	.731*	-0.004	1.000													
PCB 52	.845**	.762*	0.343	.731*	-0.004	1.000**	1.000												
PCB101	.833**	.733*	0.383	.711*	0.122	.979**	.979**	1.000											
PCB118	.783*	.683*	0.450	.678*	0.191	.912**	.912**	.950**	1.000										
PCB153	.700*	0.633	0.250	0.611	-0.104	.946**	.946**	.933**	.850**	1.000									
PCB138	.783*	.717*	0.283	.678*	-0.070	.979**	.979**	.950**	.867**	.983**	1.000								
PCB180	.683*	0.617	0.283	0.586	-0.009	.921**	.921**	.917**	.833**	.983**	.967**	1.000							
<i>o,p'</i> -DDE	.950**	.833**	0.617	.895**	0.270	.929**	.929**	.917**	.883**	.817**	.883**	.800**	1.000						
<i>p,p'</i> -DDE	.867**	.783*	0.517	.795*	0.148	.912**	.912**	.883**	.917**	.817**	.883**	.800**	.950**	1.000					
<i>o,p'</i> -DDD	.683*	0.617	0.233	0.611	-0.200	.946**	.946**	.917**	.833**	.983**	.967**	.950**	.800**	.800**	1.000				
<i>p,p'</i> -DDD	.883**	.767*	0.533	.879**	0.044	.879**	.879**	.817**	.717*	.783*	.850**	.733*	.933**	.850**	.800**	1.000			
<i>o,p'</i> -DDT	0.633	0.500	0.317	0.661	-0.183	.695*	.695*	0.633	0.500	.667*	.700*	0.567	.717*	0.617	.683*	.883**	1.000		
<i>p,p'</i> -DDT	.850**	.717*	0.567	.862**	0.139	.795*	.795*	.750*	0.650	.717*	.783*	.667*	.900**	.800**	.700*	.967**	.917**	1.000	

** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

4.3.1 DISTRIBUCIÓ GEOGRÀFICA

Les diferències dels nivells de COPs observats entre mostres són molt grans. Tal i com s'observa a la **Figura 4.3**, la mostra S3 té un pic de concentració d'HCB i PeCB. La S3 és la única mostra que es va agafar dins el pantà de Flix i molt probablement correspon als mateixos sediments contaminats abocats al riu per la planta electroquímica durant els anys 80. Així doncs, no és estrany que sigui un sediment molt ric en HCB i PeCB, dos dels compostos més característics de la producció de clor mitjançant cel·les electrolítiques. De tota manera, les concentracions més altes de DDTs i PCBs no es troben en aquest mateix punt sinó en el punt de la mostra S5. Aquesta mostra està localitzada just al final del meandre del riu Ebre a Flix (**Figura 4.6**). Aquest fet ens pot fer pensar que s'ha realitzat un abocament de sediments contaminats amb aquests compostos just en aquest punt o bé que material particulat de l'embassament s'ha transportat fins aquest punt i s'hi ha dipositat.

Existeix una influència clara de l'activitat electroquímica de la planta de Flix i dels residus abocats a l'embassament en les concentracions dels sediments fluvials localitzats aigües avall d'aquest punt. Aquest fet queda demostrat pels nivells baixos que conté la mostra S1, l'única mostra agafada aigües amunt de l'embassament, l'augment dels nivells de COPs a les mostres de Flix (S3, S4, S5 i S6) i la progressiva disminució de tots els COPs a partir del meandre de Flix (a partir de S6).

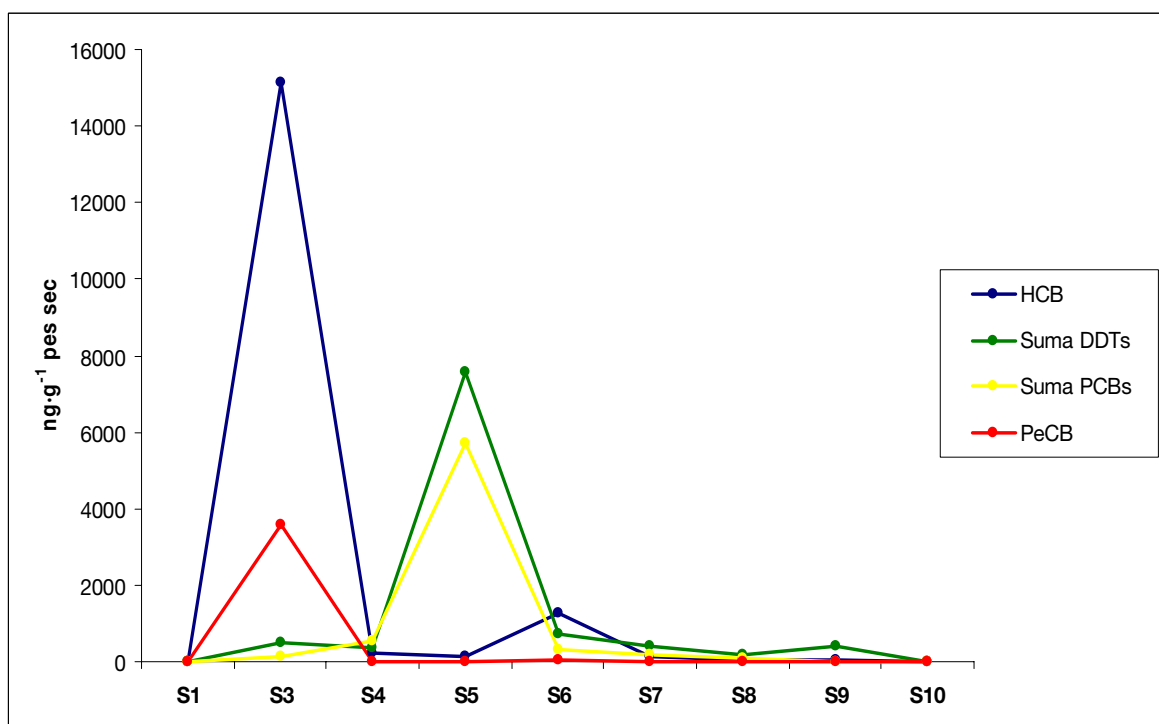


Figura 4.3. Concentracions de COPs en els sediments fluvials del tram baix del riu Ebre

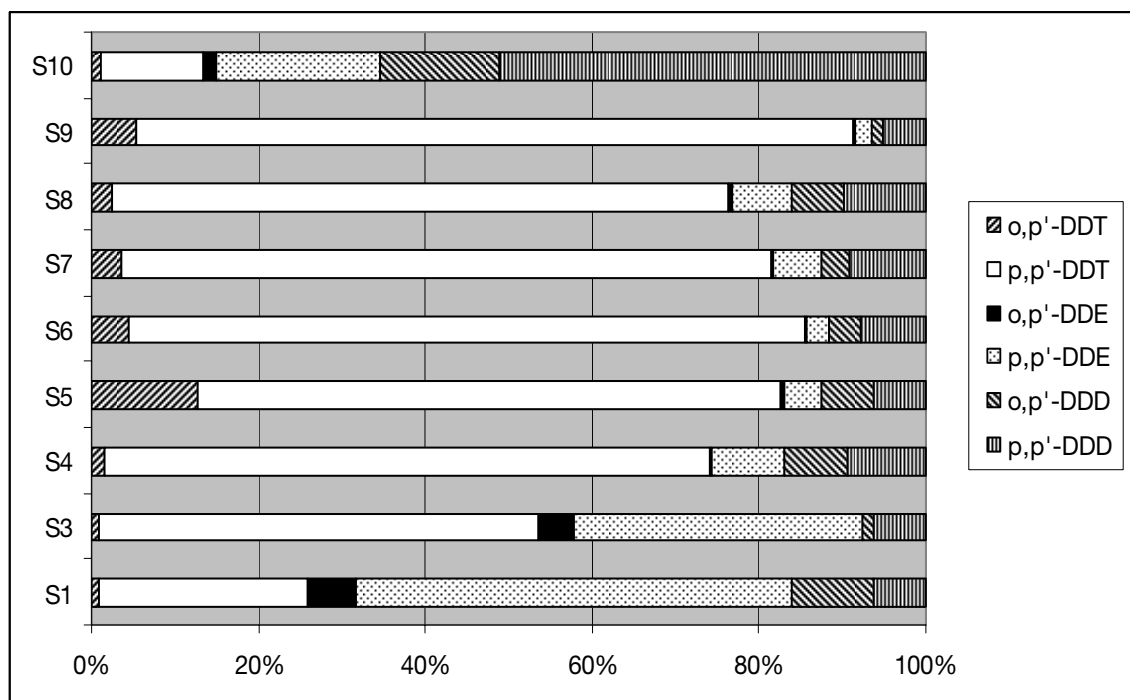


Figura 4.4. Composició de DDX dels sediments fluvials

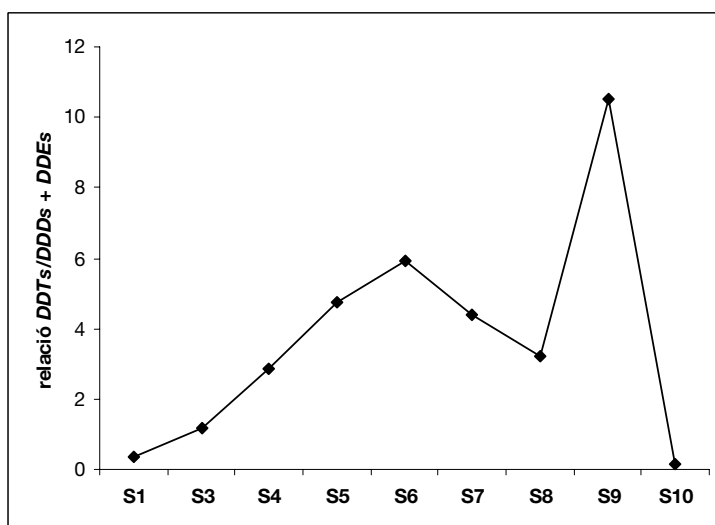


Figura 4.5. Relació DDTs/DDEs + DDEs en sediments fluvials del tram baix del riu Ebre

La composició dels isòmers de DDTs en les mostres estudiades també és variable. Destaca que, excepte en les mostres S1 i la S10, la suma dels isòmers *o,p'*- i *p,p'*-DDT de la resta de mostres representa més del 50% de la composició total de DDTs (Figura 4.4). Així doncs, la relació *DDT/DDE+DDD* dels sediments analitzats és major que la unitat en totes les mostres excepte a S1 (Riberoja) i S10 (Sant Jaume d'Enveja). Això indica que actualment encara hi ha aportacions recents del plaguicida DDT en aquest tram del riu Ebre (Figura 4.5). Tot i que encara es permeten algunes utilitzacions específiques de DDT (producció de dicofol), la prohibició general d'aquest producte a Espanya fa més d'una dècada que és vigent (Espanya 1994). Encara que hi hagi evidències que existeixin fonts incontrolades de DDT,

aquestes no estan identificades. Altres estudis que analitzaren els COPs als sediments del riu Ebre trobaren resultats similars (Gómez-Gutiérrez et al. 2006; Lacorte et al. 2006).

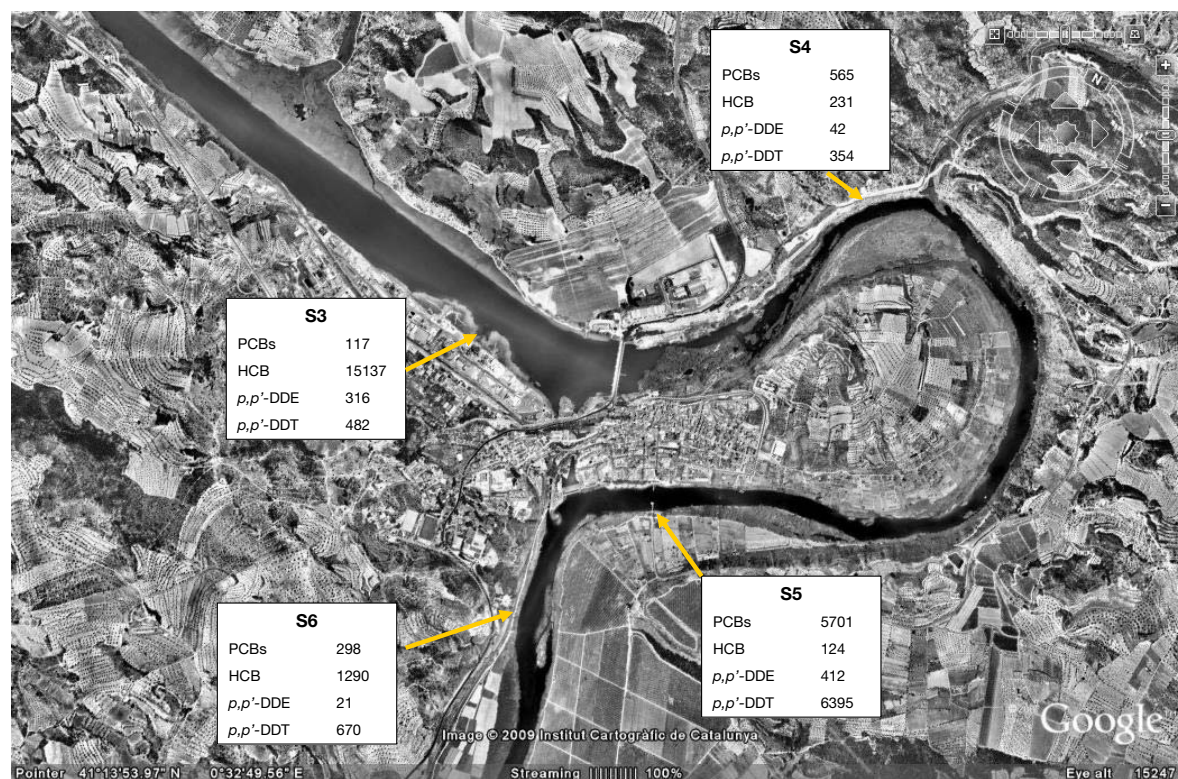


Figura 4.6. Concentracions de COPs en els sediments de l'entorn de Flix

4.3.2 DISTRIBUCIÓ TEMPORAL

Les fonts de variabilitat de les concentracions de contaminants en un riu poden ser molt diverses, entre elles cal destacar les relacionades amb la dinàmica del riu, així com les vinculades amb les possibles fonts de contaminació directes i/o difoses. En aquest apartat s'analitza la variabilitat de les concentracions des d'un punt de vista temporal comparant les dades d'aquests sediments mostrejats durant la primavera i estiu de l'any 2006 amb les dades dels sediments d'aquest tram de riu corresponents a un informe anterior i que es van mostrejar durant els anys 2000 i 2001 (Grimalt et al. 2003)^a. En aquest treball es van analitzar els sediments de l'embassament de Flix (Taula 4.1) i també sediments del tram del riu Ebre a partir de l'embassament de Flix fins al Delta de l'Ebre.

^a "Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals" <http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix>

Embassament de Flix

Els següents gràfics (**Figura 4.7**) intenten comparar les concentracions dels sediments contaminats de l'embassament de Flix entre els anys 2001 i 2006 per avaluar si hi ha hagut algun canvi temporal. Durant aquest temps els sediments contaminats han pogut patir processos de remobilització i transport aigües avall. També pot ser que durant aquests anys hi hagi hagut més abocaments (tot i que en principi es desconeixen) i que els nivells de COPs hagin augmentat en aquests punts.

Les barres blanques dels gràfics de la **Figura 4.7** corresponen a les concentracions dels 5 punts analitzats durant la campanya de l'any 2001 a l'embassament de Flix. De totes maneres representen la mitjana de les concentracions dels 20 centímetres superficials de cada core analitzat. Les barres fosques són les mostres analitzades l'any 2006 en els dos punts més contaminats (S3 i S5). La representació de les concentracions de cada grup de contaminants sembla indicar que no hi ha hagut una reducció de la contaminació a l'entorn de Flix durant aquest període de temps. Les concentracions que es troben l'any 2006 són del mateix ordre que les de l'any 2001, i fins i tot en el punt S5 (any 2006) es troben valors de PCBs superiors als que es trobaven dins l'embassament l'any 2001. Tanmateix, tampoc s'observen diferències significatives entre les dues campanyes realitzant el test estadístic no paramètric *Mann-Whitney*.

Sediments fluvials aigües avall de Flix

Durant l'any 2000 es van mostrejar sediments del tram del riu Ebre a partir de l'embassament de Flix fins al Delta de l'Ebre (**Grimalt et al. 2003**). Malgrat que els punts analitzats l'any 2000 ($n = 11$) i els de l'any 2006 difereixen en la seva posició, s'han intentat comparar els nivells entre aquestes dues campanyes. La **Taula 4.6** mostra les concentracions mínimes, màximes i mitjanes de cada any i per a cada compost. La **Figura 4.8** mostra les mateixes dades però en un gràfic de barres.

La comparació dels nivells de les dues campanyes no mostren diferències significatives entre les concentracions de cap COP excepte el β -HCH, el PCB 52 i el PCB 180 (*test Mann-Whitney*, $p < 0.05$). Aquests resultats suggereixen que durant aquest període no hi ha hagut disminució de cap compost. Les fonts de contaminació, ja siguin aportacions agrícoles, industrials i/o urbanes o bé l'arrossegament dels fangs contaminats de Flix aigües avall han estat constants durant aquest període. Aquest resultat és important perquè el riu Ebre té un caràcter erosiu en el seu tram entre Flix i el Delta. Això indica que el sediment que ha substituït l'erosionat anteriorment ha portat la mateixa càrrega contaminant que l'anterior.

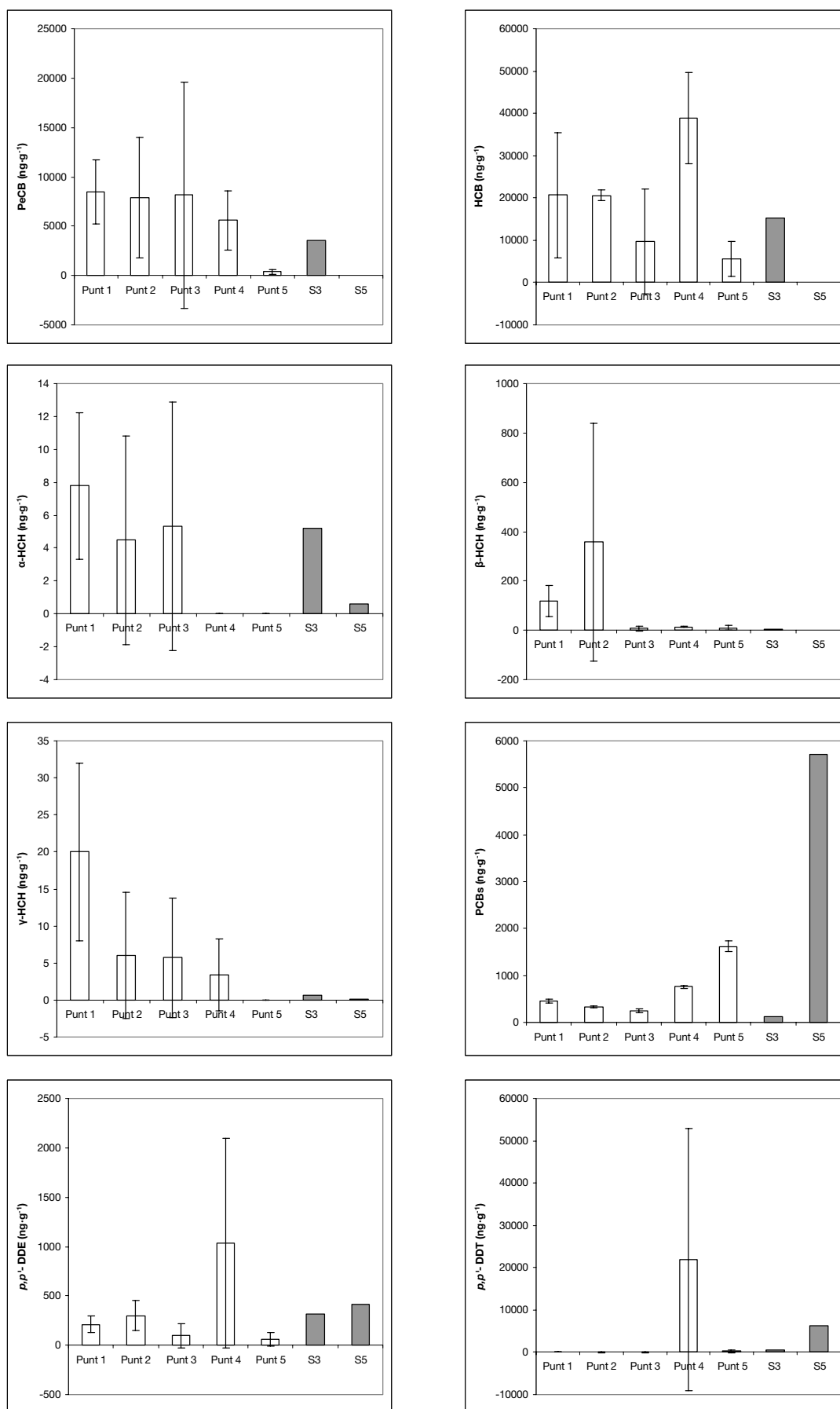


Figura 4.7. Concentració de COPs en els testimonis de sediments de l'embassament de Flix (Punt 1-5) mostrejats l'any 2001 (color blanc) i les mostres de sediments S3 i S5 de Flix mostrejades l'any 2006 (color gris)

Taula 4.6. Interval (mínim i màxim) i mitjana (entre parèntesis) de les concentracions de COPs en sediments del tram baix del riu Ebre (des d'Ascó a la desembocadura) de les campanyes de mostreig del 2000 i 2006

	Any 2000 (n = 11)	Any 2006 (n = 4) ^a
PeCB	<nd – 14.6 (3.24)	<nd – 4.25 (2.08)
HCB	2.43 – 483 (81.3)	1.01 – 138 (54.6)
α-HCH	<nd – 3.80 (2.04)	0.02 – 0.19 (0.09)
β-HCH	2.93 – 6.56 (4.93)	<nd – 0.92 (0.50)
γ-HCH	<nd – 4.31 (1.13)	<nd – 0.31 (0.08)
PCB 28	<nd – 15.9 (7.27)	<nd – 11.4 (5.64)
PCB 52	6.09 – 15.1 (10.2)	<nd – 5.18 (2.71)
PCB 101	4.54 – 18.5 (8.69)	0.17 – 8.22 (4.48)
PCB 118	2.43 – 15.6 (5.41)	<nd – 8.65 (4.39)
PCB 153	3.23 – 32.9 (10.1)	0.11 – 27.8 (12.8)
PCB 138	5.94 – 58.9 (18.0)	0.21 – 30.7 (15.8)
PCB 180	<nd – 21.1 (4.39)	0.15 – 85.2 (29.6)
ΣPCB	27.1 – 174 (64.1)	0.65 – 175 (75.4)
p,p'-DDE	4.99 – 42.9 (19.5)	2.66 – 29.8 (14.6)
p,p'-DDT	7.06 – 436 (125)	1.65 – 402 (242)

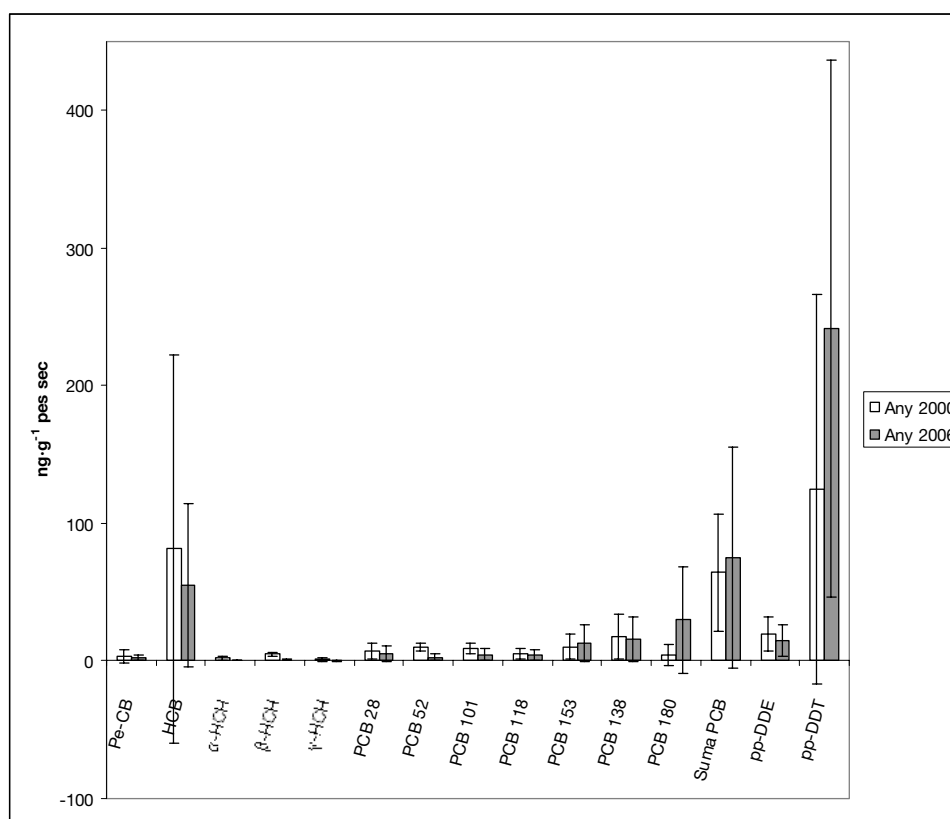
^a mostres S7, S8, S9 i S10


Figura 4.8. Concentracions de COPs (mitjana ± desviació estàndard) als sediments del tram baix del riu Ebre (d'Ascó a la desembocadura) de les campanyes de mostreig del 2000 (n = 11) i 2006 (n = 4)

4.4 CONCLUSIONS

Els resultats assolits en aquest capítol han permès concloure que:

- Els nivells de tots els COPs excepte els HCHs dels sediments fluvials del tram del riu Ebre de l'entorn de Flix (embassament i meandre) són molt alts. Aquests són de l'ordre, i a vegades superiors, als sediments fluvials i lacustres d'altres àrees que estan sota influència urbana i/o industrial descrits a la literatura científica
- Els valors més alts d'HCb i PeCB es troben als sediments del mateix embassament de Flix, en canvi els valors més alts de PCBs i DDTs es troben al final del meandre de Flix
- Destaca el fet que gairebé tots els punts mostrejats corresponents al tram de riu des de l'embassament de Flix fins a la desembocadura tenen una relació *DDTs/DDEs+DDD*s superior a la unitat. Això indica una aportació recent d'aquest plaguicida en aquest tram. L'origen d'aquest DDT, actualment prohibit, pot estar lligat amb la planta electroquímica de Flix o bé aportacions agrícoles realitzades en aquesta zona
- No s'observen diferències en el contingut de COPs en els sediments entre l'any 2006 i les campanyes anteriors dels anys 2000 i 2001. Els nivells de COPs en aquest tram del riu Ebre s'han mantingut constants durant aquest període de temps
- Existeix una influència clara de l'activitat electroquímica de la planta de Flix i dels residus abocats a l'embassament en les concentracions dels sediments fluvials localitzats aigües avall d'aquest punt

CAPÍTOL 5

CARACTERITZACIÓ I ORIGEN DELS RESIDUS DE DDT DE LA CONCA DEL RIU EBRE

5.1 INTRODUCCIÓ

5.1.1 EL DDT I LES SEVES APLICACIONS

El DDT (dicloro-difenil-tricloroetà) és un producte sintètic amb propietats insecticides. La mescla tècnica de DDT està composta bàsicament per tres compostos, el *p,p'*-DDT (aproximadament el 85%), l'*o,p'*-DDT (15%) i l'*o,o'*-DDT a nivell de traces (Qiu et al. 2005). Aquest insecticida s'emprà molt durant la Segona Guerra Mundial pel control d'insectes propagadors de malalties tals com la malària, el tifus o la febre groga. A partir d'aquí el DDT es continuà utilitzant en l'agricultura 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 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 arreu del món fins a mitjans dels anys seixanta. Malgrat això, a causa de les seves propietats de semi-volatilitat, persistència, toxicitat i tendència a biomagnificar-se, aquest plaquicida es va incloure en la llista dels COPs pels quals la seva producció i ús està regulat a nivell internacional. Pel cas concret del DDT i donada la seva eficàcia en el control de malalties de transmissió per insectes, la UN/ECE^a estableix dos exempcions per les quals és permès el seu ús: i) el control de plagues relacionades amb la salut pública com la malària; ii) com a producte intermedi de la síntesis industrial del dicofol, acaricida d'ús actual, sempre que el contingut total de DDT sigui inferior al 0.1% (EEC 1979). En el cas de l'Estat Espanyol, el seu ús i producció està restringit des de la dècada dels 70, encara que la prohibició total no va tenir lloc fins l'any 1994 (Espanya 1994).

La semi-volatilitat del DDT ha permès que aquest es distribuís en el planeta tot apareixent en molts organismes, a l'aire i fins i tot a les zones polars (Geisz et al. 2008). Malgrat que actualment l'ús de DDT està prohibit a la majoria de països desenvolupats, la seva persistència i facilitat de dispersió han fet que els residus de DDT encara romanguin en el planeta i representin un risc tòxic per a tota la biosfera.

5.1.2 DEGRADACIÓ DEL DDT EN EL MEDI

Malgrat l'elevada persistència del DDT (temps de vida mitjana d'un any a l'aigua, nou anys en sediments i fins a setze anys en sòls), també és susceptible a alguns processos de

^a United Nations / Economic Commission for Europe

degradació i/o mobilització (Nash i Woolson 1967; Woodwell et al. 1971). El DDT es transforma a dicloro-difenil-dicloroetilè (DDE) o bé dicloro-difenil-dicloroetà (DDD) a través de la hidròlisi en medi aquàtic (Wolfe et al. 1977), per les reaccions fotoquímiques en presència de llum (Maugh li 1973), a partir de la degradació bacteriana en condicions òxiques (Nadeau et al. 1994) i anaeròbiques (Guenzi i Beard 1967) o bé en els éssers vius gràcies a la catàlisi de l'enzim deshidroclorinasa.

En sòls i sediments el DDT es pot mobilitzar per volatilització, erosió o escorrentia, malgrat que tingui gran tendència a quedar retintut en la fracció orgànica del sòl, o bé patir processos de degradació a DDD sota condicions anaeròbiques (Guenzi i Beard 1967) i/o DDE sota condicions aeròbiques (Gliath i Spencer 1972). Els metabòlits DDE i DDD són tant o més persistents que el DDT i presenten propietats químiques, físiques i toxicològiques similars al producte original (vegeu apartat 1.1) (Figura 5.1).

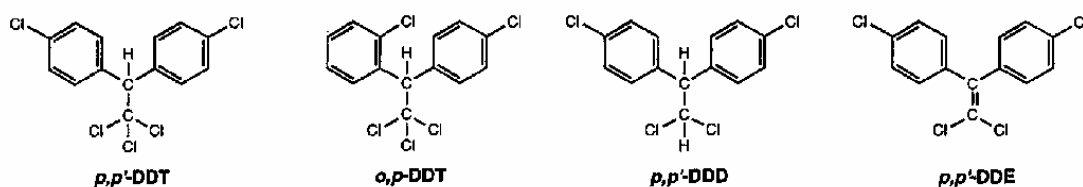


Figura 5.1. Isòmers de DDT

Els encarregats de portar a terme una degradació biològica de contaminants en els sòls o sediments són els bacteris i els fongs, que utilitzen els compostos organoclorats com a font de carboni en les seves rutes metabòliques. El principal mecanisme de transformació del *p,p'* i *o,p'*-DDT a *o,p'*- i *p,p'*-DDD és una decloració reductiva sota condicions anaeròbies (Figura 5.2). Aquestes condicions impliquen un dèficit d'oxigen en els sòls, com és el cas dels sòls inundats. La primera reacció implica la substitució d'un clor per un àtom d'hidrogen que converteix la molècula de DDT a DDD i els bacteris capaços de realitzar aquesta reducció són *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus sp.*, i els fongs *Saccharomyces cerevisiae*, *Phanerochaete chrysosporium* i *Trichoderma viridae* (Subba-Rao i Alexander 1985; Kanta Sharma et al. 1987). El DDD es pot transformar a altres compostos mitjançant decloracions successives però aquestes reaccions requereixen la presència d'una font de carboni alternativa i per aquest motiu aquestes esdevenen molt lentament (Guenzi and Beard 1967).

Sota condicions aeròbiques es produeix una deshidrocloració del DDT a DDE. Aquest últim compost és el que persisteix en el sòl ja que es degrada molt difícilment. Estudis anteriors han demostrat que aproximadament el 66% del DDT aplicat a un sòl es transforma a DDE

abans d'un any (Cliath i Spencer 1972) però altres suggereixen períodes molt més llargs, per exemple, s'ha observat una vida mitjana d'entre 20 i 30 anys pel DDT en sòls forestals de Maine (Estats Units) (Dimond i Owen 1996). De totes maneres, s'ha de tenir en compte que la velocitat de transformació depèn de molts factors i que serà molt específica de cada sòl i situació (temperatura ambiental, pràctiques agrícoles, contingut matèria orgànica, activitat microbiana, radiació solar, etc.). Per altra banda, la mineralització del DDE i el DDD, o sigui, la seva transformació a CO₂, es produeix molt lentament (Burge 1971).

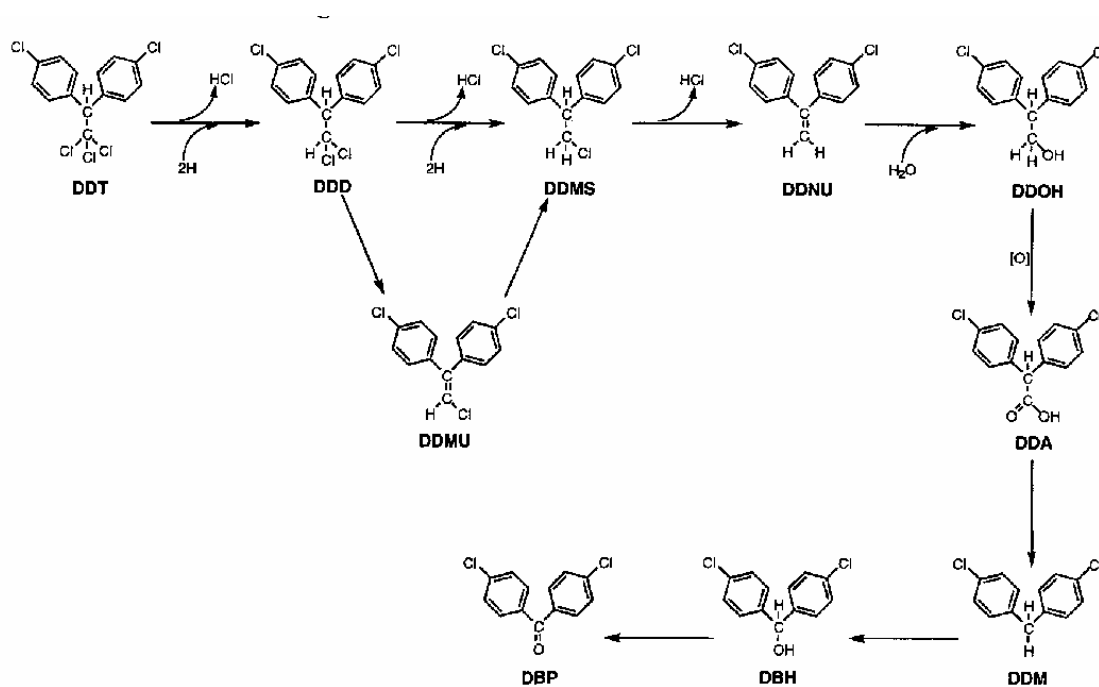


Figura 5.2. Degradació bacteriana del DDT via dechloració reductiva (Aislabie et al. 1997)

La volatilització del DDT o dels seus productes de degradació des de la superfície del sòl pot ser ràpida en aquells sòls amb un baix contingut de matèria orgànica o bé amb una alta irradiació solar. Molts estudis atribueixen els nivells atmosfèrics de pesticides utilitzats en l'agricultura a la volatilització i emissió que té lloc en els sòls agrícoles (Bidleman i Leone 2004). Les pèrdues de DDT d'un sòl per volatilització poden ser considerablement altes. A més, els productes de degradació del DDT (DDD i DDE) tenen pressions de vapor més altes que no pas el mateix DDT, per exemple el *p,p'*-DDE és aproximadament vuit vegades més volàtil que el *p,p'*-DDT (Cliath i Spencer 1972).

Tot aprofitant el fet que la degradació del DDT a DDE i DDD és relativament fàcil i que el DDT és menys persistent en sòls que no pas ho són els seus productes de degradació, molts estudis científics han utilitzat el càlcul de proporcions entre els isòmers de DDTs (relació DDT/DDE i DDT/DDE+DDD) per distingir entre aplicacions actuals o antigues de DDT, o fins i tot, identificar usos il·legals de DDT tècnic després de la seva prohibició (Rapaport et al. 1985; Hitch i Day 1992; Tavares et al. 1999).

5.1.3 COMPOSICIÓ ENANTIOMÈRICA DE L'*o,p'*- DDT COM A INDICADOR AMBIENTAL

Es defineix *quiralitat* com aquella propietat que posseeixen algunes molècules quan poden existir en dues formes que són imatges especulars i, per tant, no es poden sobreposar. En aquest cas es parla que dos isòmers són *enantiòmers*. Són molècules amb les mateixes connexions àtom a àtom i per tant amb les mateixes propietats físico-químiques però difereixen en l'orientació espacial. Es designen com a (+) i (-) segons la seva interacció amb el pla de llum polaritzada. D'entre tots els isòmers del DDT, l'*o,p'*-DDT i l'*o,p'*-DDD són els que poden presentar quiralitat (Figura 5.3).

L'*o,p'*-DDT és un isòmer quiral que apareix com una *mescla racèmica* (50% de cada enantiòmer) en les formulacions tècniques. En el medi ambient, aquesta composició racèmica roman inalterada sota processos físico-químics com poden ser les reaccions d'hidròlisis i/o fotòlisis, la volatilització, la deposició atmosfèrica, etc. No obstant, les transformacions produïdes sota l'acció de microorganismes són enantioselectives i per tant n'alteren la composició enantiomèrica (Muller i Kohler 2004). Els pesticides aplicats en el passat normalment han sofert processos de degradació microbiana de forma enantioselectiva que donen lloc a un enriquiment selectiu d'un dels enantiòmers i consegüentment a una acumulació de residus no racèmics.

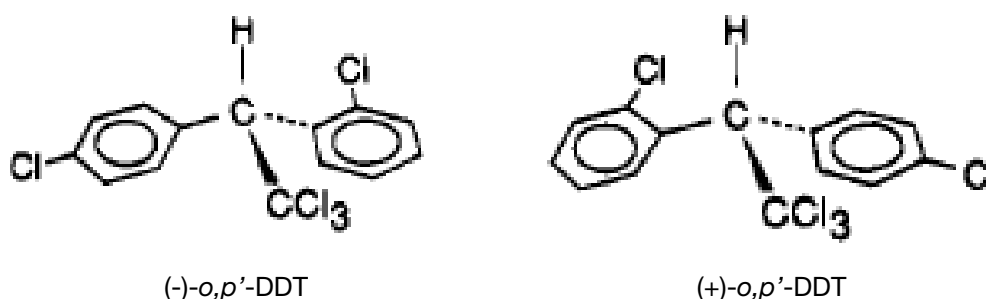


Figura 5.3. Estructura dels enantiòmers de l'*o,p'*-DDT

Els avanços recents en el camp de la determinació analítica en la composició enantiomèrica mitjançant columnes cromatogràfiques amb fase quiral han obert una línia d'investigació sobre l'ús dels compostos quirals com a indicadors de l'origen de la contaminació (Bidleman i Falconer 1999). La Figura 5.4 correspon a un cromatograma on s'observa la separació dels dos enantiòmers d'*o,p'*-DDT obtingut mitjançant una columna quiral. La detecció d'una mescla racèmica d'*o,p'*-DDT indicaria una aplicació recent d'aquest plaguicida en el medi, mentre que la major concentració d'un dels dos enantiòmers indicaria la presència de residus de DDT degradats, o sigui, fruit d'aplicacions d'aquest plaguicida en el passat. Aquest indicador s'ha aplicat en diversos estudis d'intercanvi sòl-aire de pesticides quirals (toxafè,

clordà, DDT, α -HCH, etc.) en sòls agrícoles (Leone et al. 2001; Kurt-Karakus et al. 2006) i no agrícoles (Kurt-Karakus et al. 2005).

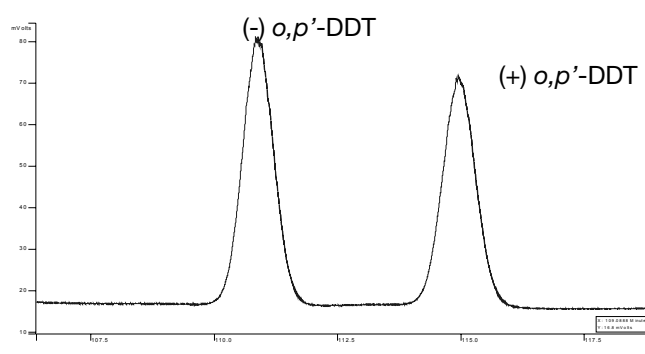


Figura 5.4 Separació cromatogràfica dels enantiòmers de l' *o,p'*-DDT en una columna quiral

Existeixen diferents índexs per indicar la composició enantiomèrica d'una molècula quiral, tal i com s'indiquen a la Taula 5.1.

Taula 5.1. Índexs per expressar la composició enantiomèrica d'una molècula quiral

Índex	Definició	Valors	Mescla racèmica
Ràtio enantiomèric (ER)	$ER = A_+ / A_-$	$0 < ER < \infty$	ER = 1
Fracció enantiomèrica (EF)	$EF = A_+ / (A_+ + A_-)$	$0 < EF < 1$	EF = 0.5
Excés enantiomèric (ee)	$ee = (A_+ - A_-) / (A_+ + A_-) * 100$	$0 < ee < 100\%$	ee = 0

A_+ i A_- és l'àrea del pic cromatogràfic de l'enantiòmer (+) i (-) respectivament

Els resultats referents a la composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT d'aquest capítol s'expressaran mitjançant l'índex EF, ja que aquest índex permet avaluar d'una forma directa la magnitud de l'enriquiment enantiomèric i es pot incorporar fàcilment als models de balanç de massa (Harner et al. 2000). En principi, la composició enantiomèrica ens dona una informació similar a la que ens dona la relació *DDT/DDE* (apartat 5.1.2). De totes maneres la composició enantiomèrica té certes avantatges respecte la relació *DDT/DDE*, per exemple, a l'hora de conèixer l'antiguitat d'aplicació del DDT mitjançant mostres d'aire. En aquest cas es prefereix conèixer la composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT en lloc de la relació *DDT/DDE*, perquè els enantiòmers de l'*o,p'*-DDT tenen una pressió de vapor idèntica (tenen la mateixa volatilitat) al contrari del *p,p'*-DDT i el *p,p'*-DDE (Bidleman i Falconer 1999).

5.1.4 RECURS BIBLIOGRÀFIC

S'ha realitzat un recull bibliogràfic de treballs realitzats en sòls on s'analitzen els isòmers de DDT i la composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT (Taula 5.2). Aquesta compilació serà de gran utilitat en la discussió dels nivells observats en el present estudi.

Taula 5.2. Concentracions de DDTs en sòls (ng·g⁻¹ pes sec, entre parèntesis la mitjana aritmètica) i EF de l'*o,p'*-DDT publicats a la literatura científica

ÀREA	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	Relació DDT/DDE	Relació <i>o,p'</i> -DDT/ <i>p,p'</i> -DDT	EF <i>o,p'</i> -DDT	REFERÈNCIA
Àrees remotes:								
Nivells globals de fons en sòls							0.39 – 0.60	(Kurt-Karakus et al. 2005)
Sòls forestals, New Hampshire, Estats Units	0.7 – 83	0.4 – 48.3		1.3 – 192	0.41 – 6.9			(Smith et al. 1993)
Teide, Tenerife, Espanya	(3.4)			(2.0)				(Ribes et al. 2002)
Pirineus, Catalunya, Espanya	1.7 – 3.4*							(Grimalt et al. 2004)
Muntanyes Tatra, Eslovàquia	4.5 – 13*							(Grimalt et al. 2004)
Tibet, Xina	<nd – 2.83	<nd – 0.36	<nd – 0.34	<nd – 0.52	0 – 1.04	0 – 1.31		(Fu et al. 2001)
Àrees rurals:								
Arrossars del delta del riu Pearl, Xina	1.64-66.6 (19.4)	0.07 – 163 (23.4)	0.12 – 4.92 (0.91)	0.19-22.4 (2.98)			0.15 – 0.80	(Li et al. 2006)
Camps cultiu del delta del riu Pearl, Xina	0.14 – 231 (21.9)	0.06 – 73.8 (7.22)	<nd – 96.7 (6.34)	0.07 – 305 (20.9)			0.27 – 0.80	(Li et al. 2006)
Embassament de Guanting, Xina	<nd – 44.8	<nd – 7.5	<nd – 5.8	<nd – 39.8				(Zhang et al. 2005)
Embassament de Guanting, Xina	<nd – 52.0 (4.7)	<nd – 34.0 (0.24)	<nd – 12.0 (0.84)	<nd – 33.0 (3.7)	0 – 4.2 (0.81)			(Wang et al. 2007)
Haihe Plain, Xina	0.07 – 2140 (48.7)	<nd – 95.9 (2.1)		0.06 – 661 (12.8)				(Tao et al. 2008)
Àrees forestals i rurals, Hong Kong	(0.52)*				0.05 – 18 (0.81)			(Zhang et al. 2006)
Regió Corn Belt , Estats Units	<nd – 1600 (3.75)	<nd – 461 (1.20)	<nd – 2150 (1.79)	<nd – 7640 (4.67)	0.4 – 6.6		0.43– 0.54	(Aigner et al. 1998)
Fraser Valley, British Columbia, Canadà	60 – 380	3.3 – 444	13 – 769	151 – 2808			0.45 – 0.51	(Falconer et al. 1997)
Fraser Valley, British Columbia, Canadà	(362)	(261)	(945)	(2496)				(Finizio et al. 1998)
British Columbia, Canadà	5 – 7100	<1 – 1400	<1-3200	<1 – 6900	0.6 – 5.8		0.47 – 0.50	(Bidleman et al. 2006)
Alabama, Estats Units	(22.7)	(2.40)	(4.00)	(24.6)	0.39 – 1.5			(Harner et al. 1999)
Alabama, Estats Units							0.41 – 0.55	(Wiberg et al. 2001)
Romania	(226)*							(Covaci et al. 2001)

Conca riu Ebre, Espanya	<nd - 27.8		<nd - 1.7	<nd - 15.6				(Hildebrandt et al. 2008)
Àrees urbanes/industrials:								
Sòls urbans, Brazzaville, Congo	<nd - 76	<nd - 4.7	<nd - 15	<nd - 171	1.8 - 21.5 (4.6)		0.49 - 0.54	(Ngabe et al. 1999)
Sòls rurals i urbans, Toronto, Canadà	0.32 - 4.7	<nd - 1.0	<nd - 1.8	0.71 - 9.8	0.7 - 2.2	0.07 - 0.20	0.46-0.69	(Wong et al. 2009)
Sòls urbans, Polònia				4.3 - 2400 (203)*	1.6			(Falandysz et al. 2001)
Sòls industrials, llac Baikal, Rússia	0.049 - 10	0.022 - 2		0.096 - 16				(Iwata et al. 1995)
Sòls urbans, Yinchuan, Xina	0.14 - 523 (45.2)	0.013 - 23.8 (2.08)	0.07 - 22.9 (2.47)	0.05 - 499 (42.3)	<1	0.3 - 1.3	0.05 - 0.87	(Wang et al. 2009)
Sòls urbans, Romania	(113)*							(Covaci et al. 2001)
Sòls rurals i urbans, Tianjin, Xina	0.05 - 348.6 (18.8)	0.15 - 44.2 (3.4)	0.15 - 21.6 (0.9)	0.15 - 874.3 (27.5)				(Gong et al. 2004)
Sòls urbans, Beijing, Xina	1.98 - 202.8 (58.0)	0.07 - 22.9 (1.65)	0.59 - 349.4 (50.3)	1.33 - 463.9 (52.1)		0.16 - 5.48		(Li et al. 2008)
Camps agrícoles a prop d'emissions industrials (Alemanya)	23.7 - 173*			13.7-87.1				(Manz et al. 2001)

* suma de tots els isòmers de DDT

5.1.5 CONTEXTUALITZACIÓ I OBJECTIUS ESPECÍFICS

Malgrat les restriccions explicades en els apartats anteriors, el DDT i els seus derivats, el DDD i el DDE, són contaminants que es detecten freqüentment en la majoria dels compartiments ambientals tan a nivell regional com global, inclosa la sang o llet materna d'humans (Bates et al. 1994; Carrizo et al. 2006). S'han realitzat estudis en diferents zones de l'Estat Espanyol en els que s'han detectat quantitats importants de DDT i derivats en sòls, aigües, aire, vegetació i organismes. Tal és el cas de la zona agrícola de l'entorn de la ria de Huelva (Abad et al. 2005^a; Gómara et al. 2008), la conca del riu Ebre (Gómez-Gutiérrez et al. 2006; Lacorte et al. 2006; de la Cal et al. 2008; Hildebrandt et al. 2008) o bé en zones remotes d'alta muntanya a les Illes Canàries i els Pirineus (Ribes et al. 2002; Grimalt et al. 2004). En aquests estudis destaquen no només els nivells d'aquests compostos, que en alguns casos són importants, sinó la relació del *p,p'*-DDT respecte els seus productes de degradació, especialment el *p,p'*-DDE. Al marge de les consideracions legals, aquests antecedents justifiquen la necessitat d'investigar amb profunditat l'origen d'aquesta contaminació actual.

Existeixen diferents hipòtesis que explicarien aquests resultats anòmals: i) contaminació per l'aplicació història de DDT; ii) residu de la síntesi i aplicació del dicofol (2,2,2-tricloro-1,1-bis(4-clorofenil)etanol), acaricida d'ús actual i permès a Espanya. Aquí cal destacar que Espanya és un dels països productors de dicofol a nivell mundial i que aquesta producció s'ha realitzat en la planta química que l'empresa Montecinca té a Monzón (Huesca). Fins ara, la contribució del dicofol en la contaminació per DDT a Espanya és incerta, encara que en altres països s'ha observat que aquesta pot ser significativa (Qiu et al. 2005). La contaminació per dicofol es caracteritza per contenir quantitats d'*o,p'*-DDT equivalents o superiors als continguts de l'isòmer *p,p'*-DDT ($o,p'-DDT / p,p'-DDT > 1$), en canvi en les mescles tècniques de DDT la raó *o,p'*-/*p,p'*- acostuma a ser inferior a 0,3 (WHO/IPCS 1979; Venkatesan et al. 1996); iii) transport atmosfèric a llarga distància des de zones on el seu ús està permès; iv) aplicacions furtives de DDT en l'actualitat, al marge dels residus de DDT aplicats amb anterioritat a l'any de la seva prohibició.

El principal objectiu que es vol assolir en aquest capítol és la identificació de l'origen dels nivells de DDT en sòls de la conca del riu Ebre, amb especial èmfasi en l'avaluació de la relació de concentracions de DDT i DDE com a indicadora d'un ús recent d'aquest plaguicida. L'estudi se centra bàsicament en l'anàlisi de sòls de diferents punts de la conca del riu Ebre amb diferent grau de contaminació, des de Sástago fins a la desembocadura (Sástago, Flix, Delta de l'Ebre, entorn de Monzón, etc.). Aquesta identificació es portarà a terme mitjançant les següents determinacions:

^a CONSEJERÍA DE MEDIO AMBIENTE. JUNTA DE ANDALUCÍA.
<<http://www.juntadeandalucia.es/servicios/publicaciones/detalle/45405.html>>

- Anàlisis dels isòmers de DDT i els seus productes de degradació en mostres de sòls de la conca del riu Ebre. Aquesta determinació es realitzarà després d'escollir la millor metodologia analítica mitjançant la comparació entre diferents tècniques (injecció *on-column*, injecció *split/splitless* i quantificació per dilució isotòpica) per tal d'aconseguir la degradació mínima de DDT en l'anàlisi cromatogràfica.
- Anàlisis dels enantiòmers de l'*o,p'*-DDT en les mateixes mostres de sòls mitjançant cromatografia de gasos amb una columna quiral i la seva relació amb l'índex *DDT/DDE+DDD* per tal de discriminar entre usos recents/antics de l'insecticida. És d'esperar que una fracció enantiomèrica significativament diferent a una mescla racèmica tingui valors baixos de l'índex *DDT/DDE+DDD*. La determinació dels enantiòmers de l'*o,p'*-DDT es realitzarà mitjançant cromatografia de gasos multidimensional.
- Anàlisis de la composició dels isòmers de DDT en les formulacions comercials de dicofol amb l'objectiu d'avaluar la seva contribució a la contaminació total per DDT de les mostres de sòls, mitjançant la relació *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT.

Els resultats científics que es presenten en aquest capítol s'emmarquen dins el projecte d'investigació "*Estudio del origen de los niveles ambientales elevados de DDT en España*" (2006 – 2008) finançat pel Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) mitjançant la convocatòria de "Proyectos Intramurales de Frontera", realitzat en col.laboració amb el Instituto de Química Orgànica General de Madrid (IQOG-CSIC) i la Estación Experimental del Zaidín de Granada (EEZ). La determinació enantiomèrica de l'*o,p'*- DDT es realitza en el centre IQOG-CSIC, on hi ha disponible la tècnica de cromatografia de gasos multidimensional utilitzada.

Fins al moment de la presentació d'aquesta memòria, dels resultats generats en aquest capítol n'ha sorgit una contribució a una revista científica internacional (Muñoz-Arnanz et al. 2009):

Juan Muñoz-Arnanz, Carme Bosch, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt, Begoña Jiménez. "Optimization of a heart-cutting multidimensional gas chromatography based method for the assessment of enantiomeric fractions of *o,p'*-DDT in environmental samples". *Journal of Chromatography A*. (*in press*). doi: 10.1016/j.chroma.2009.06.061

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.2.1 DISSENY DEL MOSTREIG

L'àrea d'estudi comprèn la conca del riu Ebre des de Sástago (província de Saragossa, Aragó) fins la seva desembocadura amb cinc zones específiques: Sástago, aigües amunt dels principals focus potencials de contaminació amb DDT; zona de Monzón (província de Huesca, Aragó), a la conca del riu Cinca, afluent del riu Ebre, on s'ubica l'única empresa que produeix dicofol a Espanya (*Montecinca, S.A.*, vegeu apartat 1.3.4); a la conca del riu Segre aigües amunt de la seva confluència amb el riu Cinca; la zona de Flix, també relacionada amb una contaminació important per compostos organoclorats; alguns punts aigües avall de Flix i finalment la zona del Delta de l'Ebre, amb una activitat agrícola important.

El total de mostres de sòls estudiades en aquest capítol provenen de quatre campanyes de mostreig diferents. Es realitza una campanya pel mostreig de 16 mostres de sòls que corresponen a sòls sota la influència del riu Ebre a l'altura de Sástago, del riu Cinca aigües avall de Monzón, també del riu Segre i de sòls de la zona de Monzón (Taula 5.3 i Figura 5.6). Aquesta campanya es realitza durant el mes de maig del 2007 (mostres per l'estudi de DDTs I). A més a més s'han utilitzat mostres de sòls agrícoles i urbans de la mateixa conca del riu Ebre i de zones remotes (Pirineus) que pertanyen a altres estudis i campanyes de mostreig anteriors. La localització i les característiques d'aquestes mostres es detallen a la Taula 5.4 i Figura 5.7 (mostres per l'estudi de DDTs II). Es mostregen els 10 cm de sòl superficial mitjançant un perforador metàl·lic (Figura 5.5). La mostra de sòl es guarda en un pot de vidre i un cop al laboratori es congela a -20°C fins a l'hora de l'anàlisi.



Figura 5.5. Perforador metàl·lic utilitzat en el mostreig de sòls

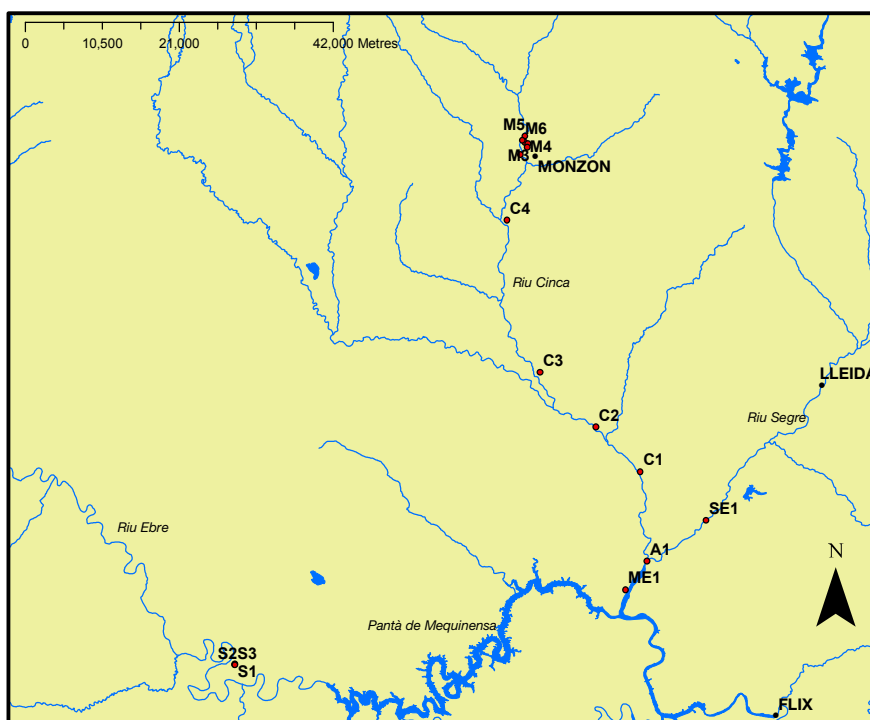


Figura 5.6. Punts de mostreig de sòls per a l'estudi dels DDTs (I)

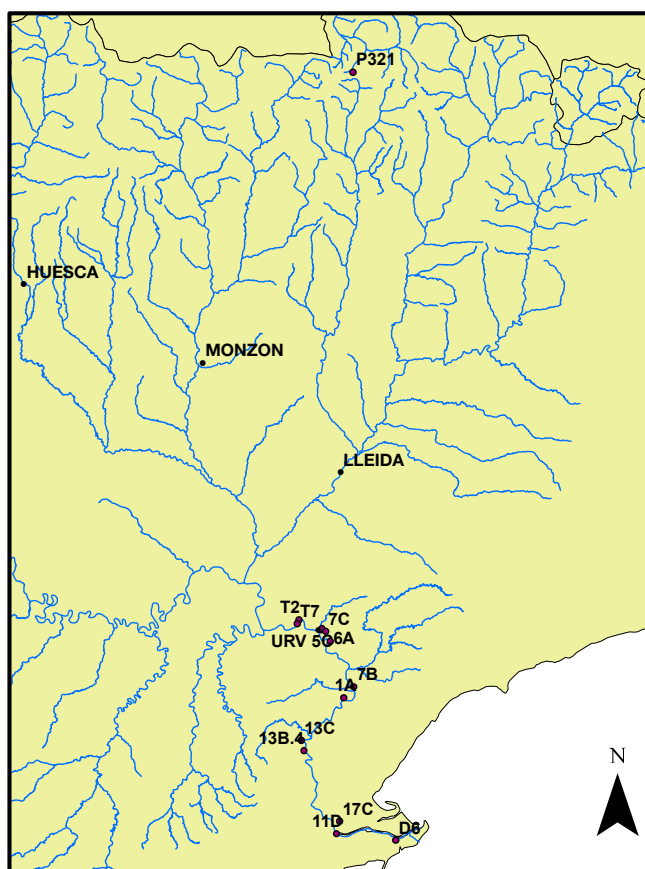


Figura 5.7. Punts de mostreig de sòls per a l'estudi dels DDTs (II)

Taula 5.3. Punts de mostreig per a l'estudi de la contaminació per DDTs en sòls de la conca del riu Ebre (n = 16) (I)

Codi mostra	Municipi	Latitud	Longitud	Observacions
S1	Sástago	41° 19' 14.9'' N	0° 20' 26.2'' W	Sòl influenciat per l'aigua del riu Ebre
S2	Sástago	41° 19' 11'' N	0° 20' 24.9'' W	Idem anterior
S3	Sástago	41° 19' 10.6'' N	0° 20' 25'' W	Idem anterior
ME 1	Mequinensa	41° 22' 58'' N	0° 18' 30.1'' E	Sòl influenciat per l'aigua del riu Segre just abans que aquest desembocchi a l'Ebre a l'embassament de Mequinensa
A1	Massalcoreig	41° 25' 39.1'' N	0° 21' 0.1'' E	Zona de l'Aiguabarreig, on s'ajunta el Segre amb el riu Cinca
SE 1	Seròs	41° 27' 14.2'' N	0° 25' 19.8'' E	Sòl influenciat per l'aigua del riu Segre
C1	Fraga	41° 32' 21.4'' N	0° 20' 13.3'' E	Sòl influenciat per l'aigua del riu Cinca
C2	Zaidín	41° 35' 40.7'' N	0° 16' 13.4'' E	Idem anterior
C3	Osso de Cinca	41° 39' 31.6'' N	0° 10' 49.9'' E	Idem anterior
C4	Alfántega	41° 49' 28.1'' N	0° 8' 38'' E	Terreny semi-inundat al costat del riu Cinca Molt anòxic, color negrós
M1	Monzón	41° 55' 7.1'' N	0° 10' 31.6'' E	Sòl inundat al costat del riu Cinca dins la població de Monzón
M2	Monzón	41° 55' 36.5'' N	0° 10' 38.6'' E	Sòl situat dins el recinte del polígon industrial de Monzón No té influència del riu Cinca
M3	Monzón	41° 55' 33.5'' N	0° 10' 51.2'' E	Idem anterior
M4	Monzón	41° 55' 10.7'' N	0° 10' 55'' E	Idem anterior
M5	Monzón	41° 56' 4.3'' N	0° 10' 0.6'' E	Aigües amunt empresa Montecinca Sòl proper al riu Cinca
M6	Monzón	41° 55' 40.1'' N	0° 10' 23.5'' E	Sòl situat just al costat de l'efluent d'aigües residuals de l'empresa Montecinca

Taula 5.4. Punts de mostreig per a l'estudi de la contaminació per DDTs en sòls de la conca del riu Ebre (n = 15) (II)

Codi mostra	Situació	Latitud	Longitud	Observacions
P321	Pirineus	42° 39' N	0° 36' E	Sòl d'alta muntanya, a 2000 m d'altitud
P3.1	Pirineus	42° 39' N	0° 36' E	Idem anterior
URV 5A	Flix	41° 13' 45.2" N	0° 32' 38.7" E	Sòl urbà del poble de Flix
URV 5C	Flix	41° 13' 54.6" N	0° 32' 53.9" E	Idem anterior
T2	Riba-roja d'Ebre	41° 15' 11.1" N	0° 28' 8.7" E	Sòl agrícola (veure Capítol 3)
T7	Riba-roja d'Ebre	41° 15' 20.5" N	0° 28' 54.9" E	idem anterior
7C	Flix	41° 13' 51.5" N	0° 34' 34.5" E	idem anterior
6A	Ascó	41° 12' 0.95" N	0° 34' 37.3" E	idem anterior
7B	Móra d'Ebre	41° 5' 11.8" N	0° 39' 34.0" E	idem anterior
1A	Benissanet	41° 3' 26.3" N	0° 37' 38.0" E	idem anterior
13C	Xerta	40° 56' 48.8" N	0° 29' 18.3" E	idem anterior
13B.4	Tivenys	40° 55' 16.0" N	0° 29' 56.4" E	idem anterior
17C	L'Aldea	40° 44' 37.9" N	0° 37' 28.6" E	idem anterior
11D	Amposta	40° 42' 41.4" N	0° 36' 55.6" E	idem anterior
D6	Sant Jaume d'Enveja	40° 41' 16.3" N	0° 47' 6.1" E	idem anterior

5.2.2 DETERMINACIÓ DELS ISÒMERS DE DDT EN SÒLS

Els isòmers de DDT a determinar són el *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE i *o,p'*-DDE. L'anàlisi experimental dels sòls es realitza d'acord amb un mètode optimitzat per Kurt-Karakus i col·laboradors (Kurt-Karakus et al. 2006). Respecte l'anàlisi instrumental d'aquests compostos, s'ha realitzat un estudi comparatiu entre diferents tècniques cromatogràfiques amb la finalitat d'evitar la degradació tèrmica dels isòmers del DDT a DDE i DDD que té lloc durant l'anàlisi cromatogràfica i que si no es té en consideració pot significar una quantificació errònia de les proporcions dels isòmers. La degradació del DDT durant l'anàlisi cromatogràfica, principalment a causa de l'alta temperatura de l'injector i afavorida per diversos factors com l'increment de residus a l'injector durant la seqüència cromatogràfica és coneguda pel treball realitzat per Foreman i Gates 1997.

5.2.2.1 MATERIALS I REACTIUS

Els dissolvents utilitzats, n-hexà, isooctà, diclorometà (DCM) i acetona són de la categoria per a l'anàlisi de traces de Merck (Darmstadt, Alemanya). L'àcid clorhídric 25%, el sulfat sòdic, l'alúmina neutra 90 (70-330 mesh) i la pols fina de coure (< 63 µm) són també de Merck. La llana de vidre i el Carburundum són de Panreac (Barcelona, Catalunya, Espanya). Els cartutxos de cel·lulosa (22 d.i.^a x 80 mm) són de Whatman Ltd (Anaheim, CA). El sulfat de sodi i l'alúmina es netegen mitjançant una extracció en Soxhlet amb n-hexà:DCM (4:1,v/v) durant 24 hores i s'activen a 400°C durant la nit prèvia al seu ús. L'alúmina es desactiva al 5% amb aigua Milli-Q.

Els patrons dels sis isòmers de DDTs (*o,p'* i *p,p'*-DDE/DDD/DDT) són de Dr.Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanya). Com a patrons de recuperació s'utilitza el PCB 200 per les mostres analitzades mitjançant GC-ECD i els patrons deuterats *p,p'*-DDE-*d*₈ i *p,p'*-DDD-*d*₈ i el marcat isotòpicament *p,p'*-DDT-¹³C₁₂ en les mostres analitzades per GC-MS/NICI. Com a patró d'injecció s'utilitza el PCB 142. Tots aquests patrons també són de Dr.Ehrenstorfer excepte el *p,p'*-DDD-*d*₈ que és de Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA USA).

5.2.2.2 HUMITAT I CONTINGUT EN CARBONI ORGÀNIC TOTAL (TOC)

L'humitat i el contingut en carboni orgànic total (TOC) es calcula mitjançant el procediment ja explicat a l'apartat 3.2.3.2 d'aquesta memòria.

5.2.2.3 EXTRACCIÓ I PURIFICACIÓ

S'extreuen aproximadament entre 2 i 12 g en pes fresc de sòl. Prèviament es treuen amb unes pinces les pedres i restes de vegetació, i es mesclen amb aproximadament 5 g de sulfat de sodi anhidre en un morter, per tal d'extreure l'aigua, fins que s'obté una pols fina. La mostra, col·locada en cartutxos de cel·lulosa, s'extreu amb 100 mL de diclorometà (DCM) mitjançant sistema Soxhlet durant 16 hores. Els cartutxos de cel·lulosa s'han netejat prèviament durant 24 hores amb Soxhlet i DCM. Els patrons de recuperació (50 µl de *p,p'*-DDE-*d*₈, *p,p'*-DDD-*d*₈ i *p,p'*-DDT-¹³C₁₂ de 200 pg·µl⁻¹) s'afegeixen en totes les mostres i els blancs experimentals abans de l'extracció. L'extracte obtingut es redueix de volum amb un rotavapor (20°C, 20 Torr) fins a 1 mL. La purificació de la mostra es realitza amb una columna cromatogràfica (d.i. 0.5 cm, longitud 20 cm) reblerta amb 3 g d'alúmina en n-hexà. A dalt de tot de la columna es col·loquen 0.5 g de sulfat sòdic per eliminar traces d'aigua de l'extracte. La columna s'elueix amb 35 mL d'una mescla d'hexà:DCM (5:1 v/v). El volum de l'extracte eluït es redueix fins a 0.5 mL.

^a diàmetre intern (d.i.)

Per tal d'eliminar el sofre que el sòl pugui contenir i que pot donar problemes en l'anàlisi cromatogràfica posterior, es deixa l'extracte reduït a 0.5 mL amb coure activat durant tota una nit. Prèviament el coure s'haurà activat amb àcid clorhídric al 25%, neutralitzat amb aigua Milli-Q i rentat amb acetona.

Amb la finalitat d'eliminar el coure de l'extracte com també possibles traces d'àcid que hagin pogut quedar després de la purificació de la mostra, es filtra aquest a través d'una pipeta Pasteur amb sulfat sòdic (aproximadament 1 g). L'extracte filtrat es recull en un tub d'assaig i s'evapora gairebé a sequedat sota una corrent de nitrogen. Abans d'assecar-se del tot es traspassa a vials cromatogràfics, que es concentren fins a sequedat. Finalment la mostra es redissol amb 100 µl d'isooctà.

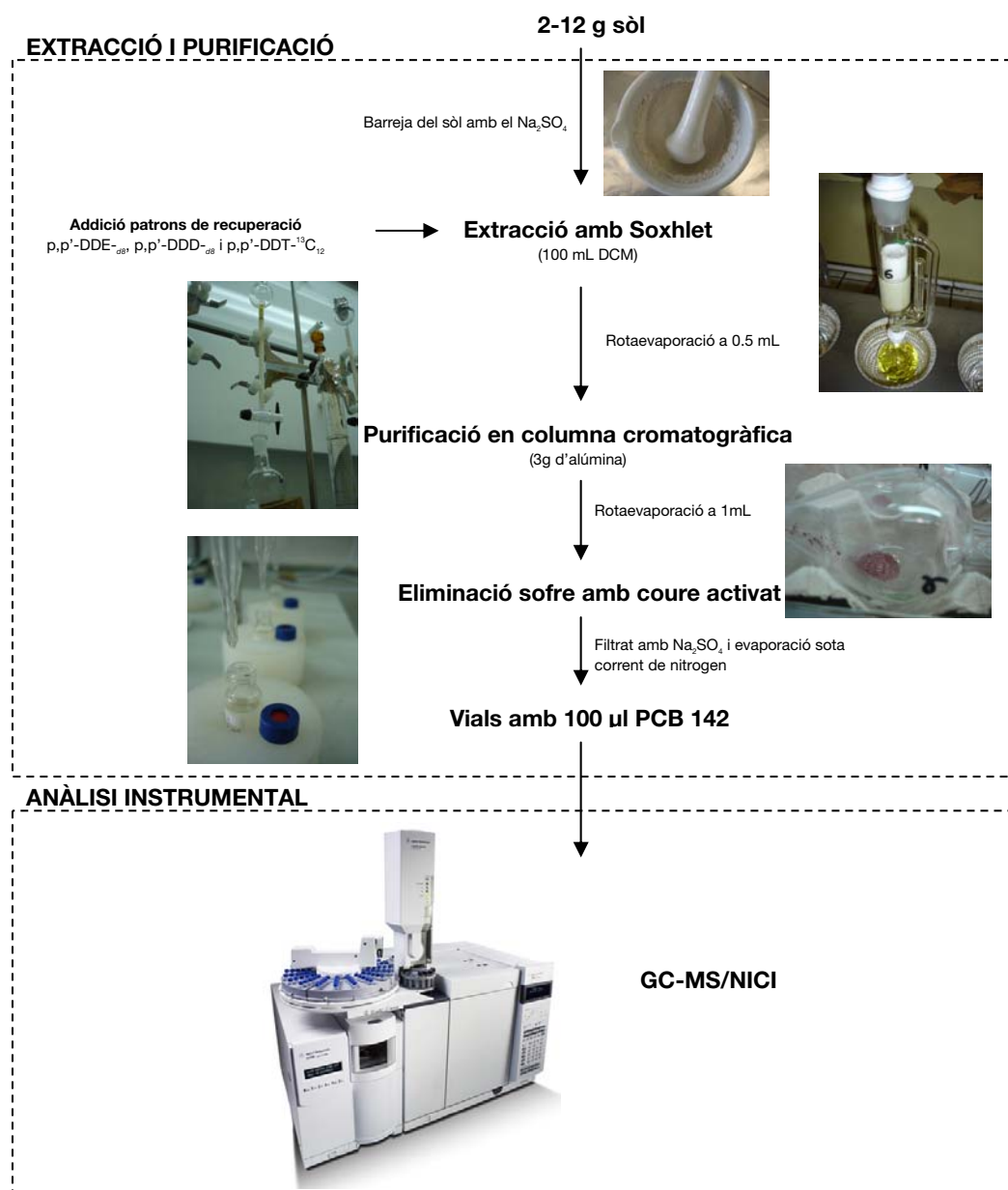


Figura 5.8. Diagrama de l'anàlisi de DDTs en sòls

5.2.2.4 ANÀLISI INSTRUMENTAL

Just abans de dur a terme l'anàlisi cromatogràfica s'afegeix el patró d'injecció (100 µl de PCB 142) per tal de corregir la variabilitat de l'instrument. L'anàlisi cromatogràfica dels isòmers de DDTs es porta a terme mitjançant cromatografia de gasos acoplada a un detector de masses en mode de ionització química negativa (MS/NICI). L'equip utilitzat és de la marca Agilent model 7890A GC i 5975C GC/MSD (Agilent, Palo Alto, USA). L'heli s'utilitza com a gas portador a un flux de 0.9 mL·min⁻¹ i l'amoníac com a gas reactiu a una pressió de 1.4 x 10⁻⁴ Torr. S'utilitza una columna capil·lar de sílice fosa, amb fase estacionària DB-5 (5% fenil - 95% metilsiloxà) de 60 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb paret recoberta per fase estacionària de 0.25 µm de gruix (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Les condicions de treball són: injecció automàtica (2 µl), mode *on-column* i temperatures de la font de ionització, de la línia de transferència i del quadrupol de 176, 290 i 150°C, respectivament. El programa de temperatura del forn comença a 60°C durant 1 minut, després s'aplica un gradient de 12°C·min⁻¹ fins a 130°C, i després fins a 310°C a 7°C·min⁻¹ on es manté durant 15 minuts. El temps d'anàlisi cromatogràfica consumeix 47.5 minuts. El *dwell time* és de 100 ms·canal⁻¹. Els compostos es determinen mitjançant el mode selectiu de ions (SIM) i mode d'escombrat (SCAN) de forma simultània. La quantificació i la confirmació de cada compost analitzat s'ha realitzat mitjançant els ions que es presenten a la Taula 5.5. Per tal d'identificar aquests ions s'analitzen patrons dels compostos en mode *full scan*, els espectres de masses obtinguts es mostren a la Figura 5.10. La Figura 5.9 es mostra el perfil cromatogràfic d'una mescla de tots els isòmers de DDT.

S'utilitzen com a patrons de recuperació els compostos deuterats i marcats isotòpicament dels isòmers de DDT perquè s'assumeix que aquests patiran els mateixos processos de degradació que els compostos parentals. A més a més, l'ús d'aquests compostos permet l'estudi de la degradació del DDT en totes les mostres de la seqüència cromatogràfica mitjançant la identificació i quantificació del *p,p'*-DDE-¹³C₁₂ i el *p,p'*-DDD-¹³C₁₂ que provenen de la degradació del *p,p'*-DDT-¹³C₁₂, patró de recuperació que s'haurà afegit prèviament a cada mostra. La quantificació del *p,p'*-DDE-¹³C₁₂ i el *p,p'*-DDD-¹³C₁₂, realitzada mitjançant les corbes de calibració del *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD respectivament, ens serveix per fer una correcció posterior de les concentracions obtingudes de DDEs i DDDs.

La quantificació dels compostos d'interès es realitza per dilució isotòpica mitjançant dues corbes de calibració, una primera solament amb els isòmers del DDE i DDD i una segona només amb els isòmers del DDT.

Taula 5.5. Ions de quantificació i confirmació utilitzats en la determinació dels isòmers de DDT mitjançant GC-MS/NICI

Compost	Ió de quantificació	Ió de confirmació
<i>o,p'</i> -DDE	246	248
<i>p,p'</i> -DDE	283	281
<i>p,p'</i> -DDE- <i>d</i> ₈	291	289
<i>p,p'</i> -DDE- ¹³ C ₁₂	295	259/329
<i>o,p'</i> -DDD	246	248
<i>p,p'</i> -DDD	250	248
<i>p,p'</i> -DDD- <i>d</i> ₈	258	256
<i>p,p'</i> -DDD- ¹³ C ₁₂	262	260
<i>o,p'</i> -DDT	246	248
<i>p,p'</i> -DDT	281	283
<i>p,p'</i> -DDT- ¹³ C ₁₂	293	295

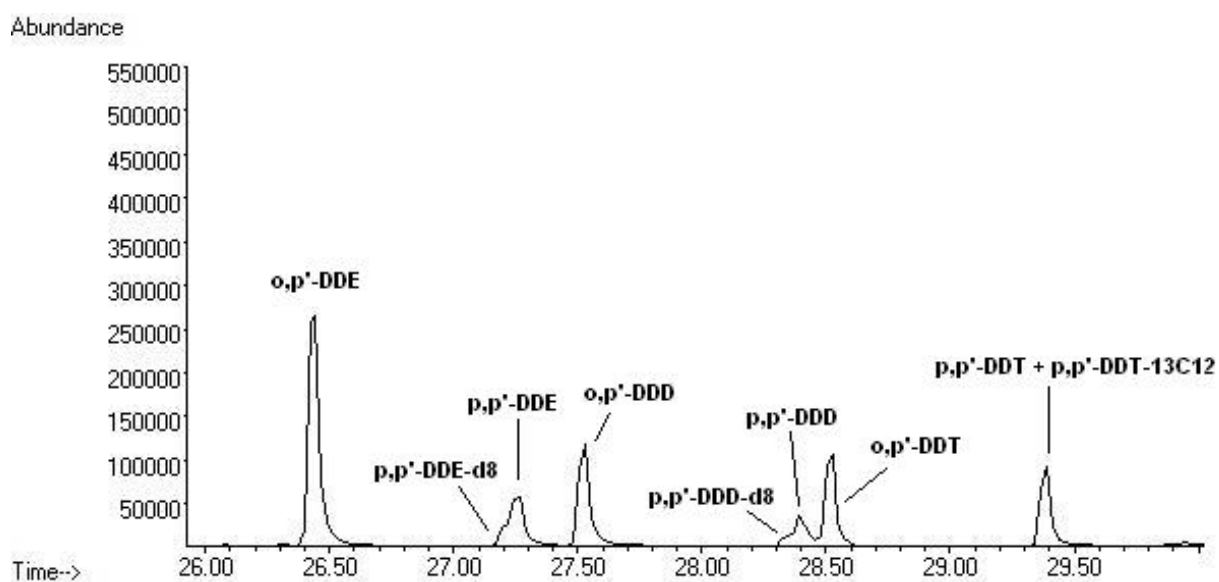
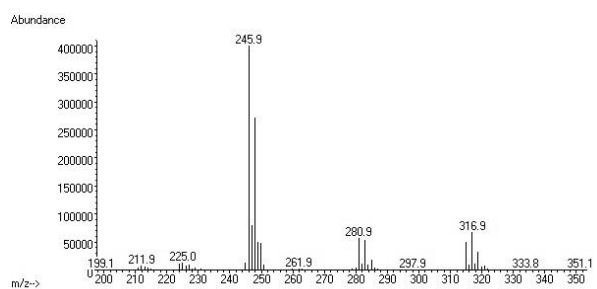
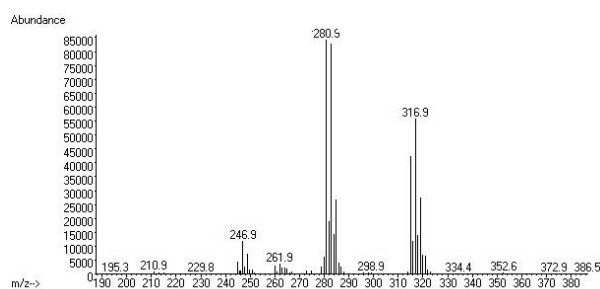


Figura 5.9. Cromatograma d'una mescla d'isòmers de DDT obtingut per GC-MS/NICI (mode SCAN)

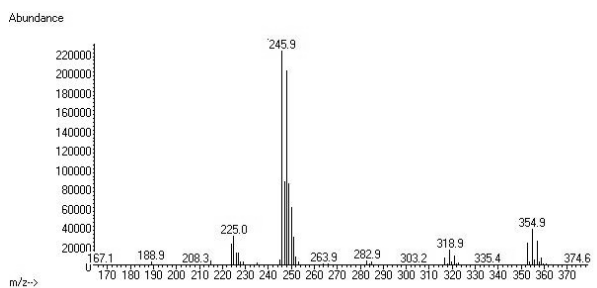
o,p'-DDE:



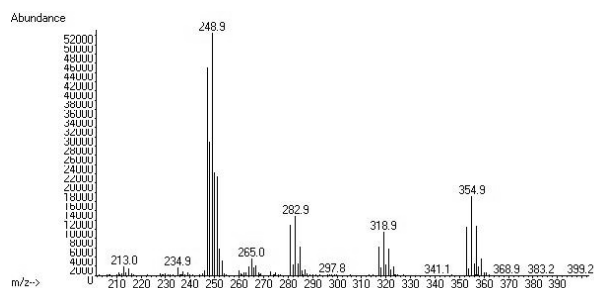
p,p'-DDE:



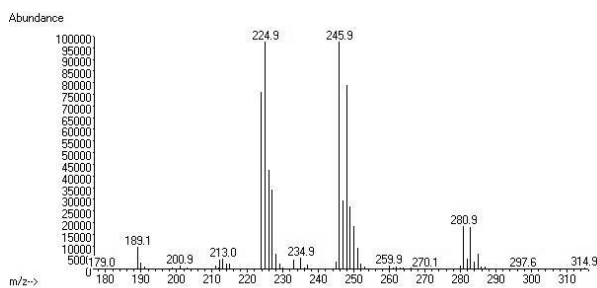
o,p'-DDD:



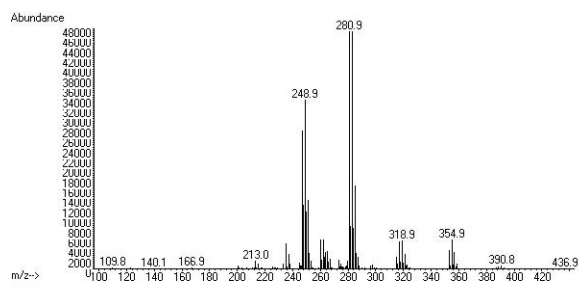
p,p'-DDD:



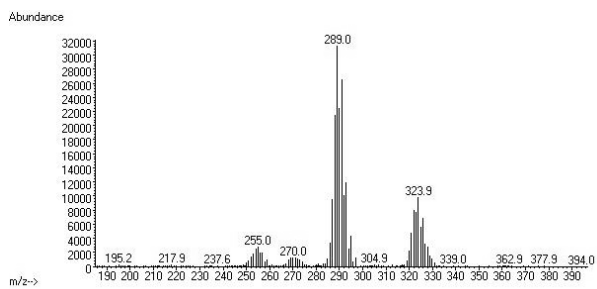
o,p'-DDT:



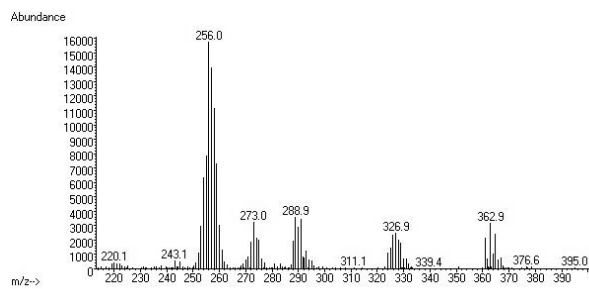
p,p'-DDT:



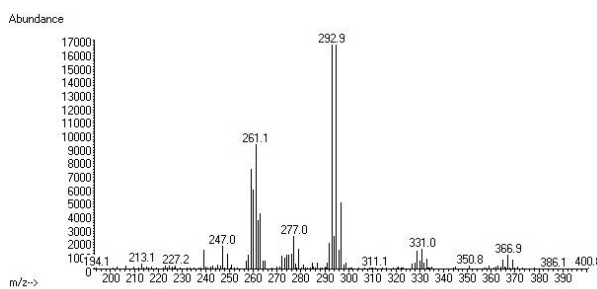
p,p'-DDE-*d*₈:



p,p'-DDD-*d*₈:



p,p'-DDT-¹³C₁₂:



p,p'-DDD-¹³C₁₂:

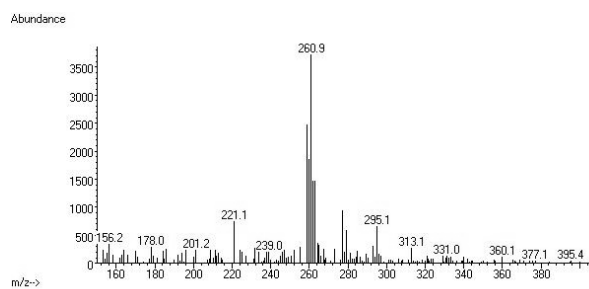


Figura 5.10. Espectres de masses (MS/NICI) dels isòmers de DDTs parentals, deuterats i marcats isotòpicament

5.2.2.5 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA

S'ha realitzat un blanc analític cada 6 mostres de sòl analitzades. La quantificació d'aquests blancs s'utilitza pel càlcul dels límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels compostos analitzats. En la quantificació dels blancs analítics per GC-MS/NICI no es detecta senyal d'algun dels compostos i per aquest motiu s'han calculat els LODs i LOQs a partir de la mitjana de l'alçada de la resposta del soroll a prop dels pics dels analits d'algunes mostres diluïdes. A la Taula 5.6 es mostren els valors de LODs i LOQs per a cada compost analitzat en mostres de sòls expressat en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec.

Taula 5.6. Límits de quantificació (LOQ) i detecció (LOD) dels isòmers de DDT quantificats en GC-MS/NICI en mostres de sòl ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Compost	LOD ¹	LOQ ²
<i>o,p'</i> -DDE	0.002	0.003
<i>p,p'</i> -DDE	0.045	0.067
<i>o,p'</i> -DDD	0.001	0.002
<i>p,p'</i> -DDD	0.092	0.138
<i>o,p'</i> -DDT	0.004	0.005
<i>p,p'</i> -DDT	0.009	0.014

¹ calculat com $\text{LOD} = y_M + 3s_M$

² calculat com $\text{LOQ} = y_M + 5s_M$, on y_M és la mitjana i s_M la desviació estàndard de la quantificació de l'alçada del soroll a prop dels pics dels analits en mostres diluïdes

L'addició de patrons de recuperació en començar el procediment analític permet avaluar les pèrdues de l'analit durant el tractament de la mostra com també la possible degradació durant l'anàlisi instrumental i la posterior correcció de les dades analítiques. Els compostos triats com a patrons de recuperació, els deuterats *p,p'*-DDE- d_8 i *p,p'*-DDD- d_8 i el marcat isotòpicament *p,p'*-DDT- $^{13}\text{C}_{12}$, compleixen una sèrie de requisits, com ara no trobar-se en el medi ambient i tenir unes característiques físiques i químiques idèntiques als compostos d'interès. La quantificació de cada isòmer de DDT s'ha realitzat per dilució isotòpica amb el corresponent isòmer deuterat, per exemple, l'*o,p'*-DDE i *p,p'*-DDE s'han calculat per dilució isotòpica amb el *p,p'*-DDE- d_8 .

En estudis anteriors s'ha observat que si no es controla la degradació de l'*o,p'*- i el *p,p'*-DDT a DDE i DDD durant l'anàlisi cromatogràfica es poden fer errors considerables en la quantificació d'aquests compostos, tot començant per tenir una recta de calibració errònia. En el present estudi, per tal de tenir una recta de calibració correcta, s'han emprat dues rectes de calibració: la primera només amb els isòmers de DDE i DDD (així s'assegura que no hi hagi part del DDE i el DDD que provingui de la degradació del DDT) i una segona només amb els isòmers de DDT. A més a més, l'ús del *p,p'*-DDT- $^{13}\text{C}_{12}$ com a patró de recuperació ha permès el control de la degradació del DDT en totes les mostres de la

seqüència cromatogràfica mitjançant la identificació i quantificació del p,p' -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$ i el p,p' -DDD- $^{13}\text{C}_{12}$. Aquesta degradació es calcula de la següent manera (Foreman i Gates 1997):

$$\% \text{deg DDT} = \frac{\text{\grave{a}reap, } p' \text{-DDE-}^{13}\text{C}_{12} + \text{\grave{a}reap, } p' \text{-DDD-}^{13}\text{C}_{12}}{\text{\grave{a}reap, } p' \text{-DDT-}^{13}\text{C}_{12} + \text{\grave{a}reap, } p' \text{-DDD-}^{13}\text{C}_{12} + \text{\grave{a}reap, } p' \text{-DDE-}^{13}\text{C}_{12}}$$

En l'anàlisi de les mostres del present estudi aquesta degradació ha estat del $3.9 \pm 6.3 \%$. Els resultats finals s'expressen en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pes sec després de corregir el pes fresc extret pel contingut d'humitat de cada mostra obtingut com s'explica a l'apartat 5.2.2.2.

5.2.3 DETERMINACIÓ DELS ISÒMERS DE DDT EN FORMULACIONS COMERCIALS DE DICOFOL

El producte comercial del dicofol (Kelthane[®], Acarin[®], etc.) és un acaricida utilitzat pel control de plagues en cultius de cotó, arbres fruiters i hortalisses. El dicofol se sintetitza a partir de la hidroxilació del DDT tècnic (Figura 5.11). El producte final està format per una mescla de 80% de p,p' -dicofol, 20% d' o,p' -dicofol i traces de DDTs.

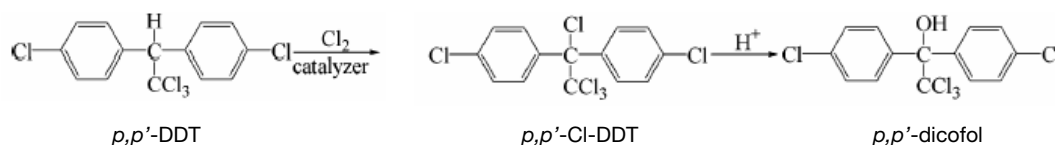


Figura 5.11. Síntesi del dicofol a partir de DDT

L'anàlisi instrumental de les formulacions comercials de dicofol es realitza a partir d'una dilució 10^4 amb hexà del producte original. Es porten a sequedat 100 μl d'aquesta dilució i el vial es reconstitueix amb 100 μl de PCB 142 que s'utilitza com a patró d'injecció.

L'anàlisi instrumental es porta a terme mitjançant GC-ECD. En aquesta anàlisi s'ha de tenir en compte que el dicofol és un producte termolàbil, de la mateixa manera que ho és el p,p' -DDT (Qiu et al. 2005). A més a més, en el producte comercial també hi pot haver una quantitat important de p,p' -Cl-DDT, producte intermediari de la seva síntesi (Figura 5.11). Aquest també és termolàbil i durant l'anàlisi amb GC es pot convertir a p,p' -DDE.

Per tal d'evitar la degradació d'aquests compostos termolàbils s'ha utilitzat un equip GC-ECD amb injecció *on-column*. S'ha controlat la degradació al llarg de tota l'anàlisi cromatogràfica. Al principi hi havia una degradació del p,p' -DDT de l'1.2%, a la meitat de la

seqüència del 1.4% i al final ha arribat a 2.8% (degradació calculada com s'explica a l'apartat 5.2.2.4).

S'ha utilitzat un cromatògraf d'Agilent Technologies, model 7890N (Agilent, Palo Alto, CA, USA). S'utilitza l'heli com a gas portador a un cabal de 1.5 mL·min⁻¹ i nitrogen com a gas auxiliar pel detector a un cabal de 60 mL·min⁻¹. S'utilitza una columna capil·lar de sílice fosa, amb fase estacionària DB-5 (5% fenil - 95% metilsiloxà) de 60 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb paret recoberta per fase estacionària de 0.25 µm de gruix (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Les condicions de treball són: injecció automàtica (2 µl), velocitat d'injecció de la mostra de 3 µl·min⁻¹ i temperatura del detector de 320°C. La rampa de temperatura del forn comença a 90°C durant 2 minuts, després una rampa de 15°C·min⁻¹ fins a 130°C, i després fins a 290°C a 4°C·min⁻¹ on es manté durant 20 minuts. El temps d'anàlisi cromatogràfica consumeix 65 minuts. En la Figura 5.12 es mostra el cromatograma resultant de la injecció d'una dilució d'un producte comercial de dicofol analitzat mitjançant les condicions descrites.

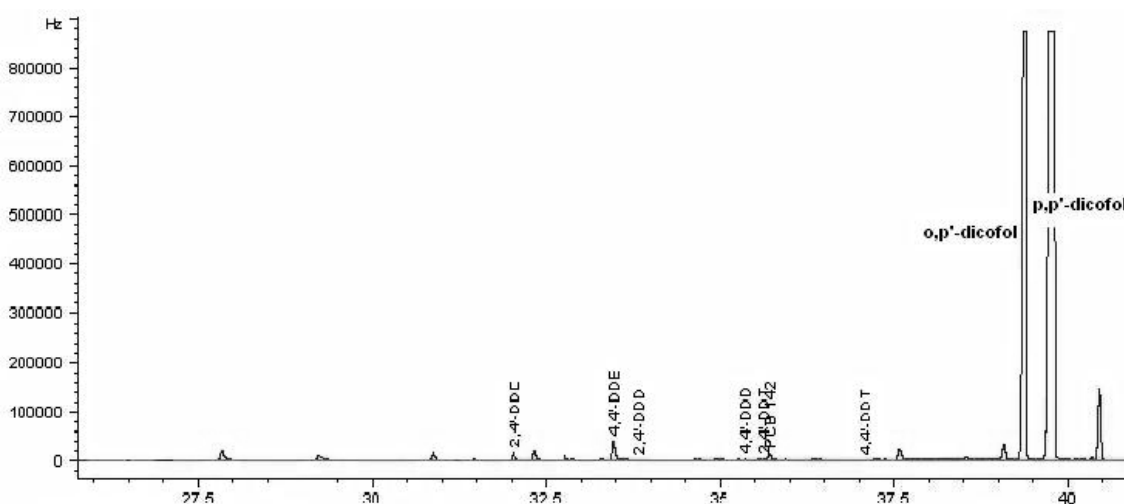


Figura 5.12. Cromatograma obtingut per GC-ECD d'una dilució d'un producte comercial de dicofol

5.2.4 DETERMINACIÓ ENANTIOMÈRICA DE L'O,P'-DDT EN SÒLS

Des del punt de vista analític, per calcular la fracció enantiomèrica tal i com s'explica a l'apartat 5.1.3 és necessària una determinació de les àrees cromatogràfiques molt precisa sense cap tipus d'interferència. La determinació d'enantiòmers mitjançant cromatografia de gasos amb columnes de fase quiral (que ens permet separar compostos quirals) fa que també se separin altres compostos quirals que es poden trobar en el mateix extracte analitzat. La majoria de mètodes que es troben a la bibliografia per a la resolució

d'enantiómers, i concretament els de l'*o,p'*-DDT, utilitzen GC acoblada a un MS (Leone et al. 2001; Kurt-Karakus et al. 2005; Li et al. 2006).

En el present estudi, per tal d'evitar interferències i la identificació equívoca dels pics s'utilitza la cromatografia de gasos multidimensional convencional o tècnica de "heart-cut" (De Alencastro et al. 2003). El mètode optimitzat per a la determinació enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT de les mostres que es presenten en aquest capítol es descriu en un treball publicat a la revista *Journal of Chromatography A* (Muñoz-Arnanz et al. 2009).

La cromatografia de gasos multidimensional amb la tècnica de "heart-cut" separa els analits mitjançant dues columnes de polaritat diferent en una mateixa injectada. En aquesta tècnica, es transfereixen una o més fraccions del cromatograma de la separació amb la primera columna (primera dimensió ¹D) a una segona columna (segona dimensió ²D) de polaritat i/o característiques diferents a la primera. En aquesta segona columna es resolen els analits que no s'han separat a la primera. Per a la determinació d'enantiómers normalment la primera dimensió consisteix en una columna apolar llarga i la segona dimensió en una columna quiral. Bàsicament, un sistema de "heart-cut" convencional està format per un o dos forns cromatogràfics, dues columnes, dos detectors i un sistema de transferència que connecta les dues columnes i que permet portar a terme els talls cromatogràfics desitjats (Figura 5.13).

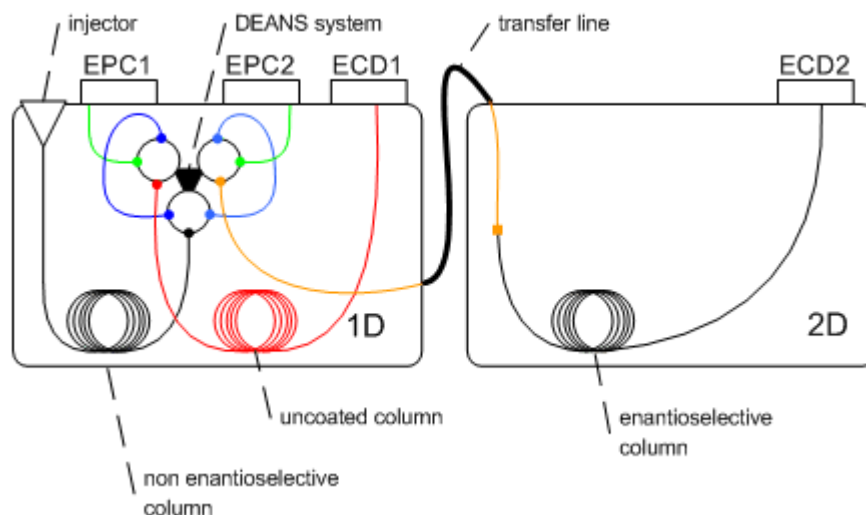


Figura 5.13. Esquema de funcionament d'un equip de cromatografia de gasos multidimensional per la tècnica "heart-cut"

La part més important del sistema és, sens dubte, el sistema de transferència que envia els analits eluïts a la primera columna al primer detector (en aquest cas, ECD 1) o bé a la segona columna a través de la línia de transferència i després de la segona columna al segon detector (ECD 2). El sistema més utilitzat actualment és el que es coneix amb el nom de DEANS i consisteix en un commutador en forma de "T" que funciona per canvis de pressió.

Aquest sistema de transferència s'ha d'ajustar sempre que es modifiquin les condicions experimentals de treball, com ara la pressió en cap de columna o les dimensions de la columna utilitzada (Figura 5.14).

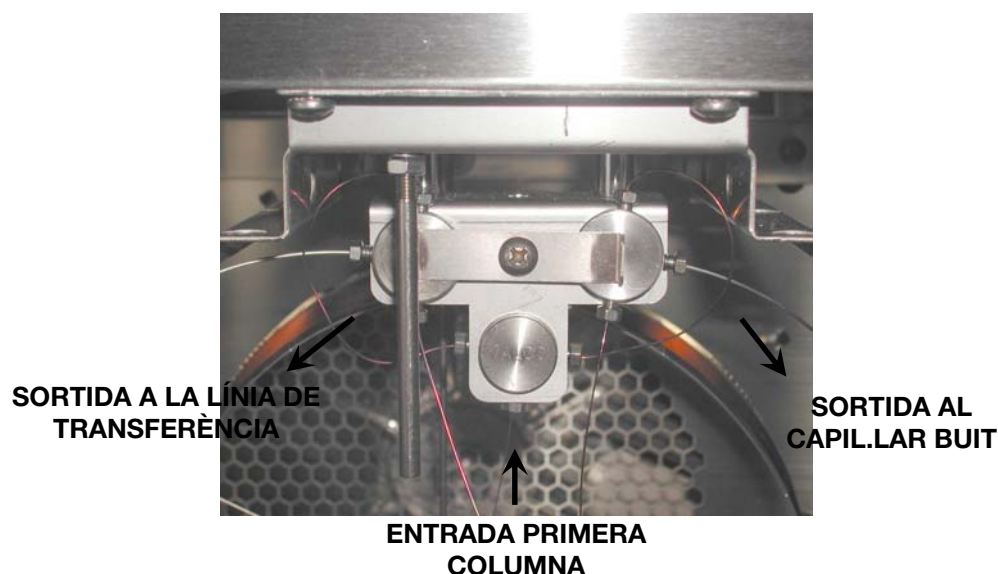


Figura 5.14. Sistema de transferència DEANS

En el present treball s'han optimitzat totes les condicions de la tècnica explicada (programes de temperatura, pressions, etc.) per aconseguir una bona separació dels enantiòmers de l'*o,p'*-DDT sense interferències. S'utilitza un equip de la marca Varian (Varian, CA, EUA) equipat amb dos forns cromatogràfics independents del model CP-3800, cada un d'ells amb un detector de captura d'electrons (ECD) i un commutador DEANS ubicat dins del primer fornat. La columna de la primera dimensió és una columna capil·lar de sílice fosa, amb fase estacionària DB-5 (5% fenil - 95% metilsiloxà) de 30 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb paret recoberta per fase estacionària de 0.25 μm de gruix (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). La columna de la segona dimensió és una columna quiral amb fase estacionària BGB-172 (25% 2,3,6- tert-butildimetilsilil β -ciclodextrina) de 30 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern amb paret recoberta per fase estacionària de 0.18 μm de gruix (BGB Analytik, Adliswil, Suïssa). Aquesta configuració requereix afegir una columna capil·lar buida a la primera dimensió del mateix diàmetre intern i longitud que la segona columna cromatogràfica per compensar les diferències de longitud entre la primera dimensió (30 m) i la segona (60 m efectius, 30 m de la primera més 30 m de la segona). Existeixen diversos tipus de columnes quirals a base de ciclodextrines, però el tipus BGB-172 és l'única que pot separar els enantiòmers d'*o,p'*-DDT segons altres estudis realitzats (De Alencastro et al. 2003).

5.2.4.1 OPTIMITZACIÓ DE LES CONDICIONS DE SEPARACIÓ

Les condicions de separació a la primera i segona dimensió es mostren a la Taula 5.7 i 5.8 respectivament. Amb aquestes condicions s'aconsegueix una bona separació dels enantiòmers d'*o,p'*-DDT a la segona dimensió a partir d'un tall realitzat a la primera dimensió. A la Figura 5.15 a es mostra el cromatograma d'un patró d'una mescla d'isòmers de DDT en la primera dimensió. La columna DB-5 d'aquesta dimensió no permet separar el *p,p'*-DDD i l'*o,p'*-DDT, aquests coelueixen a la 'D. Si aquesta fracció del cromatograma s'envia a la segona dimensió s'obté una separació d'aquesta coelució i al mateix temps una separació dels enantiòmers d'*o,p'*-DDT (Figura 5.15 b). La Figura 5.16 mostra la mateixa separació en una mostra real de sòl.

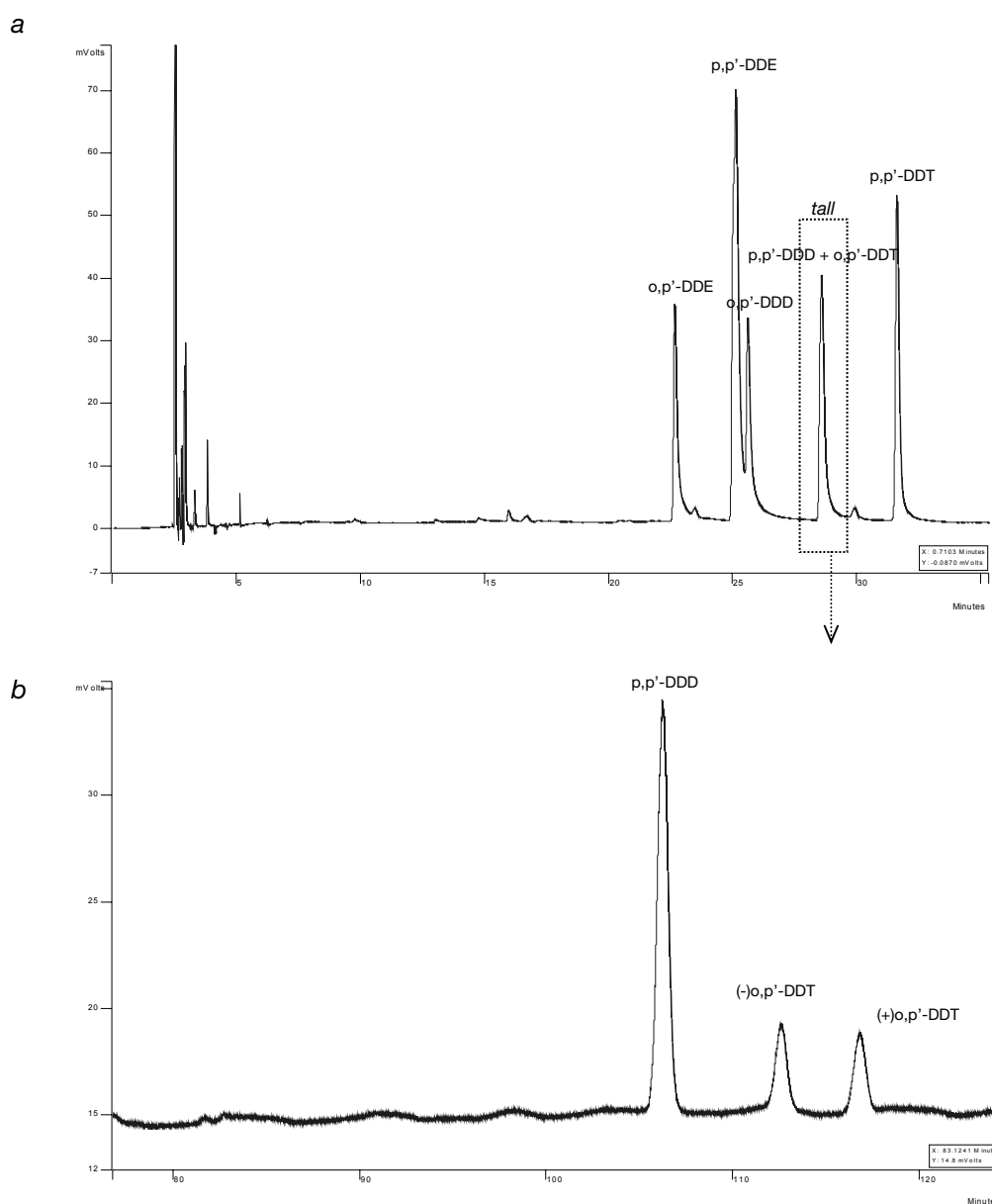


Figura 5.15. Resolució de la coelució del *p,p'*-DDD i el compost quiral *o,p'*-DDT mitjançant la tècnica "heart-cut". Separació amb la columna DB-5, ¹D (a) i BGB-172, ²D (b).

Taula 5.7. Condicions experimentals per a la separació cromatogràfica a la ¹D

Columna			
DB-5 (30 m de longitud x 0.25 mm de d.i. x 0.25 µm de gruix)			
Injector			
Volum d'injecció	3 - 4 µl		
Mode d'injecció	PTV amb splitless entre els minuts 0 i 2		
Programa de temperatures de l'injector PTV:			
Temperatura inicial (°C)	Rampa (°C·min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Manteniment (min)
100			0.20
	200	230	2
	200	300	
Forn			
Programa de temperatures del forn:			
Temperatura inicial (°C)	Rampa (°C·min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Manteniment (min)
80			1
	30	185	3
	1.9	234	25
	2	270	60
Tipus de gas portador:	nitrogen		
Mode de treball:	pressió constant		
Pressió en cap de columna:	60 psi entre els minuts 0 i 2 i a 40 psi fins al final		
Temperatura de la línia de transferència:	250 °C		
Detector (ECD 1):			
Temperatura detector:	300°C		
Tipus de gas make-up:	nitrogen		
Flux gas make-up:	30 mL·min ⁻¹		

Taula 5.8. Condicions experimentals per a la separació cromatogràfica a la ²D

Columna			
BGB-172 (30 m de longitud x 0.25 mm de d.i. x 0.18 µm de gruix)			
Forn			
Programa de temperatures del forn:			
Temperatura inicial (°C)	Rampa (°C·min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Manteniment (min)
90			1
	15	170	30
	1	200	70
Detector (ECD 2):			
Temperatura detector:	250°C		
Tipus de gas make-up:	nitrogen		
Flux gas make-up:	30 mL·min ⁻¹		

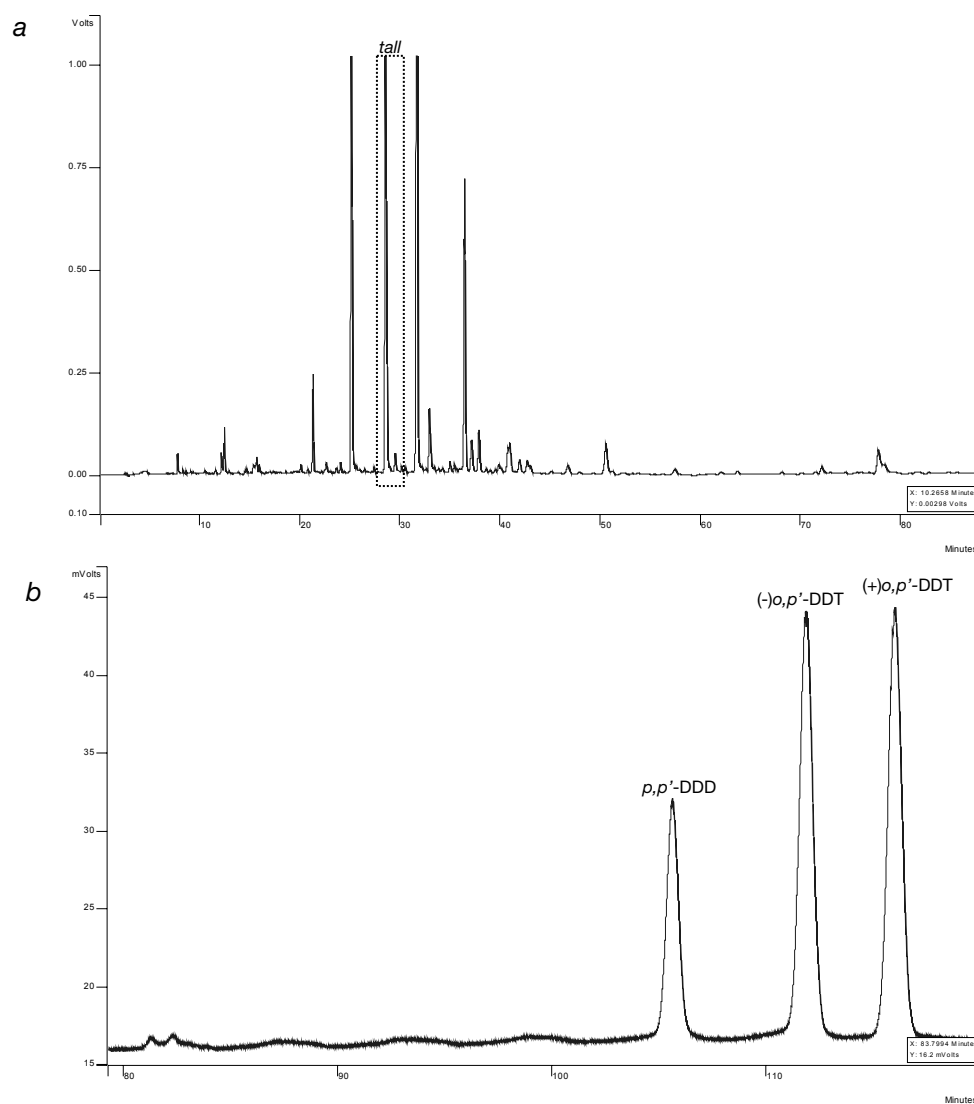


Figura 5.16. Determinació dels enantiòmers de l'*o,p'*-DDT en una mostra de sòl mitjançant la tècnica multidimensional "heart-cut". Separació amb la columna DB-5, ¹D (a) i BGB-172, ²D (b).

5.2.4.2 QUALITAT DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA

Una vegada fixades les condicions cromatogràfiques s'avalua la robustesa del sistema. La resolució cromatogràfica obtinguda en la separació dels enantiòmers fou de 2.36.

També es realitza un estudi de la precisió dels temps de retenció (RT) d'ambdós enantiòmers a la segona dimensió tot determinant la repetibilitat ($n = 4$ en un mateix dia) i la reproducibilitat ($n = 4$ en dies diferents) a partir d'un patró d'*o,p'*-DDT de $250 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$:

Taula 5.9. Repetibilitat i reproducibilitat del RT en la separació d'enantiòmers d' *o,p'*-DDT a la ²D.

Repetibilitat (% RSD ^a)	Reproducibilitat (% RSD)
0.03	0.23

En aquest capítol s'ha utilitzat la fracció enantiomèrica (EF) per conèixer la proporció entre els enantiòmers d'*o,p'*-DDT, calculat tal i com s'indica a la Taula 5.1 d'aquest capítol. S'ha determinat la repetibilitat i reproducibilitat d'aquest índex a partir d'un patró d'*o,p'*-DDT de 50 pg·µl⁻¹ i 250 pg·µl⁻¹ (Taula 5.10) per conèixer els valors de EF que indiquen una proporció racèmica.

Taula 5.10. Precisió de la determinació del EF mitjançant un estàndard racèmic d'*o,p'*-DDT

Concentració de l'estàndard	50 pg·µL ⁻¹			250 pg·µL ⁻¹		
	Mitjana	Desviació	%RSD	Mitjana	Desviació	%RSD
Repetibilitat	0.500	0.010	1.95	0.507	0.003	0.67
Reproducibilitat	0.509	0.016	3.21	0.504	0.003	0.62

El límit de detecció dels enantiòmers d'*o,p'*-DDT és de 3.3 pg·µl⁻¹. Aquest es calcula com a 3 vegades el valor S/N^b obtingut a partir d'una solució estàndard d'*o,p'*-DDT a una concentració de 10 pg·µl⁻¹.

Per tot això, la tècnica multidimensional "heart-cut" és adequada per a la determinació de l'enriquiment enantiomèric de l'*o,p'*-DDT quiral ja que pot determinar els enantiòmers sense interferències, d'una manera reproduïble i precisa. Malgrat tot el límit de detecció és força alt, per això cal injectar 3 - 4 µl dels extractes de les mostres més diluïdes i comprovar que no hi ha una degradació excessiva de l'*o,p'*-DDT a l'injector de la ¹D.

5.2.5 TRACTAMENT DE DADES

Els resultats obtinguts s'han analitzat amb diferents eines estadístiques mitjançant el paquet informàtic SPSS 15.0. (SPSS Inc., Chicago, Estats Units). Primerament, es faciliten dades sobre el nombre total de dades analitzades, l'interval de concentracions (mínim - màxim),

^a Relative Standard Deviation (%RSD), en terminologia anglesa, o bé coeficient de variació (CV)

^b Signal to noise ratio (S/N), en terminologia anglesa

així com mesures de localització (mitjana o mediana) i dispersió (desviació estàndard). Amb l'objectiu de poder realitzar els càlculs estadístics, els compostos no detectats o per sota dels LODs i LOQs han estat substituïts per un valor igual a la meitat del límit de detecció i quantificació respectivament.

Per comprovar les diferències entre les concentracions de diferents grups de dades s'empra el test estadístic paramètric *t de Student*. La normalitat de les poblacions ha estat comprovada i confirmada mitjançant el test de *Kolmogorov-Smirnov*) després d'aplicar una transformació logarítmica. Es mostra el resultat obtingut per la significació del test. El *p-valor* se situa per sota de 0.05 quan les dades són estadísticament diferents amb una probabilitat del 95%.

L'estadística també és necessària per estudiar les correlacions entre diferents variables. Es fan servir les matrius de correlacions bivariades i s'empra el coeficient de correlació de *Pearson*. Quan el valor d'aquest coeficient és inferior a 0.05, les variables es troben correlacionades amb una probabilitat del 95%.

5.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.3.1 OPTIMITZACIÓ DE L'ANÀLISI INSTRUMENTAL PER A LA DETERMINACIÓ DE DDTs

Tradicionalment els DDTs sempre s'han analitzat mitjançant GC-ECD ja que és una tècnica molt sensible als compostos electronegatius com són els compostos organohalogenats. Tanmateix, l'*o,p'*-DDT i el *p,p'*-DDT són compostos termolàbils que es degraden fàcilment. La degradació del DDT a DDE i DDD pot tenir lloc dins l'injector de l'equip GC, que es troba a temperatures superiors als 200°C per facilitar la volatilització dels analits, o bé al cap de la columna cromatogràfica. Aquesta degradació a l'injector de l'equip GC s'ha descrit a la literatura científica (Foreman i Gates 1997).

La degradació del DDT també s'ha observat en el nostre laboratori. Això s'ha comprovat mitjançant la injecció d'un patró de *p,p'*-DDT pur i la identificació dels seus productes de degradació (Figura 5.17). En aquest cas teníem una degradació del 15.4 %, calculada tal i com s'ha explicat anteriorment.

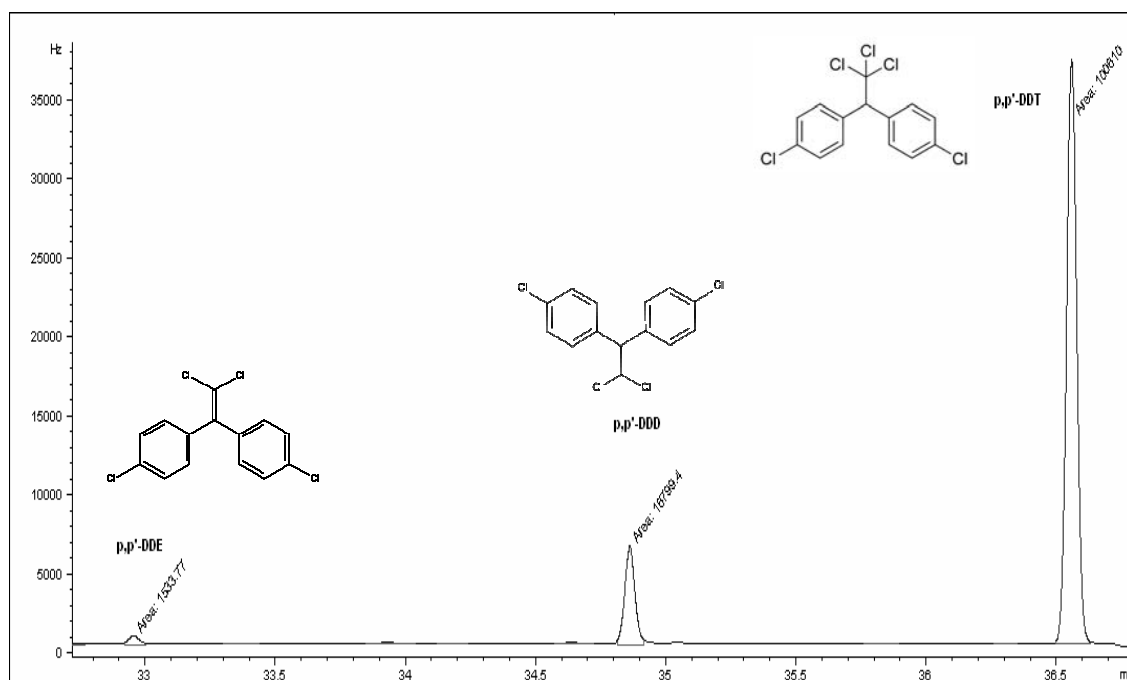


Figura 5.17. Cromatograma obtingut amb injecció *split/splitless* en GC/ECD d'un patró de *p,p'*-DDT. S'identifiquen els productes de degradació, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD.

Per evitar la degradació del DDT en l'anàlisi instrumental i conseqüentment realitzar una quantificació errònia dels isòmers de DDT, s'han proposat una sèrie de possibles solucions:

1. Mètode EPA 8081A^a (EPA 1996)

Aquest mètode recomana comprovar el % de degradació tot injectant un patró de *p,p'*-DDT al començament de la seqüència cromatogràfica i cada 12 hores. Si aquesta degradació és superior al 15 % s'han de portar a terme accions correctores: netejar i desactivar l'injector, tallar 30 cm del cap de columna o bé disminuir la temperatura de l'injector.

2. Injecció *on-column*

3. Ús d'un *injector de vaporització a temperatura programada* (PTV)

4. Ús de *DDT deuterat o marcat isotòpicament* com a patró d'injecció i quantificació mitjançant el mètode de dilució isotòpica

L'inconvenient del mètode de l'EPA és que assumeix que la degradació del DDT a les mostres ambientals analitzades és idèntica a la degradació mesurada amb els patrons. Tests experimentals han demostrat que la degradació del DDT depèn del tipus de matriu i que a més a més és variable al llarg d'una seqüència cromatogràfica tot depenent de l'estat de l'injector (Figura 5.18).

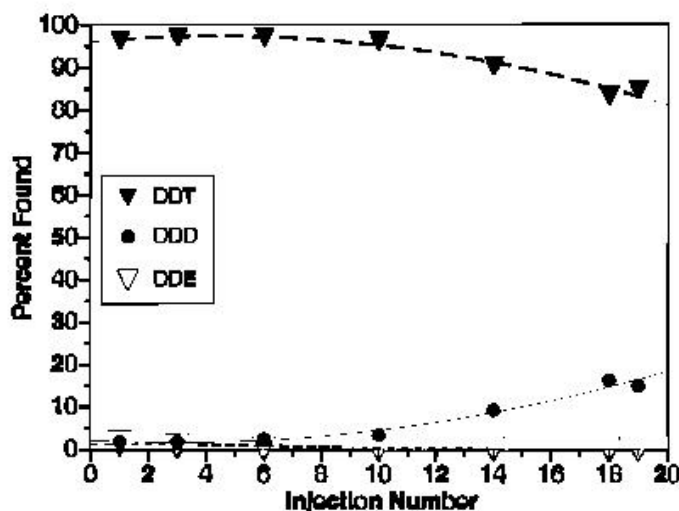


Figura 5.18. Pèrdua de *p,p'*-DDT i formació de *p,p'*-DDD i DDE en les injeccions d'un patró de DDT de forma intercalada entremig d'una seqüència d'anàlisi de mostres ambientals mitjançant GC-MS/EI (Foreman i Gates 1997)

^a Method for the Determination of Organochlorine Pesticides by Capillary Column Gas Chromatography. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; Washington, DC, 1996; EPA-8000, pp.8081A.1-44

Així doncs, si no es té en compte aquesta degradació del DDT en la quantificació de tots els isòmers de DDT o bé no s'utilitza un mètode que garanteixi al 100% que no existeix degradació, estarem fent un càlcul erroni de les concentracions i també de la relació *DDT/DDE* i *DDT/DDD*.

Per tal de decidir quina tècnica analítica és més adequada per la quantificació dels DDTs, en aquest apartat s'han determinat els isòmers de DDT en mostres de sòls, amb concentracions totals de DDTs compreses entre els 2.5 i 2500 ng·g⁻¹ pes sec, mitjançant tres tècniques analítiques diferents:

- i) addició dels patrons deuterats *p,p'*-DDE-*d*₈ i *p,p'*-DDD-*d*₈ i el marcat isotòpicament *p,p'*-DDT-¹³C₁₂ com a patrons de recuperació i quantificació per dilució isotòpica per GC-MS/NICI i injecció *on-column* (veure apartat 5.2.2 per les condicions cromatogràfiques),
- ii) anàlisi per GC-ECD amb injecció *on-column* (veure apartat 5.2.3) i,
- iii) anàlisi per GC-ECD amb injecció *split/splitless* (veure apartat 1.2.1).

Els resultats de les mostres de sòls analitzades segons les 3 tècniques analítiques es mostren a la Taula 5.11. La inspecció directa dels resultats mostra que existeixen diferències considerables entre el valor absolut d'alguns isòmers quan es comparen les tres tècniques, però sense cap tendència establerta.

La Figura 5.20 representa les diferències relatives entre les 3 tècniques en la concentració de DDTs. S'ha agafat el criteri que dues tècniques donen valors diferents si la diferència relativa en valor absolut entre elles és superior al 40%. Així doncs, les diferències més grans es troben quan es compara la tècnica GC-ECD *split/splitless* amb GC-MS/NICI *on-column*, ja que 4 de les 7 mostres estudiades presenten diferències relatives superiors al 40 %. Per altra banda les diferències més petites s'observen quan es compara la tècnica GC-ECD *on-column* amb GC-MS/NICI *on-column*.

La Figura 5.19 representa el valor de la relació *DDTs/DDEs + DDDs* de cada mostra i per a cada tècnica estudiada. Existeixen diferències entre el valor de la relació que ens dona cada tècnica però en cap cas, excepte en la mostra 7C, aquesta variabilitat és superior a la utilitzada per discriminar entre usos actuals o passats de DDT. La mostra 7C presenta diferències molt grans entre la relació obtinguda per GC-ECD *split/splitless* i les altres dues tècniques. Malgrat tot, les tècniques GC-ECD *on-column* i GC-MS/NICI *on-column* donen resultats molt semblants de la relació *DDTs/DDEs + DDDs* per a la mostra 7C.

A la Figura 5.20 es comparen les diferències observades en la mesura de la suma de DDTs entre tres tècniques analítiques: a) injecció *splitless* o *on-column* en un GC-ECD, b) injecció

on-column en GC-ECD o injecció *on-column* en GC-MS/NICI i quantificació per dilució isotòpica, c) injecció *splitless* en GC-ECD o injecció *on-column* en GC-MS/NICI. S'observa una major concordància en el cas b).

A partir d'aquests resultats, s'ha decidit dur a terme l'anàlisi de les mostres mitjançant GC-MS/NICI utilitzant els patrons marcats isotòpicament i els deuterats com a patrons de recuperació ja que és l'única tècnica en què estem monitoritzant la degradació del DDT en cadascuna de les mostres analitzades. També s'ha utilitzat perquè l'equip GC-MS/NICI ens permet fer una injecció *on-column*. D'aquesta manera s'aprofiten les avantatges que tenen les dues tècniques de forma simultània. L'únic inconvenient de la injecció *on-column* és que la totalitat de la mostra injectada entra dins de la columna. Això comporta que si la matriu ambiental que s'analitza té molts de compostos no volàtils i aquests no s'han separat adequadament la qualitat cromatogràfica pot empitjorar molt ràpidament dins una seqüència de mostres. Es recomana fer seqüències molt curtes i amb mostres molt ben purificades si es vol utilitzar aquest tipus d'injecció.

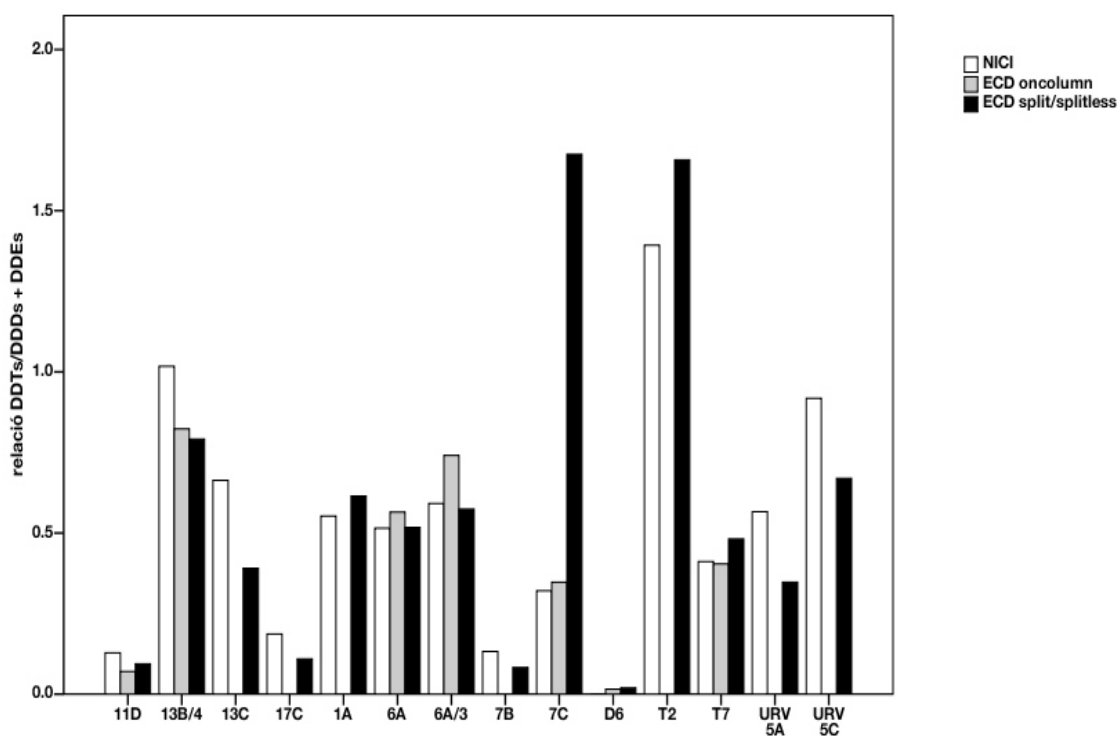


Figura 5.19. Representació de la relació DDTs/DDD + DDEs mitjançant tres tècniques analítiques: GC-NICI *on column*, ECD *on column* i ECD *split/splitless*

Taula 5.11. Concentració dels isòmers de DDT en mostres de sòls de la conca fluvial del riu Ebre (ng·g⁻¹ pes sec) segons tres tècniques analítiques diferents

		<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	Suma DDTs	Relació DDTs/DDEs + DDDs	Relació <i>o,p'</i> -DDT/ <i>p,p'</i> -DDT
T7	i	0.029	2.85	0.448	<ng	0.313	1.09	4.79	0.411	0.288
	ii	0.024	3.75	0.062	0.014	0.208	1.35	5.41	0.404	0.154
	iii	0.022	3.41	0.067	0.236	0.304	1.49	5.53	0.482	0.204
7C	i	0.014	1.38	0.007	<nd	0.077	0.376	1.87	0.321	0.205
	ii	0.017	1.18	0.070	0.005	0.087	0.356	1.72	0.348	0.245
	iii	0.014	1.06	0.058	0.059	0.119	1.87	3.18	1.67	0.063
D6	i	1.06	13.2	6.29	11.3	<nd	<nd	31.9	-	-
	ii	0.548	11.7	6.84	12.8	0.074	0.421	32.4	0.016	0.177
	iii	0.917	12.0	5.91	9.69	0.085	0.455	29.1	0.019	0.186
11D	i	0.130	8.76	0.269	1.02	0.336	0.966	11.5	0.128	0.348
	ii	0.171	18.26	0.296	0.783	0.174	1.20	21.0	0.070	0.146
	iii	0.163	15.43	0.276	0.877	0.231	1.34	18.3	0.094	0.172
6A	i	5.03	149	3.09	4.06	30.1	53.0	245	0.515	0.568
	ii	5.31	148	4.49	1.17	34.2	55.6	249	0.565	0.615
	iii	4.75	115	9.30	12.0	28.4	44.3	213	0.517	0.641
6A/3	i	26.2	434	10.9	7.45	128	155	762	0.592	0.829
	ii	14.9	289	12.2	1.98	109	127	554	0.741	0.863
	iii	13.8	207	14.3	5.08	65.0	73.0	378	0.574	0.891
13B/4	i	55.3	884	25.9	36.8	289	731	2021	1.02	0.395
	ii	37.3	1039	39.6	14.8	233	698	2061	0.823	0.334
	iii	19.6	1442	53.1	115	232	1058	2920	0.791	0.220
T2	i	0.036	2.89	0.008	0.181	0.785	3.56	7.46	1.39	0.221
	iii	0.076	3.55	0.445	1.22	1.44	7.34	14.1	1.66	0.196
13C	i	0.147	15.8	0.036	1.34	1.34	10.1	28.8	0.663	0.132
	iii	0.143	12.3	0.154	0.730	0.706	4.49	18.5	0.391	0.157

(continuació taula anterior)										
7B	i	0.703	74.4	0.381	1.04	3.48	6.64	86.6	0.132	0.525
	iii	0.577	82.4	0.530	1.38	1.94	5.06	91.9	0.082	0.383
17C	i	1.46	118	0.188	0.638	8.60	13.9	143	0.187	0.619
	iii	1.86	135	1.29	2.18	7.41	7.95	156	0.110	0.932
1A	i	1.42	38.0	1.16	4.16	8.34	16.4	69.5	0.553	0.508
	iii	1.01	37.3	2.97	4.19	7.55	20.4	73.4	0.615	0.370
URV 5C	i	2.89	72.5	1.84	21.0	20.1	70.2	188	0.918	0.286
	iii	1.73	50.1	14.0	20.0	11.3	46.2	143	0.669	0.244
URV 5A	i	22.4	329	3.71	48.9	72.9	156	632	0.566	0.468
	iii	5.91	85.4	14.0	11.8	18.0	22.7	158	0.347	0.792

i) GC-MS/NICI amb injecció *on-column*

ii) GC-ECD amb injecció *on-column*

iii) GC-ECD amb injecció *split/splitless*

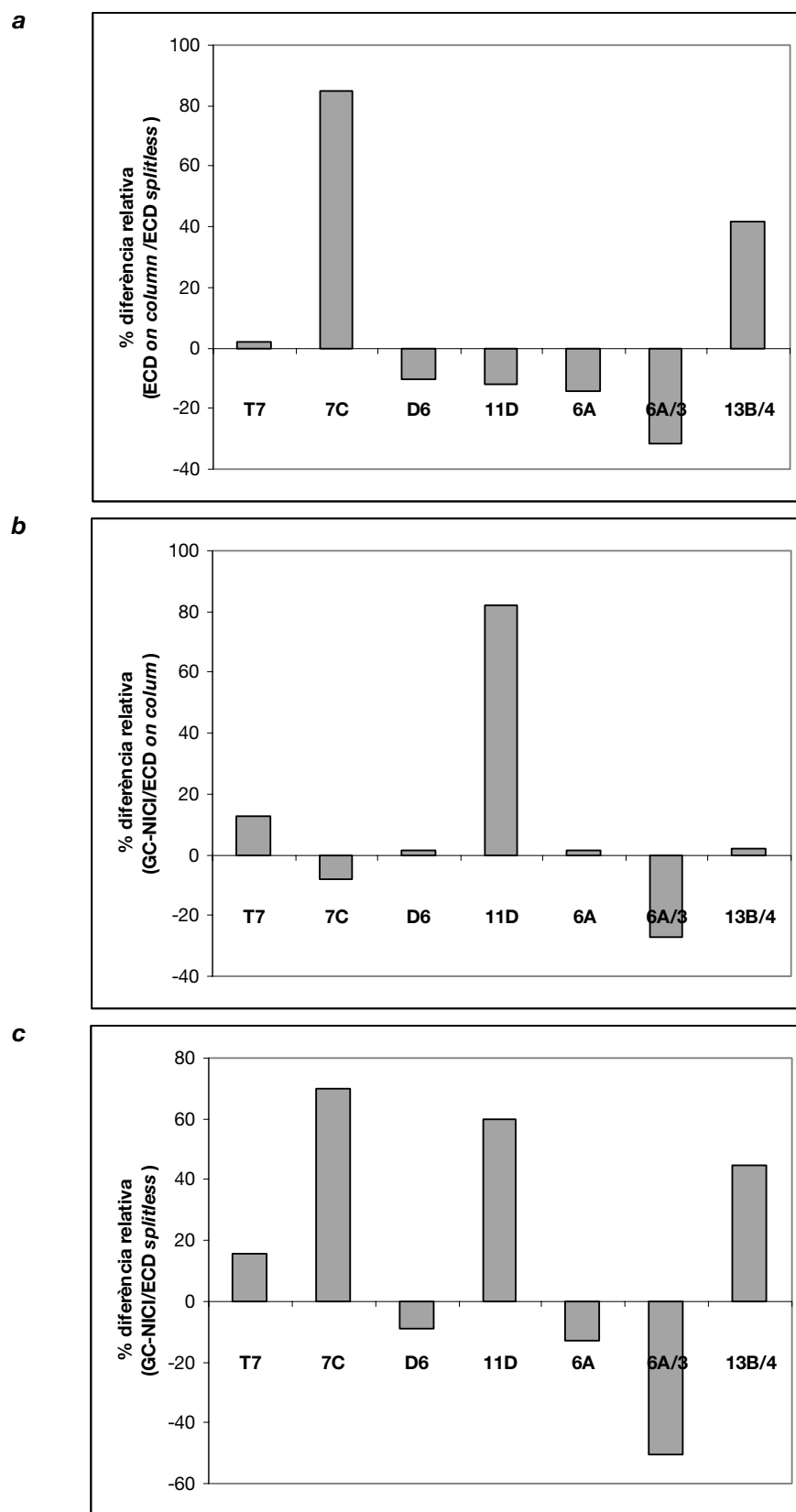


Figura 5.20. Representació de les diferències relatives de la suma de DDTs mitjançant tres tècniques analítiques: GC-NICI, ECD on column i ECD split/splitless

5.3.2 NIVELLS DE DDTs EN MOSTRES DE SÒLS

La Taula 5.12 mostra les concentracions de tots els isòmers de DDT estudiats en les 30 mostres de sòl estudiades. Tal i com s'ha explicat a l'apartat 5.2.1 s'han estudiat sòls del tram baix de la conca del riu Ebre: sòls de la població de Sástago, localitzats a la riba del riu Ebre aigües amunt dels principals focus potencials de contaminació amb DDT (S1, S2 i S3, n=3); sòls de l'entorn industrial de Monzón, a la conca del riu Cinca, tot incloent una mostra aigües amunt del polígon (M1 – M6, n=6); sòls localitzats a la riba del riu Cinca aigües avall de Monzón (C1 – C4, n=4); un sòl de la conca del riu Segre situat aigües amunt de la seva confluència amb el riu Cinca (SE1); un sòl localitzat just a la confluència del riu Segre amb el riu Cinca, a la zona de l'Aiguabarreig (A1); un altre del pantà de Mequinensa (ME1); sòls urbans de l'entorn industrial de Flix (URV 5C i URV 5A); sòls agrícoles regats amb aigua del riu Ebre: aigües amunt de l'embassament de Flix (T2 i T7), aigües avall de l'embassament (7C, 6A, 6A.3, 7B, 13C, 13B.4, 17C) i sòls d'arrossars del Delta de l'Ebre (11D i D6).

Els nivells de DDTs que s'observen en la totalitat dels sòls estudiats presenten una gran variabilitat. Els valors més alts de DDTs totals s'observen en el mateix polígon industrial on es troba el complex industrial de *Montecinca, S.A.*, a Monzón, ($44.2 \pm 21.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Figura 5.21), en els sòls de l'entorn de la planta clor-àlcali de Flix ($410 \pm 314 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) i en alguns sòls agrícoles de regadiu situats aigües avall de l'embassament de Flix, un d'ells amb concentracions de DDTs que arriben a valors superiors als $2000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

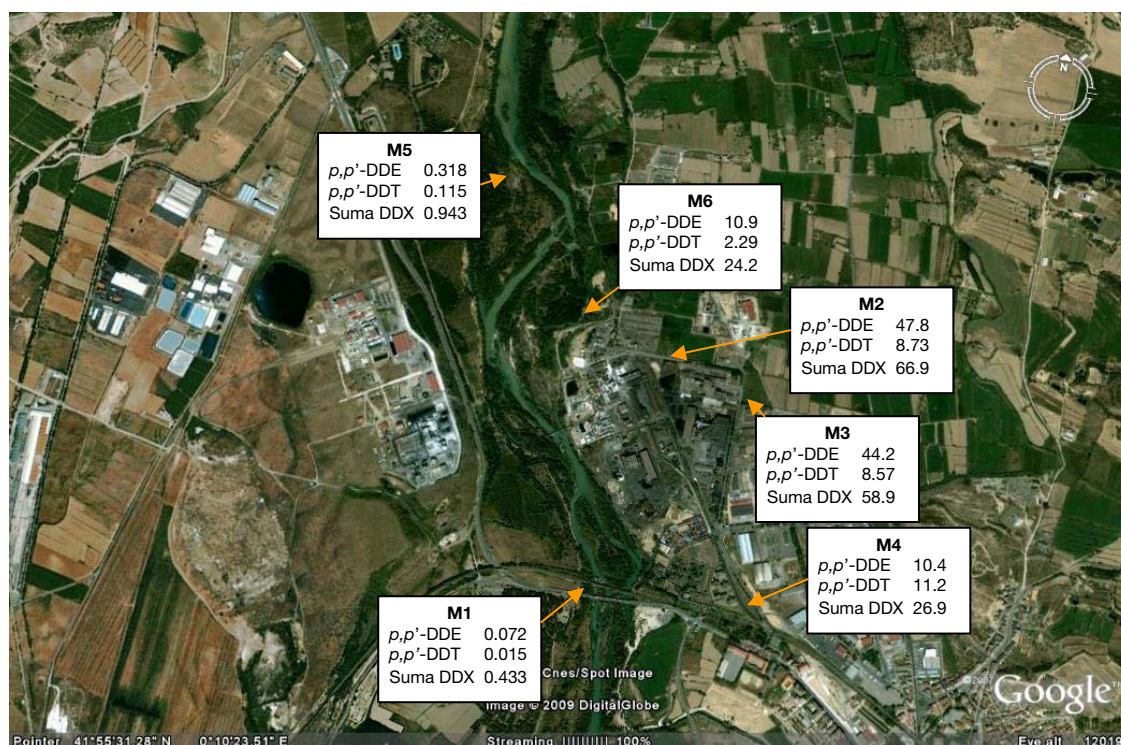


Figura 5.21. Concentracions de DDTs a l'entorn industrial de *Montecinca, S.A.*, a Monzón

Taula 5.12. Concentració dels isòmers de DDT en mostres de sòls de la conca fluvial del riu Ebre (ng·g⁻¹ pes sec)

Mostra	Lloc	TOC ¹ (%)	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	Suma DDTs ²	Relació DDTs/DDEs + DDDs	Relació DDTs/DDEs
S1	Sástago	1.50	0.044	0.676	0.128	1.02	<nd	<nd	1.88	-	-
S2	Sástago	1.13	0.036	0.903	0.208	2.34	<nd	<nd	3.49	-	-
S3	Sástago	2.83	0.069	0.890	0.066	0.238	0.058	0.404	1.73	0.37	0.48
ME 1	Mequinensa	0.77	0.929	5.13	0.056	0.710	<nd	<nd	6.83	-	-
A1	Aiguabarreig	2.74	0.141	0.654	0.021	0.078	0.353	0.220	1.47	0.64	0.72
SE 1	Segre	0.42	0.034	0.188	<nd	<nd	0.128	0.098	0.494	1.02	1.02
C1	Cinca	1.35	0.236	2.53	0.009	0.161	0.136	0.190	3.27	0.11	0.12
C2	Cinca	0.56	0.162	1.75	<nd	<nq	0.201	0.110	2.35	0.16	0.16
C3	Cinca	0.43	0.014	0.175	<nd	<nd	<nd	0.039	0.276	0.22	0.22
C4	Cinca	0.27	0.010	0.142	<nd	0.166	<nd	<nd	0.326	-	-
M1	Monzón	0.17	0.009	0.072	0.013	0.306	0.017	0.015	0.433	0.08	0.39
M2	Monzón	1.32	5.33	47.8	0.259	1.22	3.46	8.73	66.9	0.22	0.23
M3	Monzón	1.84	3.84	44.2	0.027	0.253	2.03	8.57	58.9	0.22	0.22
M4	Monzón	3.88	0.557	10.4	0.046	1.86	2.75	11.2	26.9	1.09	1.27
M5	Monzón	0.12	0.052	0.318	<nd	0.326	0.132	0.115	0.943	0.36	0.67

(continuació taula anterior)

M6	Monzón	0.60	3.06	10.9	0.129	6.56	1.22	2.29	24.2	0.17	0.25
URV 5A	Flix	4.05	22.4	329	3.71	48.9	72.9	156	632	0.57	0.65
URV 5C	Flix	0.33	2.89	72.5	1.84	21.0	20.1	70.2	189	0.92	1.20
T2	Ribarroja-Flix	0.42	0.036	2.89	0.008	0.181	0.785	3.56	7.46	1.39	1.48
T7	Ribarroja-Flix	0.26	0.029	2.85	0.448	<nq	0.313	1.09	4.83	0.41	0.49
7C	Flix-Delta	0.26	0.014	1.38	0.007	<nd	0.077	0.376	1.90	0.31	0.33
6A	Flix-Delta	0.69	5.03	149	3.09	4.06	30.1	53.0	245	0.52	0.54
6A.3	Flix-Delta	0.69	26.2	434	10.9	7.45	128	155	762	0.59	0.62
7B	Flix-Delta	0.60	0.703	74.4	0.381	1.04	3.48	6.64	86.6	0.13	0.14
1A	Flix-Delta	0.39	1.42	38.3	1.16	4.16	8.34	16.4	69.5	0.55	0.63
13C	Flix-Delta	1.08	0.147	15.8	0.036	1.34	1.34	10.1	28.8	0.66	0.72
13B.4	Flix-Delta	0.45	55.3	884	25.9	36.8	289	731	2021	1.02	1.09
17C	Flix-Delta	1.21	1.46	118	0.188	0.638	8.60	13.9	143	0.19	0.19
11D	Delta de l'Ebre	0.74	0.130	8.76	0.269	1.02	0.336	0.966	11.5	0.13	0.15
D6	Delta de l'Ebre	1.84	1.06	13.3	6.29	11.32	<nd	<nd	31.9	-	-

¹ Carboni orgànic total (TOC); ² Suma de tots els isòmers de DDE, DDD i DDT; <nd, per sota el límit de detecció; <nq, per sota el límit de quantificació

No obstant hi ha 2 sòls de Monzón amb valors baixos de DDTs, les mostres M5 i M1 (Figura 5.21). La mostra M5 es troba al costat del riu Cinca aigües amunt de la població i abans d'arribar a l'afluent d'aigües residuals de la indústria (aquest afluent està localitzat just en el punt de la mostra M6). Per aquest motiu és d'esperar que aquest sòl no presenti nivells alts de DDTs. La mostra M1 es troba a la riba del riu Cinca dins la mateixa població de Monzón i aigües avall de la sortida dels afluents residuals, i al contrari del què s'esperaria a priori, també presenta valors baixos de DDTs. Segons els resultats obtinguts dels sòls de Monzón (M1 – M6), tot sembla indicar que l'emissió de contaminants de l'empresa *Montecinca* es produeix per via atmosfèrica, més que per l'abocament d'aigües residuals al riu Cinca, i que la causa principal d'aquest tipus de contaminació en els sòls és la deposició atmosfèrica, tot concentrant-se en les zones adjacents al polígon industrial.

No s'observen nivells elevats del total de DDTs en els sòls de la riba del riu Cinca aigües avall de la població de Monzón (C1 – C4) ($1.56 \pm 1.55 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Taula 5.12 i Figura 5.22), tot indicant que no existeixen evidències significatives que l'empresa de Monzón influeixi en un increment dels nivells de DDTs del riu Cinca aigües avall de la sortida de l'afluent d'aigües residuals.

La mostra de sòl de la riba del riu Segre (SE1), el sòl de l'Aiguabarreig (A1), de Mequinensa (ME1) i els sòls de Sástago (S1-3) presenten valors baixos de DDTs totals. En aquests sòls s'observen nivells entre $0.49 - 6.83 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Taula 5.12 i Figura 5.22).

Existeixen diferències en el contingut de DDTs entre els sòls agrícoles regats amb aigua del riu Ebre captada entre el pantà de Riba-roja i l'embassament de Flix (aigües amunt dels residus de la planta clor-àlcali) (T2 i T7) i la resta de sòls agrícoles regats aigües avall de Flix (Taula 5.12 i Figura 5.22). Mentre les mostres T2 i T7 tenen una concentració de DDTs de 7.4 i $4.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivament, la resta de mostres presenten un valor mitjà de $340 \pm 633 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Aquest contingut tan elevat aigües avall de Flix indica que els residus emmagatzemats a l'embassament de Flix possiblement actuen com una font de contaminació de DDTs en aquests sòls. Els sòls que tenen els nivells més elevats es troben en llocs molt propers a la llera del riu Ebre on s'acumulen sediments fluvials en períodes de crescudes (6A, 6A.3 i 13B.4).

A nivell de l'Estat espanyol existeix un reial decret que regula les concentracions de DDTs en sòls (RD 9/2005, veure apartat 3.1.4). Segons aquesta legislació la mostra 13B.4 d'aquest estudi té un contingut en *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT superior als valors de referència fixats per un sòl d'ús agrícola.

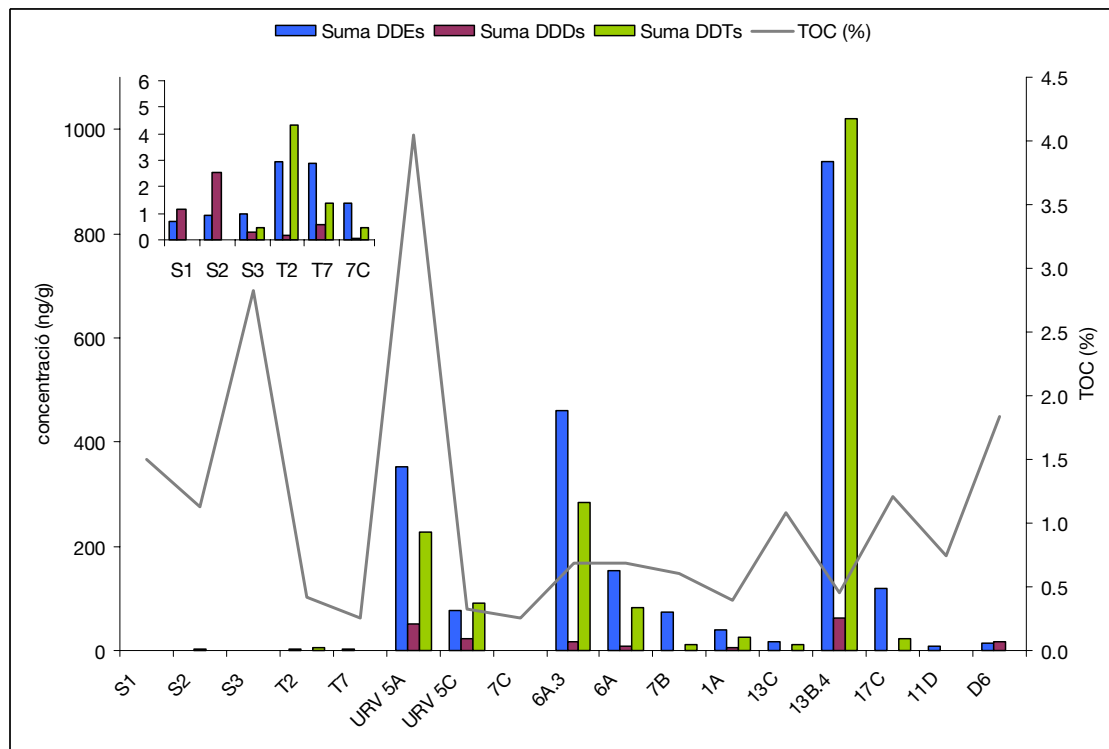
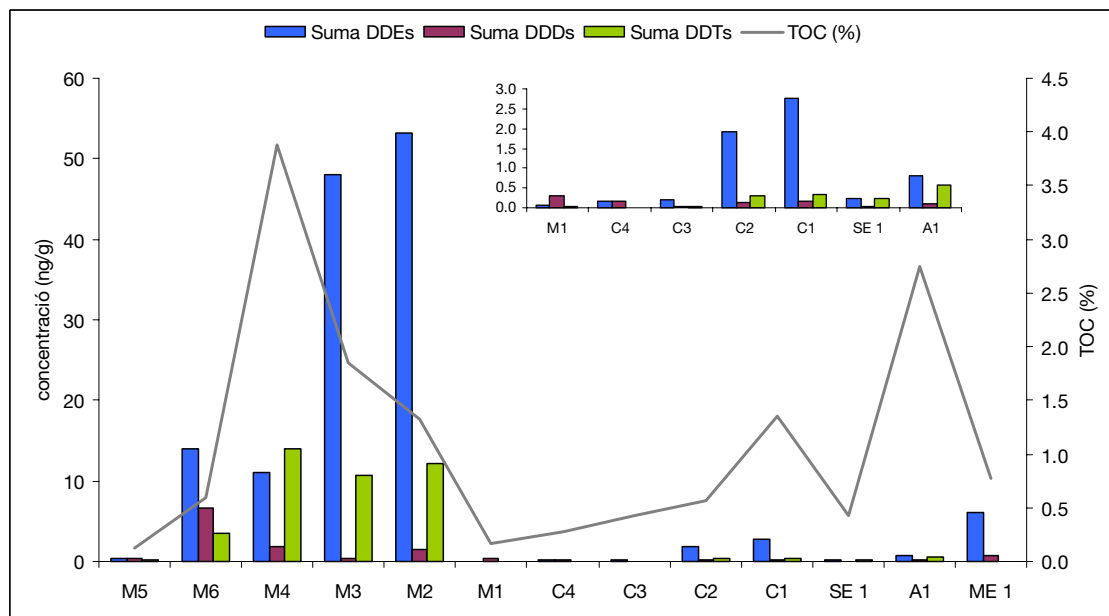


Figura 5.22. Representació de les concentracions de DDEs, DDDs i DDTs ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) i el TOC (%) en sòls del tram baix del riu Ebre

A la literatura científica existeixen diversos estudis realitzats en sòls de tot tipus de procedències (sòls d'àrees remotes, forestals, agrícoles, urbanes, etc.), en els que s'ha analitzat el contingut de DDTs. Per exemple, en zones remotes com són els Pirineus i el Teide (Tenerife) s'observen valors mitjans del total de DDTs de 2.5 i 3.4 ng·g⁻¹ respectivament (Ribes et al. 2002; Grimalt et al. 2004) o bé a la zona del Tibet amb un valor mitjà de 1.13 ng·g⁻¹ (Fu et al. 2001). Aquestes zones remotes es poden considerar àrees no contaminades i la presència de COPs és deguda al transport atmosfèric a llarga distància. Alguns dels sòls analitzats en aquest capítol tenen valors mitjans de DDT del mateix ordre d'aquests sòls remots, com és el cas de M1, M5, S1-3, C1-C4, A1 i SE1. Per altra banda a la bibliografia científica també existeixen estudis fets en zones agrícoles a on actualment s'usa el dicofol o bé s'ha detectat un ús il·legal de DDT tècnic. Aquest és el cas de l'àrea del Delta del riu Pearl (Xina), on s'observen nivells de DDTs compresos entre 2.23 i 232 ng·g⁻¹ (mediana 24.7 ng·g⁻¹) (Li et al. 2006), Tianjin (Xina) amb valors compresos entre 0.7 i 972 ng·g⁻¹ (mediana 11.7 ng·g⁻¹) (Gong et al. 2004), l'àrea de British Columbia (Canadà) amb nivells compresos entre 5 i 18200 ng·g⁻¹ (Bidleman et al. 2006) i Romania amb un valor mitjà de 226 ng·g⁻¹ de DDTs (Covaci et al. 2001). Algunes de les mostres analitzades en aquest capítol tenen valors de DDT del mateix ordre que aquestes zones on els nivells de DDT en sòls es consideren anòmals (URV 5A, URV 5C, 13B.4, 17C, 6A, M2, M4 i M6). Tots ells corresponen a sòls urbans de Flix Monzón o bé sòls agrícoles de regadiu situats aigües avall de l'embassament. Per tant, en algunes zones properes al riu Ebre existeix un problema ambiental relacionat amb el DDT.

La composició dels isòmers de DDTs de cada mostra de sòl ajuda a esbrinar el grau de degradació del DDT i fer-se una idea de l'època de l'aportació d'aquest compost. Tal i com s'observa a la Taula 5.13 tots els isòmers de DDTs estan correlacionats entre ells. En aquesta taula també s'observa que el contingut de carboni orgànic total (TOC) no correlaciona amb el contingut de cap isòmer de DDT excepte l'*o,p'*-DDE. El valor de TOC del conjunt de mostres estudiades varia entre 0.12 i 4.05%. Aquesta manca de correlació també es representa a la Figura 5.22. Encara que en molts estudis s'ha observat una correlació positiva entre la concentració de COPs i el valor de TOC del sòl, en aquest cas és difícil que existeixi aquesta relació perquè probablement es tracta de sòls amb aportacions recents de contaminants o bé que estan sota la influència de fonts contaminants.

Tal com s'ha descrit anteriorment, el DDT en sòls es pot transformar mitjançant processos biòtics i abiòtics als metabolits DDE i DDD (vegeu apartat 5.1.2), i per això la relació *DDTs/DDEs + DDDs* és indicadora de l'antiguitat de l'aplicació del DDT (Hitch i Day 1992). En els sòls estudiats en aquest capítol aquesta relació varia entre 0 i 1.39 (mitjana 0.39, Taula 5.12). Es considera una aplicació antiga de DDT quan aquest valor és inferior a 1. Aquest és el cas de la majoria de sòls estudiats excepte en les mostres SE1, M4, T2, URV 5C i la 13B.4 on aquesta relació és superior a 1 (Figura 5.23). S'observa a la Taula 5.13 com la relació

DDTs/DDEs + DDDs està correlacionada positivament amb els nivells d'*o,p'*-DDT i *p,p'*-DDT, no obstant, no està relacionada amb la suma total de DDTs. Coincideix el fet que les mostres 13B.4, M4 i URV 5C tenen un contingut molt alt de DDTs i alhora de la relació DDTs/DDEs + DDDs, però tanmateix les mostres SE1 i T2 tenen un contingut de DDTs baix i una relació >1.

L'isòmer més abundant en gairebé la totalitat de les mostres és el *p,p'*-DDE (Figura 5.23). Aquest és el producte de degradació del DDT més estable en el medi ambient. Quan l'isòmer dominant és el *p,p'*-DDD indica que la degradació del DDT s'ha produït per via anaeròbia (típic de zones inundades), aquest és el cas de les mostres M1, M5, S1, S2, C4 i D6. Totes elles són mostres de sòl que molt sovint queden cobertes per l'aigua del riu o bé inundades perquè corresponen a sòls dels arrossars del Delta de l'Ebre.

Taula 5.13. Coeficients de correlació (*test de Pearson*) entre parelles de variables en mostres de sòls (n = 30)

	TOC	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	Relació DDTs/DDEs + DDDs
TOC	1.000							
<i>o,p'</i>-DDE	0.364*	1.000						
<i>p,p'</i>-DDE	0.305	0.921**	1.000					
<i>o,p'</i>-DDD	0.283	0.754**	0.812**	1.000				
<i>p,p'</i>-DDD	0.248	0.779**	0.751**	0.843**	1.000			
<i>o,p'</i>-DDT	0.106	0.760**	0.822**	0.558**	0.526**	1.000		
<i>p,p'</i>-DDT	0.135	0.738**	0.837**	0.570**	0.527**	0.976**	1.000	
Relació DDTs/DDEs + DDDs	0.007	0.227	0.289	0.148	0.180	0.584**	0.608**	1.000

** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

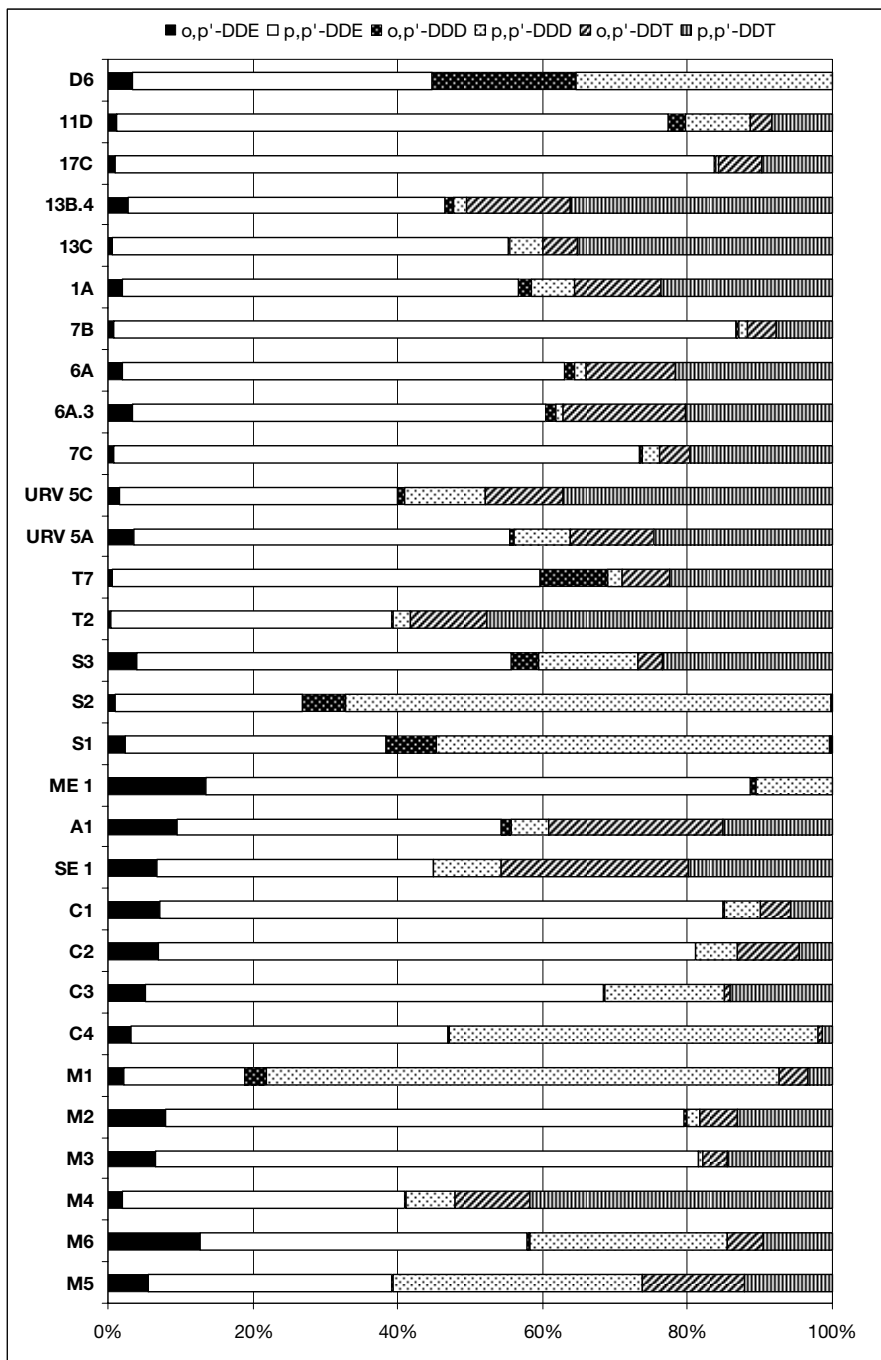


Figura 5.23. Composició dels isòmers de DDTs de les mostres de sòls

5.3.3 COMPOSICIÓ ENANTIOMÈRICA DE L' *o,p'*-DDT EN MOSTRES DE SÒLS

La composició enantiomèrica de l' *o,p'*-DDT s'ha calculat mitjançant el càlcul del valor d'EF tal i com es mostra a la Taula 5.1 d'aquest capítol. S'ha mesurat el valor d'EF de l'*o,p'*-DDT en aquells sòls on el contingut d'aquest compost és suficientment alt per garantir el càlcul precís d'aquest índex mitjançant la tècnica multidimensional explicada a l'apartat 5.2.3. Els

resultats de l'anàlisi de 19 mostres es recullen a la Taula 5.14. La mitjana i la desviació del valor d'EF s'han calculat a partir de tres injeccions repetides de cada mostra.

Taula 5.14. Composició enantiomèrica d'*o,p'*-DDT de mostres de sòls de la conca del riu Ebre

	EF Mitjana (n = 3)	EF Desviació (n = 3)	Probabilitat <i>t de Student</i>
M2	0.488	0.015	0.038*
M4	0.459	0.016	0.000**
M6	0.385	0.008	0.000**
C2	0.523	0.006	0.015*
SE1	0.495	0.004	0.235
A1	0.493	0.018	0.121
S3	0.428	0.031	0.000**
T2	0.519	0.006	0.024*
URV 5A	0.468	0.007	0.000**
URV 5C	0.429	0.008	0.000**
6A.3	0.501	0.008	0.509
7B	0.454	0.005	0.000**
1A	0.503	0.005	0.750
13C	0.464	0.009	0.000**
13B.4	0.494	0.004	0.065
11D	0.479	0.009	0.002**
17C	0.445	0.030	0.000**
P321¹	0.356	0.031	0.000**
P3.1¹	0.440	0.004	0.000**

** significativament diferent a la mescla racèmica $p < 0.01$

* significativament diferent a la mescla racèmica $p < 0.05$

¹mostres de sòls d'alta muntanya dels Pirineus pertanyents a la tesi doctoral de Roberto Quiroz (apartat 5.2.1)

La identificació de residus d'*o,p'*-DDT racèmics es determina per comparació de l'EF del sòl amb l'EF dels estàndards racèmics (Taula 5.10) mitjançant un test *t de Student*. Els valors de l'EF de l'*o,p'*-DDT obtinguts varien entre 0.356 i 0.523 (Taula 5.14). Els valors d'EF en 5 mostres de sòls no són diferents als valors d'EF de les mescles tècniques, o sigui, propers al valor racèmic quan es realitza el test comparatiu ($EF \sim 0.500$) (SE1, A1, 6A.3, 1A i 13B.4). Aquest fet indica una aportació recent d'aquest pesticida en aquests punts. La resta de sòls

presenten una desviació respecte el valor racèmic: 3 sòls amb un interval de confiança del 95 % i 11 del 99 % (Taula 5.14).

El valor d'EF més desviat del valor racèmic correspon a una mostra de sòl dels Pirineus (P321, EF = 0.356). Això indica que el DDT que es troba en aquesta zona remota ha patit un procés de degradació microbiològica. La Figura 5.24 ens mostra la distribució dels valors d'EF de totes les mostres de sòls i s'observa una preferència de degradació de l'enantiòmer (+) en gairebé tots els sòls (EF < 0.5), 12 dels 14 sòls amb residus no racèmics. En aquest cas, la degradació predominant de l'enantiòmer (+) no es pot atribuir a cap causa concreta, dependrà de la comunitat microbiana present als sòls. En la literatura científica es troben valors d'EF de l'*o,p'*-DDT > 0.5 i < 0.5 en igual proporció (Aigner et al. 1998; Wiberg et al. 2001; Bidleman i Leone 2004; Li et al. 2006). En un estudi realitzat en sòls urbans de la ciutat xinesa de Yinchuan també s'observa una preferència de degradació de l'enantiòmer (+) (Wang et al. 2009).

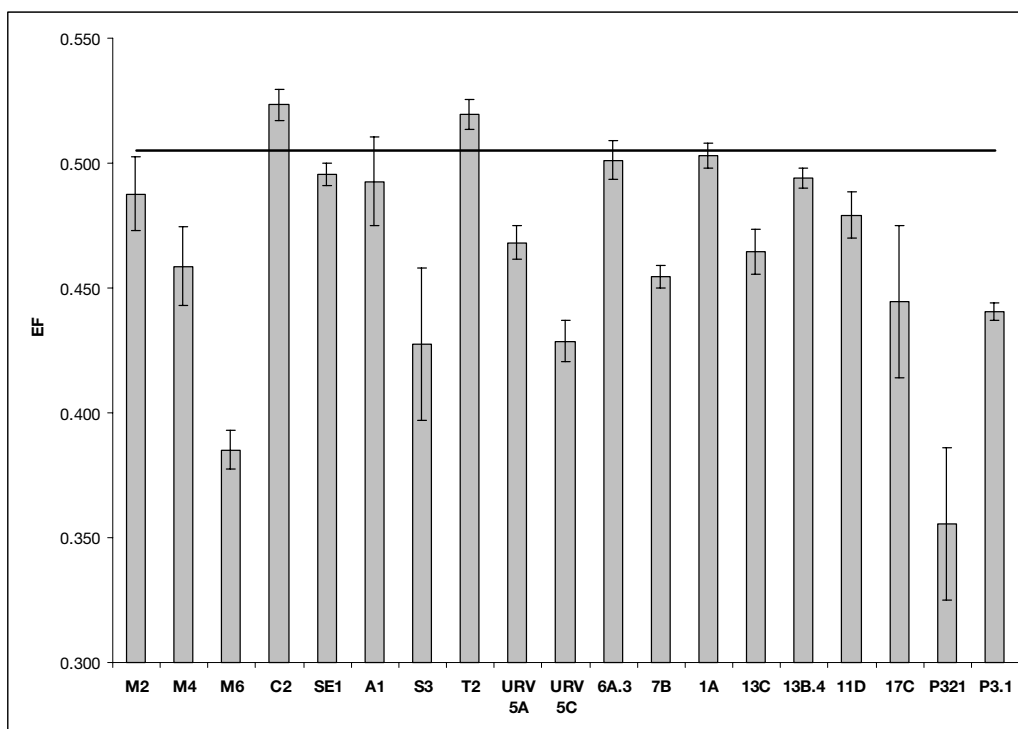


Figura 5.24. Representació de la composició enantiomèrica (EF) d' *o,p'*-DDT en mostres de sòls (la línia negra correspon a l'EF considerat com a mescla racèmica i igual a EF = 0.505).

Els sòls agrícoles situats aigües avall de Flix amb una composició racèmica dels residus de DDT (6A.3, 1A i 13B.4) corresponen a sòls molt influenciats per l'aigua del riu Ebre ja que estan situats a la terrassa baixa i molt propers a la llera del riu. A més a més s'inunden fàcilment amb les crescudes del riu i resten coberts d'aigua durant llargs períodes de temps. Coincideix el fet que els sòls 6A.3 i 13B.4 estan situats just després d'assuts i acumulen sediments fluvials. Aquest fet indica que molt probablement l'aigua del riu Ebre d'aquest tram transporta residus de composició racèmica de DDT que poden tenir origen en els

residus acumulats a l'embassament de Flix o bé altres aportacions il·legals que es facin d'aquest pesticida en aquest tram de riu. Les mostres SE1 i A1 també tenen una composició racèmica d'aquest pesticida, encara que els nivells de DDT siguin baixos. Això indica que l'aigua del riu Segre també transporta residus racèmics de DDT en el seu últim tram. A la **Figura 5.25** s'observa com la composició racèmica del DDT en els sòls no és només pròpia dels sòls amb continguts de DDTs molt alts sinó que existeixen sòls amb concentracions baixes de DDT però igualment amb una composició racèmica. Aquest fet també s'observa en altres estudis publicats a la literatura científica en mostres de sòls de diferents regions dels Estats Units, Canadà i Regne Unit (Aigner et al. 1998; Kurt-Karakus et al. 2005; Wong et al. 2009).

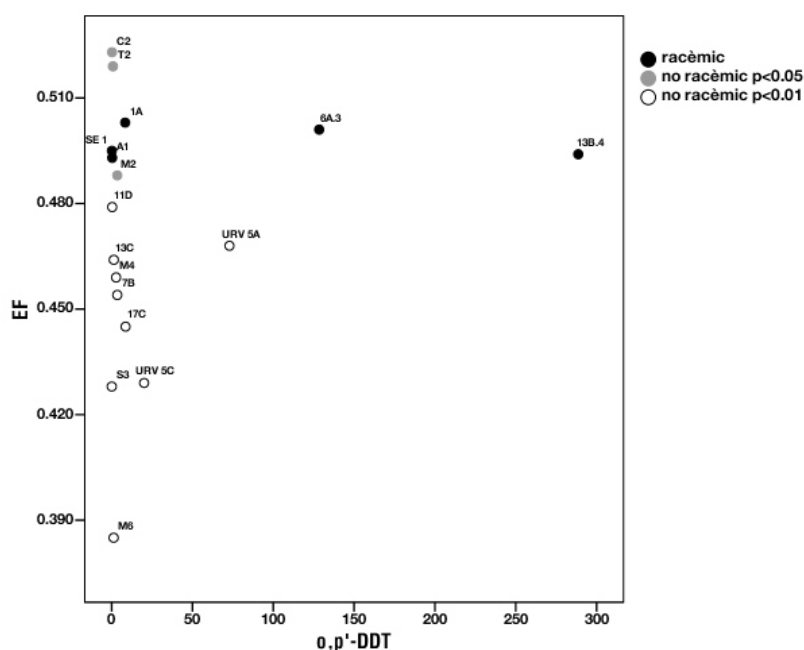


Figura 5.25. Representació d'EF versus la concentració d' o,p'-DDT

En principi, el càlcul de l'índex EF permetria discernir entre zones amb una aportació recent de DDT (composició racèmica) i zones on els residus de DDT corresponen a aplicacions en el passat i, per tant, han patit un procés de degradació microbiològica. Els resultats obtinguts en les mostres dels Pirineus, on hi arriben els contaminants després d'un transport atmosfèric a llarga distància, confirmen aquesta hipòtesi per què presenten uns dels valors d'EF més baixos.

Tal i com s'ha anat explicant en diverses ocasions al llarg d'aquesta memòria, la relació *DDTs/DDEs + DDDs* s'ha utilitzat com a indicadora de l'antiguitat de l'aplicació del DDT (Hitch i Day 1992). A priori, aquesta relació ens hauria de donar una informació gairebé coincident a la de l'índex EF. Tanmateix, tal i com s'observa a la **Figura 5.26** no existeix correlació entre els dos indicadors mesurats en les mostres de sòls d'aquest estudi. En aquesta figura es representa el valor absolut de la desviació respecte el valor racèmic

(expressat com a *abs (rac - EF)*) en lloc de l'índex EF. Aquest valor serà 0 si els residus d'*o,p'*-DDT són racèmics i com més alt sigui aquest valor més degradació enantioselectiva haurà patit l'*o,p'*-DDT. La Taula 5.15 mostra com la correlació entre *abs (rac - EF)* i la relació *DDT/DDE+DDD* no és significativa. El mateix passa amb les dades obtingudes per Aigner i col·laboradors en sòls agrícoles de l'àrea de Corn Belt, als Estats Units (Aigner et al. 1998) i les de Kurt-Karakus i col·laboradors en sòls remots procedents de diferents llocs del planeta (Kurt-Karakus et al. 2005).

Taula 5.15. Coeficients de correlació (*test de Pearson*) entre parelles de variables en mostres de sòls (n = 17)

	Relació <i>DDTs/DDEs + DDD</i> s	Abs (rac - EF) ¹	<i>o,p'</i> -DDT	Suma DDTs ²	TOC
Relació <i>DDTs/DDEs + DDD</i> s	1.000				
Abs (rac - EF)	-0.291	1.000			
<i>o,p'</i> -DDT	0.216	-0.137	1.000		
Suma DDTs	0.059	0.004	0.963**	1.000	
TOC	-0.096	.470*	-0.106	-0.081	1.000

¹ desviació respecte la mescla racèmica en valor absolut

² suma de tots els isòmers de DDE, DDD i DDT

** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

Una possible explicació de les diferències trobades entre els dos indicadors és que mentre la relació *DDT/DDE+DDD* ens informa de la degradació del DDT per tots els tipus de vies (degradació biòtica i abiòtica), l'EF sols ens dona informació de la degradació per via microbiològica. Una altra explicació seria que la desviació de l'EF respecte al valor considerat racèmic significa que hi ha hagut degradació de DDT però una desviació molt gran no implica més degradació en valor absolut. Tanmateix, quan es tracta de discriminar entre aportacions passades i recents de DDT en sòls, l'EF pot considerar-se un indicador millor, ja que la relació *DDT/DDE+DDD* pot estar influenciada per aportacions preferents d'un sol isòmer de DDT. A més a més, els productes de degradació del DDT (DDE i DDD) tenen pressions de vapor més altes que no pas el DDT. El *p,p'*-DDE és aproximadament vuit vegades més volàtil que el *p,p'*-DDT (Gliath i Spencer 1972), la H del *p,p'*-DDE és 7.95 mentre que la del *p,p'*-DDT és 2.36 (Suntio et al. 1988), fet que afavoriria la seva volatilització preferencial, el seu transport atmosfèric i posterior deposició en sòls allunyats del seu origen.

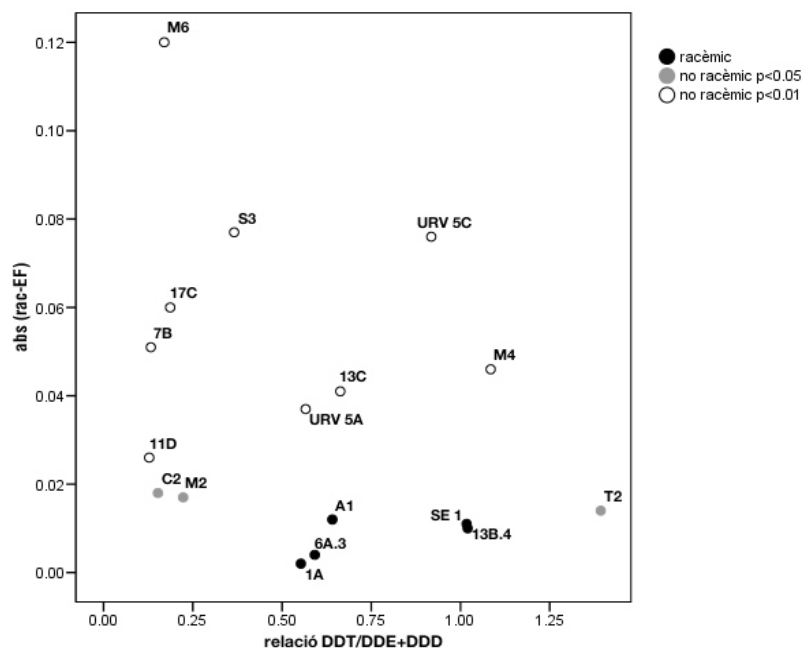


Figura 5.26. Representació de la desviació absoluta de l'EF respecte el valor racèmic i la relació $DDT/DDE + DDD$

El contingut de carboni orgànic total (TOC) del sòl pot influir en la degradació microbiana del DDT perquè un increment de la matèria orgànica suposa una font de carboni que facilita la degradació microbiològica (Zhang et al. 2006). En aquest estudi s'observa una certa tendència entre el valor del TOC i l' $abs(rac - EF)$ (Figura 5.27). Les mostres P321 i la P3.1 permeten obtenir una correlació positiva entre el TOC i $abs(rac - EF)$ (Taula 5.15), ja que són mostres riques en matèria orgànica i tenen una gran desviació respecte el valor racèmic. Si traiem aquestes dues mostres llavors ja no tenim cap correlació significativa. Aigner i col·laboradors i Kurt-Karakus i col·laboradors no observen aquesta correlació entre el TOC i els EFs de l' *o,p'*-DDT (Aigner et al. 1998; Kurt-Karakus et al. 2005). En canvi, si que es descriu a la literatura científica una relació entre el TOC i la degradació enantiomèrica d'alguns PCBs quirals en sòls (Koblicková et al. 2008).

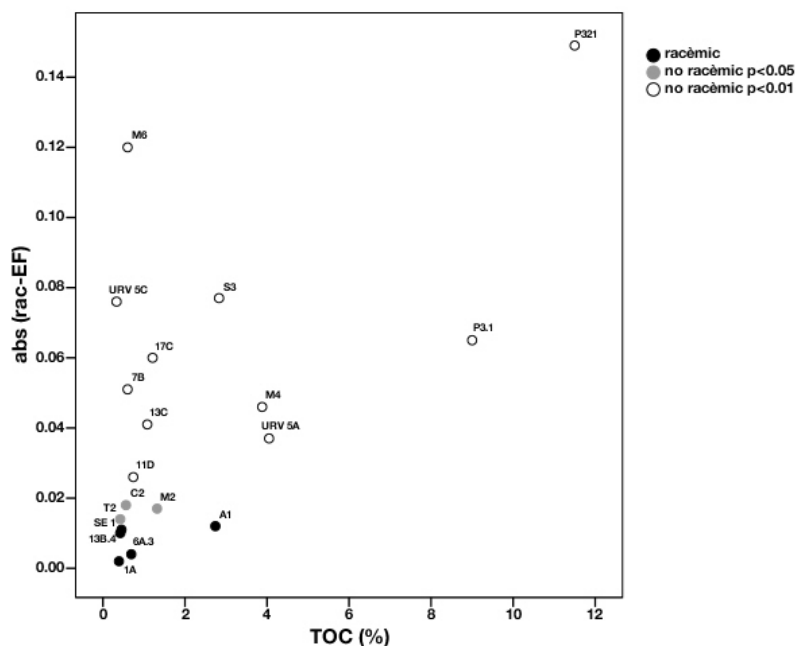


Figura 5.27. Representació del TOC (%) versus la desviació absoluta de l'EF respecte el valor racèmic

5.3.4 ORIGEN DEL DDT EN EL TRAM BAIX DEL RIU EBRE

Les concentracions dels isòmers *o,p'*-DDT i *p,p'*-DDT que es troben en els sòls del tram baix de la conca del riu Ebre es consideren anòmales pel fet que l'ús del DDT està totalment prohibit a Espanya des de l'any 1994. Com ja s'ha comentat aquests nivells es poden atribuir a l'aplicació històrica de DDT, a la síntesi i aplicació del dicofol, al transport atmosfèric a llarga distància des de zones on el seu ús està permès i a aplicacions furtives de DDT a l'actualitat.

El càlcul de la composició enantiomèrica (EF) ha posat de manifest que hi ha 5 punts on l'aportació de DDT es pot considerar recent. Aquests punts són els sòls SE1, A1, 6A.3, 1A i 13B.4. Aquesta aportació de DDT recent pot ésser en forma de DDT tècnic (mescla tècnica) o bé en forma de dicofol. Les mescles tècniques de DDT contenen aproximadament un 15 – 21% de l'isòmer *o,p'*-DDT i 65 – 85 % de *p,p'*-DDT, i la raó *o,p'*-/*p,p'*- acostuma a ser inferior a 0.3 (WHO/IPCS 1979; Venkatesan et al. 1996). L'estudi de cabanyes de Moçambic tractades amb DDT tècnic pel control de la malària realitzat al nostre laboratori durant l'any 2008 corrobora aquest resultat. La mitjana de la raó *o,p'*-/*p,p'*-DDT observat en la palla que cobreix aquestes cabanyes és de 0.17 ± 0.07 (n=42) (Manaca, 2008). D'altra banda, en les barreges comercials de dicofol d'origen xinès s'han observat quantitats d'*o,p'*-DDT equivalents o superiors als continguts de l'isòmer *p,p'*-DDT (o,p' -DDT/*p,p'*-DDT > 1) (Qiu et al.

2005). Similarment, en un estudi publicat l'any 1988 i realitzat en 19 barreges de dicofol que es comercialitzaven a Itàlia s'observa una relació mitjana d' $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ de 4.75 (Di Muccio et al. 1988). Tanmateix, un article molt recent realitzat en 14 mesclades de dicofol de Turquia s'observen valors d' $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ compresos entre 0.02 i 2.1 (Turgut et al. 2009).

Basant-se en aquests resultats, es pot acceptar com a criteri que una mostra ambiental presenta un valor elevat de la raó $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ (1.3 – 9.3) indica que el DDT s'ha introduït al medi ambient com a resultat de l'ús o existència del dicofol. Aquesta associació es realitza sota la premissa que l'isòmer $o,p'-DDT$ acostuma a ser metabolitzat en el medi ambient amb més rapidesa que el $p,p'-$ (Martijn et al. 1993) i que la degradació ambiental de les mesclades tècniques de DDT és improbable que produeixi relacions $o,p'-/p,p'-$ superiors a les de la mateixa mescla (Qiu et al. 2005).

Amb l'objectiu d'avaluar l'ús de la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ com a indicadora de contaminació de DDT provinent del dicofol en les mostres analitzades, atès que la bibliografia descriu valors molt diferents d'aquesta relació, s'ha determinat el contingut dels isòmers de DDT en barreges comercials de dicofol de marques comercialitzades a l'Estat Espanyol: Dicofoldoble[®], Acarin[®], Lariñana[®] i Lainco[®] (aquest últim és el producte pur de dicofol). Els resultats obtinguts s'inclouen a la Taula 5.16. A diferència de les barreges comercials de la Xina, en dues de les mesclades analitzades no es va detectar l' $o,p'-DDT$ ni el $p,p'-DDT$, una altra tenia només traces de $p,p'-DDT$, mentre que en l'Acarin[®] si que s'observen DDTs amb una relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ igual a 4.6. Cal resaltar que la producció de dicofol està permesa sempre i quan el contingut de DDTs sigui inferior a 0.1 g per cada 100 g de producte (EEC 1979). No hi ha cap mescla comercial de la Taula 5.16 que sobrepassi aquest llindar.

Els valors de la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ de les mostres de sòl estudiades en aquest capítol es mostren a la Taula 5.17 i a la Figura 5.28. Una possible aportació amb dicofol la atribuirem a una relació alta entre aquests dos isòmers, tenint en compte que la mescla de DDT tècnic té una relació <0.3 segons la bibliografia. El 53% de les mostres analitzades tenen una relació > 0.3 , per tant, es pot considerar que l'ús de dicofol representa una font important de DDT a la conca del riu Ebre. No obstant, els valors més alts d'aquesta relació es troben a les mostres M5, M1, C2, 6A.3, SE1 i A1. En el cas de les mostres 6A.3, SE1 i A1, això coincideix amb el fet que l'EF correspon al d'una mescla racèmica de DDT (Figura 5.28). Així doncs, probablement en aquests tres punts l'origen del DDT recent està relacionat amb usos locals de dicofol. Els altres dos sòls amb mesclades racèmiques (1A i 13B.4) tenen relacions entre 0.4 i 0.5, aquest valors no permeten establir una relació clara amb el dicofol. Finalment les mostres M5, M1 i C2 presenten valors alts d'aquesta relació encara que no es poden associar a contaminació recent de DDT ja que no se n'ha determinat l'EF.

Taula 5.16. Composició dels isòmers de DDTs en formulacions comercials espanyoles de dicofol

Marca comercial	g /100 mL de formulació								DDX total/dicofol (%)	Relació o,p' -DDT/ p,p' -DDT
	Dicofol	o,p' -DDE	p,p' -DDE	o,p' -DDD	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT	DDX total		
DICOFOLDOBLE	16	0.002	0.002	<nd	<nd	<nd	<nd	0.004	0.025	-
LARIÑANA	48	0.003	0.002	<nd	<nd	<nd	<nd	0.004	0.009	-
ACARIN	48	0.142	0.333	<nd	<nd	0.015	0.003	0.493	1.027	4.57
LAINCO ¹	pur (95.5%)	0.012	0.010	<nd	<nd	<nd	0.002	0.024	0.025	-

¹ producte sòlid, concentracions expressades en g/100 g producte sòlid

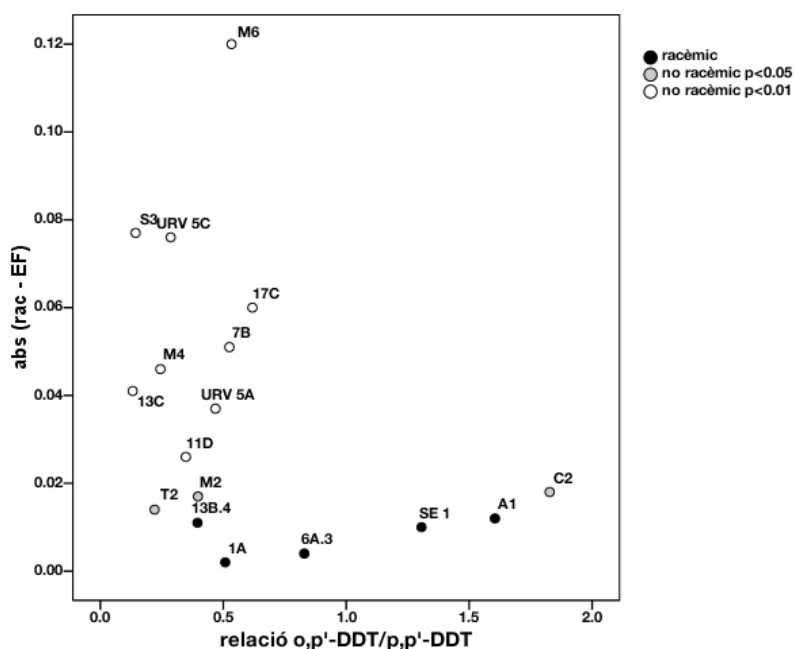


Figura 5.28. Representació de la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ versus la desviació absoluta de l'EF respecte el valor racèmic

En qualsevol cas la contaminació per dicofol no es pot associar a la planta de Monzón perquè els sòls del polígon industrial a on es troba la planta no presenten valors alts de la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ i tampoc no s'observa una continuïtat d'aportacions al llarg del riu Ebre.

Taula 5.17. Relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ de les mostres de sòl

Mostra	$o,p'-DDT/p,p'-DDT$	Mostra	$o,p'-DDT/p,p'-DDT$
M5	1.148	S3*	0.143
M6*	0.533	T2*	0.221
M4*	0.244	T7	0.288
M3*	0.237	URV 5A*	0.468
M2	0.397	URV 5C*	0.286
M1	1.181	7C	0.205
C4	<nd	6A.3*	0.829
C3	<nd	6A	0.568
C2*	1.833	7B*	0.525
C1	0.712	1A*	0.508
SE 1*	1.307	13C*	0.132
A1*	1.601	13B.4*	0.395
ME 1	<nd	17C*	0.619
S1	<nd	11D*	0.348
S2	<nd	D6	<nd

* mostres en les que s'ha determinat EF

5.4 CONCLUSIONS

Els resultats assolits en aquest capítol han permès concloure que:

Metodologia analítica:

- S'han observat diferències entre les tres tècniques instrumentals per l'anàlisi i quantificació correcta de tots els isòmers dels DDTs tenint en compte la degradació de l'*o,p'*-DDT i *p,p'*-DDT a l'injector de l'equip GC. Les tècniques que donen a lloc a valors més similars són GC-MS/NICI i GC-ECD amb injecció *on-column*.
- Les diferències observades entre les tres tècniques instrumentals en la relació *DDTs/DDEs + DDDs* no són suficientment grans per a què puguin donar a lloc a interpretacions diferents en l'època d'aplicació del DDT.
- Es proposa la tècnica GC-MS/NICI utilitzant patrons de DDT deuterats i marcats isotòpicament ja que és la més fiable per a la quantificació de DDTs, atès que la degradació del DDT es controla en cadascuna de les mostres analitzades.

Nivells de DDTs en mostres de sòls:

- L'anàlisi dels nivells de DDTs en mostres de sòls del tram baix de la conca del riu Ebre ens permet identificar almenys dues fonts de contaminació importants corresponents a les plantes electroquímiques de Flix i Monzón.
- La dispersió de DDTs a Monzón té lloc per via atmosfèrica i no per l'abocament d'aigües residuals al riu Cinca. Els sòls més contaminats es troben al polígon industrial adjacent, en canvi els sòls d'aigües avall del riu Cinca no presenten nivells anòmals de DDT.
- Els sediments contaminats de l'embassament de Flix tenen un impacte en els nivells de DDTs dels sòls agrícoles regats amb aigua del riu Ebre o bé que s'inunden durant els períodes de crescudes del riu. També existeix de forma simultània una dispersió atmosfèrica de DDTs perquè els sòls urbans del poble de Flix presenten un contingut en DDTs molt alt.

Composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT:

- S'ha estudiat la composició enantiomèrica de l'*o,p'*-DDT en 19 mostres de sòls. S'han identificat 5 sòls que contenen residus de DDT no degradats microbiològicament. Aquests corresponen a sòls sota la influència de l'aigua del riu Segre (SE1 i A1) i sòls agrícoles situats aigües avall de l'embassament de Flix (6A.3, 1A i 13B.4). Aquest fet indica que molt probablement l'aigua del riu Ebre a partir de Flix transporta residus de composició racèmica de DDT que poden tenir origen en els residus acumulats a l'embassament de Flix o bé altres aportacions il·legals que es facin d'aquest pesticida en aquest tram de riu. D'aquesta mateixa manera l'aigua del riu Segre també transporta residus racèmics de DDT en el seu últim tram.
- No s'ha observat una correlació entre la composició enantiomèrica (índex EF) i la relació $DDTs/DDDs + DDEs$, ambdós indicadors utilitzats per discriminar entre aplicacions recents i passades de DDT, en les mostres de sòls. A la vista d'aquests resultats, s'ha considerat l'EF un indicador millor, perquè la relació $DDT/DDE+DDD$ pot està influenciada per aportacions preferents d'un sol isòmer de DDT. A més a més, els productes de degradació del DDT (DDE i DDD) tenen pressions de vapor més altes que no pas el DDT fet que afavoriria la seva volatilització preferencial, el seu transport atmosfèric i posterior deposició en sòls allunyats del seu origen.

Origen del DDT en el tram baix del riu Ebre:

- S'ha utilitzat la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$ com a indicadora de contaminació de DDT relacionada amb el dicofol tenint en compte que en una mescla de DDT tècnic aquesta relació és inferior a 0.3.
- Basant-nos amb la relació $o,p'-DDT/p,p'-DDT$, s'han identificat tres sòls amb residus racèmics de DDT i alhora relacionats amb el dicofol. Aquests sòls estan localitzats en el tram baix del riu Segre (SE1 i A1) i aigües avall de l'embassament de Flix (6A.3) i molt probablement representen usos locals d'aquest insecticida.

CONCLUSIONS

Aquesta tesi ha intentat desvetllar quin és l'impacte de la contaminació per COPs en el tram baix del riu Ebre. Atès que les conclusions específiques de cadascun dels capítols ja s'han presentat, a continuació només s'indicaran els resultats més rellevants d'aquesta tesi:

Dispersió atmosfèrica de contaminants emesos per la planta de Flix

L'activitat actual de la planta electroquímica de Flix i/o els sediments contaminats emmagatzemats a l'embassament de Flix encara actuen com a font d'emissió dels següents contaminants: Hg, PeCB, HCB, PCBs, DDEs, DDDs i DDTs, PCEs i PCNs. Molts d'aquests contaminants ja no es fabriquen a la planta de Flix perquè la seva producció i ús està prohibit actualment, així doncs, tot indica que els sediments contaminats que es troben al riu Ebre i a l'entorn de la planta de Flix actuen com a font d'emissió. Els contaminants que s'emeten en quantitats més altes són l'HCB i l'OCE, ambdós són subproductes de l'activitat actual de la planta. Es detecten valors atmosfèrics dels contaminants provinents de Flix a diversos quilòmetres de la font d'emissió.

Impacte de la planta de Flix en l'activitat agrícola del tram baix de la conca del riu Ebre

Existeix mobilització dels sediments contaminats situats a la llera del riu Ebre a Flix i aquesta influeix en la càrrega contaminant de l'aigua del tram baix del riu Ebre i conseqüentment en el contingut de COPs d'alguns sòls agrícoles, principalment aquells que estan situats a prop del llit de riu o bé reguen amb quantitats molt elevades d'aigua, com els arrossars del Delta de l'Ebre. Tanmateix, la transferència de contaminants del sòl a la part comestible del producte agrícola que s'hi cultiva no succeeix per via radicular, sinó que la incorporació directa dels COPs des de l'aire a la part superficial del producte és molt més significativa. Tot i l'existència de sòls agrícoles contaminats, els productes agrícoles que s'hi cultiven compleixen amb escreix la legislació vigent i no representen cap risc per a la salut humana. Així doncs, la qualitat dels productes agrícoles cultivats en sòls regats amb aigua del riu Ebre no es veu afectada per la presència de contaminants.

Mobilització dels contaminants de l'embassament de Flix aigües avall del riu Ebre

Els nivells de COPs dels sediments fluvials de l'entorn de Flix (embassament i meandre) continuen sent molt alts, tal i com ja es coneixia pels estudis realitzats durant els anys 2000 i 2001. A partir del 2000 fins a l'actualitat no hi ha hagut disminució de cap grup de contaminants a l'àrea de Flix i a més a més existeix una influència clara d'aquests residus abocats a l'embassament en les concentracions dels sediments fluvials localitzats aigües avall d'aquest punt.

Origen dels residus de DDT de la conca del riu Ebre

Les plantes de Monzón i Flix influeixen en els nivells de DDTs del seu entorn. A Monzón aquesta influència succeeix per via atmosfèrica i no per l'abocament d'aigües residuals al riu Cinca. No s'ha observat, per tant, un impacte en el riu. La dispersió de contaminants a Flix succeeix tan per via atmosfèrica com per la mobilització dels sediments contaminats localitzats a la llera del riu Ebre. Les dades obtingudes en cadascun dels capítols d'aquesta tesi indiquen que encara hi ha aportacions recents d'aquest pesticida en alguns punts de la conca del riu Ebre. Gràcies a la determinació de la composició enantiomèrica del DDT en sòls s'han identificat àrees amb aportacions recents de DDT: tram baix del riu Segre i en alguns punts aigües avall de l'embassament de Flix. En alguns casos aquesta aportació recent de DDT s'ha relacionat amb l'ús local de l'acaricida dicofol.

BIBLIOGRAFIA

A

- Abad, E., J. Aguilar, et al. (2005). Diagnóstico de la Calidad Ambiental de la Ría de Huelva, Junta Andalucía-CSIC.
- Aceves, M., J. Grimalt, et al. (1988). "Analysis of hydrocarbons in aquatic sediments. II. Evaluation of common preparative procedures for petroleum and chlorinated hydrocarbons." Journal of Chromatography A **436**(C): 503-509.
- Aigner, E. J., A. D. Leone, et al. (1998). "Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the U.S. Corn Belt." Environmental Science and Technology **32**(9): 1162-1168.
- Aislabie, J. M., N. K. Richards, et al. (1997). "Microbial degradation of DDT and its residues - a review." New Zealand Journal of Agricultural Research **40**(2): 269-282.
- Albaiges, J., A. Farran, et al. (1987). "Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes." Marine Environmental Research **22**(1): 1-18.
- Alcock, R. E., A. E. Johnston, et al. (1993). "Long-Term Changes in the Polychlorinated Bipheyl Content of United Kingdom Soils." Environmental Science and Technology **27**: 1918-1923.
- Álvarez-Pedrerol, M., N. Ribas-Fito, et al. (2008). "Effects of PCBs, p,p'-DDT, p,p'-DDE, HCB and beta-HCH on thyroid function in preschool children." Occupational and Environmental Medicine **65**(7): 452-457.
- Amaral, O. C., R. Otero, et al. (1996). "Volatile and semi-volatile organochlorine compounds in tap and riverine waters in the area of influence of a chlorinated organic solvent factory." Water Research **30**(8): 1876-1884.
- Armitage, J. M., M. Hanson, et al. (2006). "Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden." Science of The Total Environment **371**(1-3): 344-352.

B

- Bacci, E., D. Calamari, et al. (1986). "Chlorinated hydrocarbons in lichen and moss samples from the Antarctic Peninsula." Chemosphere **15**(6): 747-754.

- Bacci, E., M. J. Cerejeira, et al. (1990). "Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves: The azalea model." Chemosphere **21**(4-5): 525-535.
- Bailey, R. E. (2001). "Global hexachlorobenzene emissions." Chemosphere **43**(2): 167-182.
- Ballester, F., M. Sala, et al. (2000). "Serum concentrations of hexachlorobenzene in family members of workers in an electrochemical factory." Scandinavian Journal of Work Environment and Health **26**(1): 67-70.
- Ballschmiter, K. i M. Zell (1980). "Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures." Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie **302**: 20-31.
- Barber, J. L., A. J. Sweetman, et al. (2005). "Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes." Science of the Total Environment **349**(1-3): 1-44.
- Bargagli, R., C. Barghigiani, et al. (1986). "Mercury in vegetation of the Mount Amiata area (Italy)." Chemosphere **15**(8): 1035-1042.
- Barriada-Pereira, M., M. J. Gonzalez-Castro, et al. (2005). "Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain)." Chemosphere **58**(11): 1571-1578.
- Bates, M. N., D. J. Hannah, et al. (1994). "Chlorinated organic contaminants in breast milk of New Zealand women." Environmental Health Perspectives **102**(SUPPL. 1): 211-217.
- Bettinetti, R., C. Giarei, et al. (2003). "Chemical analysis and sediment toxicity bioassays to assess the contamination of the River Lambro (Northern Italy)." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **45**(1): 72-78.
- Bhanti, M. i A. Taneja (2005). "Monitoring of organochlorine pesticide residues in summer and winter vegetables from Agra, India - A case study." Environmental Monitoring and Assessment **110**(1-3): 341-346.
- Bi, X., S. Chu, et al. (2002). "Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of WenTai area in China." Agriculture, Ecosystems and Environment **89**(3): 241-252.
- Bidleman, T. F. i R. L. Falconer (1999). "Using enantiomers to trace pesticide emissions." Environmental Science and Technology **33**(9).

- Bidleman, T. F. i A. D. Leone (2004). "Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States." Environmental Pollution **128**(1-2): 49-57.
- Bidleman, T. F., A. D. Leone, et al. (2006). "Emission of legacy chlorinated pesticides from agricultural and orchard soils in British Columbia, Canada." Environmental Toxicology and Chemistry **25**(6): 1448-1457.
- Blais, J. M., K. L. Froese, et al. (2003). "Assessment and characterization of polychlorinated biphenyls near a hazardous incinerator: analysis of vegetation, snow and sediments." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(1): 126-133.
- Bobovnikova, T. I., L. B. Alekseeva, et al. (2000). "The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contamination by polychlorinated biphenyls." The Science of The Total Environment **246**(1): 51-60.
- Bohme, F., K. Welsch-Pausch, et al. (1999). "Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability." Environmental Science and Technology **33**(11): 1805-1813.
- BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. MINISTERIO DE LA PRESIDENCIA (2008). <<http://www.boe.es>> (consultat desembre 2008)
- Borghini, F., J. O. Grimalt, et al. (2005). "Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica)." Chemosphere **58**(3): 271-278.
- Bosch, C., A. Olivares, et al. (2009). "Identification of water soluble and particle bound compounds causing sublethal toxic effects. A field study on sediments affected by a chlor-alkali industry". Aquatic Toxicology, (in press). doi: 10.1016/j.aquatox.2009.05.11
- Brorstrom-Lundén, E. i C. Lofgren (1998). "Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles." Environmental Pollution **102**(1): 139-149.
- Burge, W. D. (1971). "Anaerobic decomposition of DDT in soil: cacceleration by volatile components of alfalfa." Journal of Agricultural and Food Chemistry **19**(2): 375-378.

Buser, H.-R. i M. D. Müller (1995). "Isomer and Enantioselective Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in Sewage Sludge under Anaerobic Conditions." Environmental Science and Technology **29**: 664-672.

C

Calamari, D., E. Bacci, et al. (1991). "Role of Plant Biomass in the Global Environmental Partitioning of Chlorinated Hydrocarbons." Environmental Science and Technology **25**(8): 1489-1495.

Calamari, D., P. Tremolada, et al. (1994). "Chlorinated Hydrocarbons in Pine Needles in Europe - Fingerprint for the Past and Recent Use." Environmental Science and Technology **28**(3): 429-434.

Carrasco, L., S. Díez, et al. (2008). "Assessment of mercury and methylmercury pollution with zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in the Ebro River (NE Spain) impacted by industrial hazardous dumps." Science of The Total Environment **407**(1): 178-184.

Carrizo, D. i J. O. Grimalt (2006). "Rapid and simplified method for the analysis of polychloronaphthalene congener distributions in environmental and human samples by gas chromatography coupled to negative ion chemical ionization mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1118**(2): 271-277.

Carrizo, D., J. O. Grimalt, et al. (2006). "Physical-chemical and maternal determinants of the accumulation of organochlorine compounds in four-year-old children." Environmental Science and Technology **40**(5): 1420-1426.

Carrizo, D. i J. O. Grimalt (2009). "Gas chromatography-mass spectrometric analysis of polychlorostyrene congener mixtures in sediments, humans sera and cord sera" Journal of Chromatography A **1216** (30): 5723-5729.

Carvalho, F. P. (1995). "²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry." Science of the Total Environment **159**(2-3): 201-214.

Chen, I. M., F. C. Chang, et al. (2000). "Specificity of Microbial Activities in the Reductive Dechlorination of Chlorinated Benzenes." Water Environment Research **72**(6-7): 675-679.

- Chen, S., L. Shi, et al. (2007). "Determination of organochlorine pesticide residues in rice and human and fish fat by simplified two-dimensional gas chromatography." Food Chemistry **104**(3): 1315-1319.
- Chen, Y., C. Wang, et al. (2005). "Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants." Environment International **31**(6): 778-783.
- Chu, S., M. Cai, et al. (1999). "Soil-plant transfer of polychlorinated biphenyls in paddy fields." The Science of The Total Environment **234**(1-3): 119-126.
- Chu, S., A. Covaci, et al. (2003). "The distribution of octachlorostyrene (OCS) in environmental samples from Europe." Journal of Environmental Monitoring **5**: 619-625.
- Cid Montanes, J. F., R. W. Risebrough, et al. (1990). "Estimated inputs of organochlorines from the River Ebro into the northwestern Mediterranean." Marine Pollution Bulletin **21**(11): 518-523.
- Cliath, M. M. i W. F. Spencer (1972). "Dissipation of pesticides from soil by volatilization of degradation products. I. Lindane and DDT." Environmental Science and Technology **6**(10): 910-914.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL EBRO (CHE) (2008). <<http://www.chebro.es>> (consulta noviembre 2008)
- CONSEJERÍA DE MEDIO AMBIENTE. JUNTA DE ANDALUCÍA.
<<http://www.juntadeandalucia.es/servicios/publicaciones/detalle/45405.html>> (consultat febrer 2009)
- Covaci, A., C. Hura, et al. (2001). "Selected persistent organochlorine pollutants in Romania." Science of the Total Environment **280**(1-3): 143-152.
- Creaser, C. S. i A. R. Fernandes (1986). "Background levels of polychlorinated biphenyls in British soils." Chemosphere **15**(4): 499-508.
- Cullen, A. C., D. J. Vorhees, et al. (1996). "Influence of harbor contamination on the level and composition of polychlorinated biphenyls in produce in greater New Bedford, Massachusetts." Environmental Science and Technology **30**(5): 1581-1588.

D

Davidson, D. A., A. C. Wilkinson, et al. (2003). "Orographic Cold-Trapping of Persistent Organic Pollutants by Vegetation in Mountains of Western Canada." Environmental Science and Technology **37**(2): 209-215.

Dawn Pier, M., B. A. Zeeb, et al. (2002). "Patterns of contamination among vascular plants exposed to local sources of polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic and Subarctic." The Science of The Total Environment **297**(1-3): 215-227.

De Alencastro, L. F., D. Grandjean, et al. (2003). "Application of multidimensional (heart-cut) gas chromatography to the analysis of complex mixtures of organic pollutants in environmental samples." Chimia **57**(9): 499-504.

de la Cal, A., E. Eljarrat, et al. (2008). "Spatial variation of DDT and its metabolites in fish and sediment from Cinca River, a tributary of Ebro River (Spain)." Chemosphere **70**(7): 1182-1189.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE (DMAH) (2008)

http://mediambient.gencat.net/cat/ciutadans/informacio_ambiental/Flix (consulta novembre 2008)

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE. GENERALITAT DE CATALUNYA (2008b). Cartografia. Classificació dels usos del sòl a Catalunya 2002. http://mediambient.gencat.cat/cat/el_departament/cartografia/fitxes/ (consultat desembre 2008)

Dettenmaier, E. M., W. J. Doucette, et al. (2009). "Chemical Hydrophobicity and Uptake by Plant Roots." Environmental Science and Technology **43**(2): 324-329.

Di Muccio, A., I. Camoni, et al. (1988). "Survey of DDT-like compounds in Dicofol formulations." Ecotoxicology and Environmental Safety **16**(2): 129-132.

Dill, C., T. Kuiken, et al. (2006). "Diurnal variation of dissolved gaseous mercury (DGM) levels in a southern reservoir lake (Tennessee, USA) in relation to solar radiation." Science of The Total Environment **357**(1-3): 176-193.

Dimond, J. B. and R. B. Owen (1996). "Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine." Environmental Pollution **92**(2): 227-230.

- Dixon, R. K., S. Brown, et al. (1994). "Carbon pools and flux of global forest ecosystems." Science **263**(5144): 185-190.
- Dmitruk, U., M. Piasek, et al. (2008). "Persistent organic pollutants (POPs) in bottom sediments of the Vistula river, Poland." Clean - Soil, Air, Water **36**(2): 222-229.
- Dragan, D., S. Cucu-Man, et al. (2006). "Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and sediments from Eastern Romania." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **86**(11): 833-842.
- Duarte-Davidson, R. i K. C. Jones (1996). "Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural soils: II. The potential for transfers to plants and grazing animals." Science of the Total Environment **185**(1-3): 59-70.

E

- EEC (1979). Council Directive 79/117/EEC of 21 December 1978 prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances, Official Journal. **L 33**: p.36.
- EEC (1993). Council Directive 93/58/EEC of 29 June 1993 relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on fruit and vegetables Official Journal. **L 211**: P. 0006 - 0039.
- EEC (2006). Council Directive 2006/11/EEC of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community, Official Journal. **L 64/52**.
- Eisenreich, S. J., B. B. Looney, et al. (1981). "Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem." Environmental Science and Technology **15**(1): 30-38.
- Eljarrat, E., M. Á. Martínez, et al. (2008). "Distribution and biological impact of dioxin-like compounds in risk zones along the Ebro River basin (Spain)." Chemosphere **71**: 1156-1161.
- EPA (1996). Method for the Determination of Organochlorine Pesticides by Capillary Column Gas Chromatography, Office of Research and Development. **EPA-8000, 8081A**: pp.1-44.
- ERCROS (2008). <<http://www.ercros.es>> (consulta novembre 2008)
- Ericksen, J. A., M. S. Gustin, et al. (2003). "Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage." Atmospheric Environment **37**(12): 1613-1622.

Erickson, M. (1997). Analytical chemistry of PCBs. Lewis Publishers.

España (1994). Orden de 4 de febrero de 1994 por la que se prohíbe la comercialización y utilización de plaguicidas de uso ambiental que contienen determinados ingredientes activos peligrosos, Boletín Oficial del Estado. **41**: p. 5132.

España (1994). Real Decreto 280/1994, de 18 de febrero, establece los límites máximos de residuos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal, Boletín Oficial del Estado. **274**: 37507.

España (2005). Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, establece la relación de actividades potencialmente contaminadas del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, Boletín oficial del Estado. **15**: 1833.

E

Falandysz, J., L. Strandberg, et al. (1996). "Polychlorinated naphthalenes in sediment and biota from the Gdansk Basin, Baltic Sea." Environmental Science and Technology **30**(11): 3266-3274.

Falandysz, J., B. Brudnowska, et al. (2001). "Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of Poland." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **40**(2): 173-178.

Falcó, G., A. Bocio, et al. (2004). "Dietary intake of hexachlorobenzene in Catalonia, Spain." Science of The Total Environment **322**(1-3): 63-70.

Falconer, R. L. i T. F. Bidleman (1994). "Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution." Atmospheric Environment **28**(3): 547-554.

Falconer, R. L., T. F. Bidleman, et al. (1997). "Chiral Pesticides in Soils of the Fraser Valley, British Columbia." Journal of Agricultural and Food Chemistry **45**(5): 1946-1951.

Fernandes, D., J. Potrykus, et al. (2002). "The combined use of chemical and biochemical markers to assess water quality in two low-stream rivers (NE Spain)." Environmental Research **90**(2): 169-178.

Fernandez, M. A., C. Alonso, et al. (1999). "Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain)." Chemosphere **38**(1): 33-43.

- Finizio, A., D. Mackay, et al. (1997). "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols." Atmospheric Environment **31**(15): 2289-2296.
- Finizio, A., T. F. Bidleman, et al. (1998). "Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia." Chemosphere **36**(2): 345-355.
- Foreman, W. T. i P. M. Gates (1997). "Matrix-enhanced degradation of p,p'-DDT during gas chromatographic analysis: A consideration." Environmental Science and Technology **31**(3): 905-910.
- Fu, S., S. Chu, et al. (2001). "Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **66**(2): 171-177.

G

- Gaggi, C., E. Bacci, et al. (1985). "Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: An indication of the tropospheric contamination level." Chemosphere **14**(11-12): 1673-1686.
- Geisz, H. N., R. M. Dickhut, et al. (2008). "Melting Glaciers: A Probable Source of DDT to the Antarctic Marine Ecosystem." Environmental Science and Technology **42**(11): 3958-3962.
- Gómara, B., M. J. González, et al. (2008). "Unexpected high PCB and total DDT levels in the breeding population of red kite (*Milvus milvus*) from Doñana National Park, south-western Spain." Environment International **34**(1): 73-78.
- Gómez, A. (2003). Contaminants orgànics persistents a la conca Mediterrània. El cas del Delta de l'Ebre. Departament de Química Ambiental. Barcelona, UAB-CSIC.
- Gómez-Gutiérrez, A. I., E. Jover, et al. (2006). "Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs." Chemosphere **65**(2): 224-236.
- Gong, Z. M., S. Tao, et al. (2004). "Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China." Chemosphere **54**(8): 1247-1253.
- González, M., K. S. B. Miglioranza, et al. (2005). "Evaluation of conventionally and organically produced vegetables for high lipophilic organochlorine pesticide (OCP) residues." Food and Chemical Toxicology **43**(2): 261-269.

Grimalt, J. O. (1983). Geoquímica orgànica de sistemes deltaics. Barcelona, Universitat Autònoma de Barcelona. 55 pàgines.

Grimalt, J. O., J. I. Gomez-Belinchon, et al. (1988). "Water-phase distribution of hexachlorobenzene in a deltaic environment (Ebre Delta, Western Mediterranean)." Chemosphere **17**(10): 1893-1903.

Grimalt, J. O., J. Sunyer, et al. (1994). "Risk excess of soft-tissue sarcoma and thyroid cancer in a community exposed to airborne organochlorinated compound mixtures with a high hexachlorobenzene content " I. J.Cancer **56**: 200-204.

Grimalt, J. O., J. A. Sanchez-Cabeza, et al. (2003). "Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats persistents i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals." Informe final. ACA/CIRIT (256 pàg).

Grimalt, J. O., B. L. van Drooge, et al. (2004). "Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes." Chemosphere **54**(10): 1549-1561.

Grimalt, J. O. i B. L. van Drooge (2006). "Polychlorinated biphenyls in mountain pine (*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains (Catalonia, Spain)." Ecotoxicology and Environmental Safety **63**(1): 61-67.

Guenzi, W. D. i W. E. Beard (1967). "Anaerobic biodegradation of DDT to DDD in soil." Science **156**: 1116-1117.

Guillén, J. i A. Palanques (1992). "Sediment dynamics and hydrodynamics in the lower course of a river highly regulated by dams: the Ebro River." Sedimentology **39**(4): 567-579.

H

Harner, T. i T. F. Bidleman (1996). "Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls." Journal of Chemical and Engineering Data **41**(4): 895-899.

Harner, T. i D. Mackay (1995). "Measurement of Octanol - Air Partition-Coefficients for Chlorobenzenes, Pcb's, and Ddt." Environmental Science and Technology **29**(6): 1599-1606.

Harner, T., J. L. Wideman, et al. (1999). "Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils." Environmental Pollution **106**(3): 323-332.

- Harner, T., K. Wiberg, et al. (2000). "Enantiomer fractions are preferred to enantiomer ratios for describing chiral signatures in environmental analysis." Environmental Science and Technology **34**(1): 218-220.
- Heberer, T. i U. Dunnbier (1999). "DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant." Environmental Science and Technology **33**(14): 2346-2351.
- Hermanson, M. H. i R. A. Hites (1990). "Polychlorinated-Biphenyls in Tree Bark." Environmental Science and Technology **24**(5): 666-671.
- Hildebrandt, A., M. Guillamón, et al. (2008). "Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain)." Water Research **42**(13): 3315-3326.
- Hildebrandt, A., S. Lacorte, et al. (2008). "Occurrence and Fate of Organochlorinated Pesticides and PAH in Agricultural Soils from the Ebro River Basin." Archives of Environmental Contamination and Toxicology: 1-9.
- Hinckley, D. A., T. F. Bidleman, et al. (1990). "Determination of Vapor-Pressures for Nonpolar and Semipolar Organic-Compounds from Gas-Chromatographic Retention Data." Journal of Chemical and Engineering Data **35**(3): 232-237.
- Hitch, R. K. i H. R. Day (1992). "Unusual persistence of DDT in some Western USA soils." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **48**(2): 259-264.
- Holoubek, I., P. Korinek, et al. (2000). "The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales." Environmental Pollution **109**(2): 283-292.
- Huckabee, J. W., F. Sanz Diaz, et al. (1983). "Distribution of mercury in vegetation at Almaden, Spain." Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological **30**(3): 211-224.
- Hülster, A., J. F. Müller, et al. (1994). "Soil-plant transfer of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (Cucurbitaceae)." Environmental Science and Technology **28**(6): 1110-1115.
- !
- Ibáñez, C., N. Prat, et al. (1996). "Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro river and its estuary." Regulated Rivers: Research and Management **12**(1): 51-62.

Incorvia Mattina, M. J., W. Iannucci-Berger, et al. (2000). "Chlordane uptake and its translocation in food crops." Journal of Agricultural and Food Chemistry **48**(5): 1909-1915.

Iwata, H., S. Tanabe, et al. (1994). "Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes." Environmental Pollution **85**(1): 15-33.

Iwata, H., S. Tanabe, et al. (1995). "Persistent Organochlorine Residues in Air, Water, Sediments, and Soils from the Lake Baikal Region, Russia." Environmental Science and Technology **29**(3): 792-801.

J

Jarnberg, U., L. Asplund, et al. (1993). "Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in swedish sediment and biota: levels, patterns, and time trends." Environmental Science and Technology **27**(7): 1364-1374.

Jensen, S., A. Johnels, et al. (1969). "DDT and PCB in marine animals from Swedish waters." Nature **224**: 247-250.

Jensen, S., G. Eriksson, et al. (1992). "Atmospheric pollution by persistent organic compounds: Monitoring with pine needles." Chemosphere **24**(2): 229-245.

Jones, K. C., G. Sanders, et al. (1992). "Evidence for a Decline of PCBs and PAHs in Rural Vegetation and Air in the United-Kingdom." Nature **356**(6365): 137-140.

Jones, K. C. i P. De Voogt (1998). "Persistent organic pollutants (POPs): State of the science." Environmental Pollution **100**(1-3): 209-221.

K

Kaminsky, R. i R. A. Hites (1984). "Octachlorostyrene in Lake Ontario: Sources and fates." Environmental Science and Technology **18**(4): 275-279.

Kannan, K., T. Imagawa, et al. (1998). "Isomer-Specific Analysis and Toxic Evaluation of Polychlorinated Naphthalenes in Soil, Sediment, and Biota Collected near the Site of a Former Chlor-Alkali Plant." Environmental Science and Technology **32**: 2507-2514.

Kanta Sharma, S., K. V. Sadasivam, et al. (1987). "DDT degradation by bacteria from activated sludge." Environment International **13**(2): 183-190.

- Kelderman, P., W. M. E. Drossaert, et al. (2000). "Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands)." Water Research **34**(3): 936-944.
- Kim, K. S., S. C. Lee, et al. (2009). "Survey on organochlorine pesticides, PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river, Korea." Chemosphere **75**(5): 580-587.
- Koblicková, M., L. Ducek, et al. (2008). "Can physicochemical and microbial soil properties explain enantiomeric shifts of chiral organochlorines?" Environmental Science and Technology **42**(16): 5978-5984.
- Kocan, A., J. Petrik, et al. (2001). "Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia." Chemosphere **43**(4-7): 595-600.
- Komp, P. i M. S. McLachlan (1997). "Octanol/air partitioning of polychlorinated biphenyls." Environmental Toxicology and Chemistry **16**(12): 2433-2437.
- Krauss, M. i W. Wilcke (2003). "Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants." Environmental Pollution **122**(1): 75-89.
- Krauss, M. i W. Wilcke (2005). "Persistent organic pollutants in soil density fractions: distribution and sorption strength." Chemosphere **59**(10): 1507-1515.
- Kurt-Karakus, P. B., T. F. Bidleman, et al. (2005). "Chiral Organochlorine Pesticide Signatures in Global Background Soils." Environmental Science and Technology **39**(22): 8671-8677.
- Kurt-Karakus, P. B., T. F. Bidleman, et al. (2006). "Measurement of DDT Fluxes from a Historically Treated Agricultural Soil in Canada." Environmental Science and Technology **40**(15): 4578-4585.
- Kylin, H., A. Hellstrom, et al. (2003). "Organochlorine pollutants in Scots pine needles--biological and site related variation within a forest stand." Chemosphere **51**(8): 669-675.
- L**
- Lacorte, S., D. Raldua, et al. (2006). "Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain)." Environmental Pollution **140**(3): 471-482.
- LANCASTER ENVIRONMENT CENTRE (2008) <<http://lec.lancs.ac.uk/ccm/research/database/index.htm>> (consulta novembre 2008)

- Lead, W. A., E. Steinnes, et al. (1997). "Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends." Science of The Total Environment **193**(3): 229-236.
- Lee, S. W., K. Park, et al. (2008). "Ecotoxicological evaluation of octachlorostyrene in fourth instar larvae of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae)." Environmental Toxicology and Chemistry **27**(5): 1118-1127.
- Leone, A. D., S. Amato, et al. (2001). "Emission of Chiral Organochlorine Pesticides from Agricultural Soils in the Cornbelt Region of the U.S." Environmental Science and Technology **35**(23): 4592-4596.
- Li, J., G. Zhang, et al. (2006). "Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China." Science of The Total Environment **372**(1): 215-224.
- Li, X. h., W. Wang, et al. (2008). "Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China." Chemosphere **70**(9): 1660-1668.
- Li, Y. F. (1999). "Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997." The Science of The Total Environment **232**(3): 121-158.
- Lindberg, S. E., P. J. Hanson, et al. (1998). "Air/surface exchange of mercury vapor over forests--the need for a reassessment of continental biogenic emissions." Atmospheric Environment **32**(5): 895-908.
- Llorente, G. A., A. Farran, et al. (1987). "Accumulation and distribution of hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and DDT in tissues of three species of Anatidae from the Ebro Delta (Spain)." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **16**(5): 563-572.
- Lommel, A., H. Kruse, et al. (1992). "Organochlorine pesticides, octachlorostyrene, and mercury in the blood of Elb River residents, Germany." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **22**(1): 14-20.
- Lund, B. (1998). "The role of metabolism in the toxicokinetics of persistent organic pollutants." Organohalogen Compounds **37**: 341-344.

M

- Mackay, D., W. Ying Shiu, et al. (1992). "Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals." Lewis Publishers Vol. I i II.
- Mackay, D., K. L. Foster, et al. (2006). "Chemical partitioning to foliage: The contribution and legacy of Davide Calamari." Environmental Science and Pollution Research **13**(1): 2-8.
- Makino, M. (1998). "Prediction of n-octanol/waterpartition coefficients of polychlorinated biphenyls by use of computer calculated molecular properties." Chemosphere **37**(1): 13-26.
- Mañosa, S., R. Mateo, et al. (2001). "A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife." Environmental Monitoring and Assessment **71**(2): 187-205.
- Manaca, N. (2008). Exposición ambiental a pesticidas durante la pulverización con DDT en el sur de Mozambique (Manhiça). Memòria projecte de tesis. Universitat Pompeu Fabra.
- Manz, M., K. D. Wenzel, et al. (2001). "Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany." The Science of The Total Environment **277**(1-3): 187-198.
- Martijn, A., H. Bakker, et al. (1993). "Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **51**(2): 178-184.
- Maugh li, T. H. (1973). "DDT: An unrecognized source of polychlorinated biphenyls." Science **180**(4086): 578-579.
- McLachlan, M. S. (1996). "Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural feed chains." Environmental Science and Technology **30**(1): 252-259.
- McLachlan, M. S. (1999). "Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants." Environmental Science and Toxicology **33**: 1799 - 1804.
- McLachlan, M. S. i M. Horstmann (1998). "Forests as filters of airborne organic pollutants: A model." Environmental Science and Technology **32**(3): 413-420.
- Meijer, S. N., T. Harner, et al. (2001). "Polychlorinated Naphtalenes in U.K. Soils: Time Trends, Markers of Source, and Equilibrium Status." Environmental Science and Technology **35**: 4205-4213.

- Meijer, S. N., W. A. Ockenden, et al. (2003). "Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications or sources and environmental processes." Environmental Science and Technology **37**(4): 667-672.
- Meredith, M. L. i R. A. Hites (1987). "Polychlorinated Biphenyl Accumulation in Tree Bark and Wood Growth Rings." Environmental Science and Technology **21**(7): 709-712.
- METEOCAT: SERVEI METEROLÒGIC DE CATALUNYA. DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE. GENERALITAT DE CATALUNYA (2008). Atlas Climàtic de Catalunya. Període 1961 – 1990. <http://www.meteocat.com/mediamb_xemec/servmet/marcs/marc_clima.html> (consultat gener 2009)
- Mikes, O., P. Cupr, et al. (2009). "Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (*Raphanus sativus*)." Environmental Pollution **157**(2): 488-496.
- Moeckel, C., G. O. Thomas, et al. (2008). "Uptake and storage of PCBs by plant cuticles." Environmental Science and Technology **42**(1): 100-105.
- Montuori, P., E. Jover, et al. (2006). "Mercury speciation in the hair of pre-school children living near a chlor-alkali plant." Science of the Total Environment **369**(1-3): 51-58.
- Muir, D. C. G., N. P. Griff, et al. (1995). "Erratum: Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments (Sci. Tot. Environ. 160/161 (1995) 447-457)." Science of the Total Environment **164**(3): 241.
- Muller, J. F., D. W. Hawker, et al. (2001). "PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia." Chemosphere **43**(4-7): 507-515.
- Müller, J. F., A. Hülster, et al. (1993). "Transfer pathways of PCDD/PCDF to fruits." Chemosphere **27**(1-3): 195-201.
- Müller, T. A. i H. P. E. Kohler (2004). "Chirality of pollutants - Effects on metabolism and fate." Applied Microbiology and Biotechnology **64**(3): 300-316.
- Munthe, J., H. Hultberg, et al. (1995). "Mechanisms of Deposition of Methylmercury and Mercury to Coniferous Forests." Water Air and Soil Pollution **80**(1-4): 363-371.

Muñoz-Arnanz, J., Bosch, C., et al. (2009). "Optimization of a heart-cutting multidimensional gas chromatography based method for the assessment of enantiomeric fractions of *o,p'*-DDT in environmental samples". Journal of Chromatography A (*in press*). doi: 10.1016/j.chroma.2009.06.061

N

Nadal, M., M. Schuhmacher, et al. (2004). "Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry." Science of The Total Environment **321**(1-3): 59-69.

Nadeau, L. J., F. M. Menn, et al. (1994). "Aerobic degradation of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT) by *Alcaligenes eutrophus* A5." Applied and Environmental Microbiology **60**(1): 51-55.

Nash, R. G. and E. A. Woolson (1967). "Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils." Science **157**(3791): 924-927.

Navarro, A., R. Tauler, et al. (2006). "Chemometrical investigation of the presence and distribution of organochlorine and polyaromatic compounds in sediments of the Ebro River Basin." Analytical and Bioanalytical Chemistry **385**(6): 1020-1030.

Newton, I. i J. Bogan (1974). "Organochlorine residues, eggshell thinning and hatching success in British sparrowhawks." Nature **249**(5457): 582-583.

Ngabe, B., T. F. Bidleman, et al. (1999). "DDT residues and enantiomers of *o,p'*-DDT in soils." ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints **39**(2): 213-214.

Niesink, R., J. de Vries, et al. (1996). "Toxicology: Principles and Applications." CRC Press.

Nizzetto, L., D. Stroppiana, et al. (2007). "Tracing the fate of PCBs in forest ecosystems." Journal of Environmental Monitoring **9**(6): 542-549.

NOAA's National Centers for Coastal Ocean Science (2009)

<http://ccma.nos.noaa.gov/about/coast/nsandt/musselwatch.html>> (consulta maig 2009)

Notarianni, V., M. Calliera, et al. (1998). "PCB distribution in soil and vegetation from different areas in Northern Italy." Chemosphere **37**(14-15): 2839-2845.

O

Ocampo-Duque, W., J. Sierra, et al. (2008). "Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri*." Chemosphere **72**(5): 715-721.

Ockenden, W. A., E. Steinnes, et al. (1998). "Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling." Environmental Science and Technology **32**(18): 2721-2726.

Ofstad, E. B., G. Lunde, et al. (1978). "Chlorinated aromatic hydrocarbons in fish from an area polluted by industrial effluents." Science of the Total Environment **10**(3): 219-230.

Otero, R. i J. O. Grimalt (1994). "Organochlorine compounds in foodstuffs produced near a chlorinated organic solvent factory " Toxicological and Environmental Chemistry **46** (1-2): 61-72.

P

Paasivirta, J., S. Sinkkonen, et al. (1999). "Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature." Chemosphere **39**(5): 811-832.

Palanques, A., P. Puig, et al. (1999). "Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain). Control of hydrodynamic processes." Science of the Total Environment **242**(1-3): 211-220.

Panda, K. K., M. Lenka, et al. (1990). "Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloralkali plant I. Distribution, availability and genotoxicity of sediment mercury in the Rushikulya estuary, India." The Science of The Total Environment **96**(3): 281-296.

PERIÓDICO DE ARAGÓN (2008).

<<http://www.elperiodicodearagon.com/noticias/noticia.asp?pkid=401586>> (consulta desembre 2008)

Pignatello, J. J., F. J. Ferrandino, et al. (1993). "Elution of aged and freshly added herbicides from a soil." Environmental Science and Technology **27**(8): 1563-1571.

Poon, C., I. Gregory-Eaves, et al. (2005). "Air-vegetation partitioning of polychlorinated biphenyls near a point source." Environmental Toxicology and Chemistry **24**(12): 3153-3158.

Porta, M., M. B. de Basea, et al. (2008). "Differences in serum concentrations of organochlorine compounds by occupational social class in pancreatic cancer." Environmental Research **108**(3): 370-379.

Q

Qiu, G., X. Feng, et al. (2006). "Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China." Environmental Pollution **142**(3): 549-558.

Qiu, X., T. Zhu, et al. (2005). "Contribution of Dicofol to the Current DDT Pollution in China." Environmental Science and Technology **39**: 4385-4390.

R

Ramdahl, T. i G. Carlberg (1986). "Analysis of chlorinated styrenes in environmental samples using negative ion chemical ionization mass spectrometry." The Science of The Total Environment **48**: 146-155.

Ramesh, A., S. Tanabe, et al. (1991). "Distribution and behaviour of persistent organochlorine insecticides in paddy soil and sediments in the tropical environment: A case study in South India." Environmental Pollution **74**(4): 293-307.

Rapaport, R. A., N. R. Urban, et al. (1985). "'New' DDT inputs to North America: Atmospheric deposition." Chemosphere **14**(9): 1167-1173.

Ribas-Fito, N., E. Cardo, et al. (2003). "Breastfeeding, exposure to organochlorine compounds, and neurodevelopment in infants." Pediatrics **111**(5 Pt 1): e580-585.

Ribas-Fitó, N., M. Torrent, et al. (2006). "In utero exposure to background concentrations of DDT and cognitive functioning among preschoolers." American Journal of Epidemiology **164**(10): 955-962.

Ribes, A., J. O. Grimalt, et al. (2002). "Temperature and Organic Matter Dependence of the Distribution of Organochlorine Compounds in Mountain Soils from the Subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island)." Environmental Science and Technology **36**: 1879-1885.

Riederer, M. (1990). "Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: Discussion of a fugacity-based model." Environmental Science and Technology **24**(6): 829-837.

Risebrough, R. W., B. W. De Lappe, et al. (1983). "Application of the mussel watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro Delta." Marine Pollution Bulletin **14**(5): 181-187.

Risebrough, R. W., W. M. Jarman, et al. (1986). "A metabolic derivation of DDE from Kelthane®." Environmental Toxicology and Chemistry **5**(1): 13-19.

Ruiz, X., G. A. Llorente, et al. (1984). "Distribution pattern of organochlorine compounds in five tissues of *Bubulcus ibis* nestlings (aves, ardeidae) from the Ebro Delta, northeast Spain." Vie et Milieu **34**(1): 21-26.

Ryan, J. A., R. M. Bell, et al. (1988). "Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils." Chemosphere **17**(12): 2299-2323.

S

Safe, S., K. W. Brown, et al. (1992). "Polychlorinated Dibenzo-Para-Dioxins and Dibenzofurans Associated with Wood-Preserving Chemical Sites - Biomonitoring with Pine Needles." Environmental Science and Technology **26**(2): 394-396.

Safe, S. H. (1994). "Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment." Critical Reviews in Toxicology **24**(2): 87-149.

Sala, M., J. Sunyer, et al. (1999). "Organochlorine in the serum of inhabitants living near an electrochemical factory." Occupational and Environmental Medicine **56**(3): 152-158.

Sala, M., J. Sunyer, et al. (1999). "Health effects of chronic high exposure to hexachlorobenzene in a general population sample." Archives of Environmental Health **54**(2): 102-109.

Sanders, G., K. C. Jones, et al. (1992). "Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England." Environmental Science and Technology **26**(9): 1815-1821.

Sanderson, M. i I. M. Weis (1989). "Concentrations of two organic contaminants in precipitation, soils and plants in the Essex region of Southern Ontario." Environmental Pollution **59**(1): 41-54.

Schuhmacher, M., M. Nadal, et al. (2004). "Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an Area with Chemical and Petrochemical Industries." Environmental Science and Technology **38**: 1960-1969.

SECRETARIAT OF STOCKHOLM CONVENTION (2008) <<http://chm.pops.int>> (consulta novembre 2008)

- Selden, A. I., Y. Nygren, et al. (1997). "Hexachlorobenzene and octachlorostyrene in plasma of aluminium foundry workers using hexachloroethane for degassing." Occupational and Environmental Medicine **54**(8): 613-618.
- Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB). <<http://www.sct.ub.es/>> (consulta desembre 2008)
- Shiu, W. Y. i K. C. Ma (2000). "Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. II. Chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans." Journal of Physical and Chemical Reference Data **29**(3): 387-462.
- Shoeib, M. i T. Harner (2002). "Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides." Environmental Toxicology and Chemistry **21**(5): 984-990.
- Simonich, S. L. i R. A. Hites (1995). "Global distribution of persistent organochlorine compounds." Science **269**(5232): 1851-1854.
- Simonich, S. L. i R. A. Hites (1995). "Organic Pollutant Accumulation in Vegetation." Environmental Science and Technology **29**(12): 2905-2914.
- Simonich, S. L. i R. A. Hites (1996). "Organic pollutant accumulation in vegetation: Simonich S. L and Hites R. A. Environmental Science Department, Procter and Gamble Company, 5299 Spring Grove Ave., Cincinnati, OH 45217-1087 USA. *Envir.*" Environmental Pollution **93**(1): 106-106.
- Smith, W. H., R. C. Hale, et al. (1993). "Trace Organochlorine Contamination of the Forest Floor of the White Mountain National Forest, New Hampshire." Environmental Science and Technology **27**: 2244-2246.
- Subba-Rao, R. V. i M. Alexander (1985). "Bacterial and fungal cometabolism of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT) and its breakdown products." Applied and Environmental Microbiology **49**(3): 509-516.
- Suntio, L. R., W. Y. Shiu, et al. (1988). "Critical-Review of Henry Law Constants for Pesticides." Reviews of Environmental Contamination and Toxicology **103**: 1-59.

Swackhamer, D. L. i D. E. Armstrong (1986). "Estimation of the atmospheric and nonatmospheric contributions and losses of polychlorinated biphenyls to Lake Michigan on the basis of sediment records of remote lakes." Environmental Science and Technology **20**(9): 879-883.

I

Tao, S., W. Liu, et al. (2008). "Organochlorine Pesticides Contaminated Surface Soil As Reemission Source in the Haihe Plain, China." Environmental Science and Technology **42**(22): 8395-8400.

Tao, S., F. L. Xu, et al. (2005). "Organochlorine Pesticides in Agricultural Soil and Vegetables from Tianjin, China." Environment Science and Technology **39**(8): 2494-2499.

Tarkpea, M., I. Hagen, et al. (1985). "Mutagenicity, acute toxicity, and bioaccumulation potential of six chlorinated styrenes." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **35**(4): 525-530.

Tavares, T. M., M. Beretta, et al. (1999). "Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management." Chemosphere **38**(6): 1445-1452.

Ten Noever de Brauw, M. C. i J. H. Koeman (1973). "Identification of chlorinated styrenes in cormorant tissues by a computerized gas chromatography-mass spectrometry system." Science of the Total Environment, The **1**(4): 427-432.

Terrado, M., D. Barcelo, et al. (2006). "Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems." Talanta **70**(4): 691-704.

Thao, V. D., M. Kawano, et al. (1993). "Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical asian countries." Environmental Pollution **81**(1): 61-71.

Thomas, G. O., K. E. C. Smith, et al. (1998). "Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls." Environmental Pollution **102**(1): 119-128.

To-Figueras, J., C. Barrot, et al. (2000). "Excretion of hexachlorobenzene and metabolites in feces in a highly exposed human population." Environmental Health Perspectives **108**(7): 595-598.

Tolosa, I., J. M. Bayona, et al. (1995). "Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments." Environmental Science and Technology **29**(10): 2519-2527.

Tremolada, P., V. Burnett, et al. (1996). "A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles." Chemosphere **32**(11): 2189-2203.

Turgut, C., C. Gokbulut, et al. (2009). "Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey." Environmental Science and Pollution Research **16**(2): 214-217.

Turrio-Baldassarri, L., V. Abate, et al. (2007). "A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the food chain and the human exposure. Part I: Soil and feed." Chemosphere **67**(9): 1822-1830.

U

UNECE (2003). "Risk Profile and Summary Report for Dicofol. Dossier prepared for the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution's Expert Group on POPs " Ministry of VROM/DGM.

UNEP/MAP (2003). Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP technical reports series no.141, Athens.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT (UNCED), Rio de Janeiro, 3-14 June 1992. <http://www.un.org/esa/sustdev/documents/docs_unced.htm> (consultat desembre 2008)

UNSCEAR (2000). Sources and effects of ionizing radiation Report to the General Assembly, New York.

UNSCEAR (2008). <http://www.unscear.org/unscear/en/publications/2000_1.html> (consulta novembre 2008)

V

van de Plassche, E. J., A. M. G. R. Schwegler, et al. (2002). "DDT in Dicofol. Further Assessment of Persistent Organic Pollutants (POPs)." Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. UNECE.

Venkatesan, M. I., G. E. Greene, et al. (1996). "DDTs and dumpsite in the Santa Monica Basin, California." Science of The Total Environment **179**(1-3): 61-71.

Vericat, D. i R. J. Batalla (2006). "Sediment transport in a large impounded river: The lower Ebro, NE Iberian Peninsula." Geomorphology **79**(1-2): 72-92.

Voogt, W. D.E., et al. (1990). "Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs." International Journal of Analytical Chemistry **40**: 1-46.

W

Walker, K., D. A. Vallero, et al. (1999). "Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment." Environmental Science and Technology **33**(24): 4373-4378.

Wang, X. p., T. d. Yao, et al. (2006). "Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China." Science of the Total Environment **372**(1): 193-202.

Wang, T., Y. Lu, et al. (2007). "Organochlorine pesticides in soils around Guanting Reservoir, China." Environmental Geochemistry and Health **29**(6): 491-501.

Wang, W., X. H. Li, et al. (2009). "Levels and chiral signatures of organochlorine pesticides in urban soils of Yinchuan, China." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **82**(4): 505-509.

Weiss, P., A. Riss, et al. (1994). "Investigation of heavy metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods." Chemosphere **29**(9-11): 2223-2236.

Welschpausch, K., M. S. McLachlan, et al. (1995). "Determination of the Principal Pathways of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans to Lolium-Multiflorum (Welsh Ray Grass)." Environmental Science and Technology **29**(4): 1090-1098.

WHO/IPCS (1979). Environment Health Criteria 9: DDT and its Derivatives, Geneva.

Wiberg, K., T. Harner, et al. (2001). "Chiral analysis of organochlorine pesticides in Alabama soils." Chemosphere **45**(6-7): 843-848.

Wilcke, W., J. Lilienfein, et al. (1999). "Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil." Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde **162**(5): 539-548.

Willett, K., E. Ulrich, et al. (1998). "Differential toxicity and environmental fates of hexachlorohexane isomers." Environmental Science and Technology **32**: 2197-2207.

- Williams, D. T., B. Kennedy, et al. (1993). "Chlorinated naphthalenes in human adipose tissue from Ontario municipalities." Chemosphere **27**(5): 795-806.
- Wolfe, N. L., R. G. Zepp, et al. (1977). "Methoxychlor and DDT degradation in water: rates and products." Environmental Science and Technology **11**(12): 1077-1081.
- Wong, C. S., G. Sanders, et al. (1995). "Accumulation, Inventory, and Diagenesis of Chlorinated Hydrocarbons in Lake Ontario Sediments." Environmental Science and Technology **29**(10): 2661-2672.
- Wong, F., M. Robson, et al. (2009). "Concentrations and chiral signatures of POPs in soils and sediments: A comparative urban versus rural study in Canada and UK." Chemosphere **74**(3): 404-411.
- Woodwell, G. M., P. P. Craig, et al. (1971). "DDT in the biosphere: Where does it go?" Science **174**(4014): 1101-1107.
- Wyrzykowska, B., N. Hanari, et al. (2007). "Polychlorinated biphenyls and -naphthalenes in pine needles and soil from Poland - Concentrations and patterns in view of long-term environmental monitoring." Chemosphere **67**(9): 1877-1886.

Y

- Yang, R. Q., A. H. Lv, et al. (2005). "The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China." Chemosphere **61**(3): 347-354.

Z

- Zhang, H., Y. Lu, et al. (2005). "Classification and ordination of DDT and HCH in soil samples from the Guanting Reservoir, China." Chemosphere **60**(6): 762-769.
- Zhang, H. B., Y. M. Luo, et al. (2006). "Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils." Chemosphere **63**(4): 633-641.
- Zhang, P., J. Song, et al. (2009). "Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: An overview." Environment International **35**(3): 632-646.

Bibliografia

Zhao, G., Y. Xu, et al. (2007). "PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China." Science of The Total Environment **378**(3): 281-292.

ANNEX

DADES

Taula I.1. Concentracions de COPs (ng·g⁻¹ pes sec) i Hg (µg·g⁻¹ pes sec) en fulles de *Olea europaea* (nd i nq: per sota els límits de detecció i quantificació respectivament, vegeu Taula 2.5 del Capítol 2)

Codi mostra	Hg	HCB	PeCB	α-HCH	γ-HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Σ DDD	ΣDDE	ΣDDT	ΣPCB
1 BB	n.d	0.30	n.d	0.71	1.50	0.11	0.49	0.56	0.31	0.19	0.22	0.07	0.04	0.16	0.54	0.03	0.07	0.18	0.57	0.20	0.25	1.96
2 SO	n.d	0.25	n.d	0.21	1.72	0.04	0.60	0.63	0.28	0.26	0.35	0.13	0.11	0.31	0.56	0.09	0.22	0.48	0.65	0.42	0.71	2.29
3 CA	n.d	0.28	n.d	0.12	1.11	0.25	0.92	0.89	0.33	0.34	0.44	0.16	0.11	0.31	0.86	0.58	0.28	0.46	1.44	0.42	0.74	3.33
4 ME	n.d	0.64	n.d	0.27	2.07	0.08	0.44	0.69	0.50	0.46	0.62	0.19	0.10	0.80	0.79	0.15	0.22	0.69	0.93	0.90	0.91	2.99
5 PA	n.d	0.43	n.d	0.15	0.55	0.14	0.84	0.89	0.42	0.34	0.46	0.14	0.19	0.32	0.80	0.09	0.13	0.34	0.89	0.50	0.48	3.21
6 CL	n.d	0.32	n.d	0.19	0.43	0.22	0.64	0.58	0.37	0.24	0.30	0.12	0.06	0.35	0.53	0.10	0.30	0.49	0.64	0.41	0.79	2.47
7 BA	n.d	0.46	n.d	0.11	0.30	0.08	0.45	0.83	0.33	0.40	0.47	0.16	n.d	0.55	0.76	0.11	0.17	0.46	0.87	0.55	0.63	2.72
8 PB	n.d	0.42	n.d	0.12	0.15	0.09	0.66	0.84	0.37	0.60	0.72	0.38	0.04	0.52	0.67	0.10	0.20	0.48	0.78	0.55	0.68	3.66
9 XE	n.d	0.55	n.d	0.14	0.45	0.21	0.55	0.71	0.36	0.79	0.89	0.56	0.05	1.01	0.65	0.20	0.32	1.13	0.84	1.06	1.44	4.08
10 VA	n.d	0.28	n.q	0.12	0.31	0.13	n.q.	n.q.	0.19	0.12	n.q.	0.06	0.02	0.13	0.29	0.04	0.08	0.20	0.34	0.15	0.27	0.48
11 MO	n.d	0.91	0.07	0.19	0.61	0.23	n.q.	0.57	0.31	0.40	0.41	0.25	0.11	0.61	0.49	0.08	0.39	0.81	0.58	0.72	1.20	2.17
12 GA	n.d	1.73	0.11	0.17	0.63	0.29	n.d.	0.45	0.31	0.50	0.51	0.25	0.08	0.84	0.47	0.19	0.51	1.81	0.66	0.92	2.32	2.31
13 VI	n.d	2.52	0.14	0.23	1.45	0.22	n.d.	0.57	0.30	0.54	0.63	0.25	0.13	0.65	0.74	0.14	0.69	1.27	0.87	0.79	1.96	2.50
14 AS	0.38	3.68	0.25	0.21	0.77	0.38	0.47	0.88	0.51	0.74	0.76	0.31	0.21	1.02	0.84	0.20	0.80	1.36	1.04	1.23	2.16	4.05
15 VI2	0.34	2.17	0.13	0.15	0.90	0.30	n.q.	0.63	0.31	0.68	0.65	0.30	0.16	0.71	1.24	0.21	0.65	1.22	1.45	0.87	1.86	2.87
16 TE	n.d	1.10	0.08	0.12	0.48	0.23	n.q.	0.45	0.18	0.32	0.39	0.22	0.06	0.09	0.49	0.08	0.22	0.53	0.57	0.14	0.74	1.79
17 LF	n.d	0.37	0.04	0.15	0.51	0.19	n.q.	0.71	0.28	0.53	0.59	0.25	0.09	0.50	0.68	0.14	0.27	0.88	0.82	0.59	1.16	2.54
18 AS2	n.d	0.66	0.04	0.10	0.34	0.13	n.q.	0.37	0.17	0.29	0.32	0.12	0.05	0.18	0.36	0.09	0.19	0.41	0.45	0.23	0.60	1.40
19 FL1	1.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 FL2	2.74	24.5	1.20	0.23	0.53	1.30	0.99	1.96	0.85	3.17	3.17	2.23	0.30	1.88	1.38	0.41	1.89	6.16	1.78	2.18	8.05	13.7
21 FL3	0.47	4.52	0.20	0.14	0.56	0.77	0.47	0.91	0.37	1.31	1.24	0.75	0.10	1.01	0.58	0.11	0.43	1.55	0.69	1.10	1.99	5.82
22 FL4	2.13	7.20	0.34	0.18	0.76	0.46	0.60	1.31	0.73	2.41	2.56	1.72	0.19	0.93	1.16	1.17	0.60	1.91	2.33	1.12	2.52	9.80
23 FL5	1.26	4.66	0.25	0.16	0.53	0.76	0.77	1.11	0.62	1.88	2.12	1.50	0.23	1.26	0.86	0.34	1.11	4.60	1.20	1.49	5.71	8.76
24 BO	0.62	4.11	0.35	0.20	0.15	0.33	0.75	1.13	0.57	1.35	1.51	0.63	0.24	1.02	0.97	0.22	0.95	2.32	1.19	1.25	3.27	6.27
25 FL6	3.66	22.2	0.85	0.15	0.19	0.80	0.78	1.22	0.56	1.83	1.96	1.39	0.20	1.19	0.82	0.33	1.06	4.10	1.15	1.39	5.16	8.52
26 FL7	1.50	16.4	0.84	0.14	0.80	0.66	0.57	1.06	0.46	1.55	1.60	1.03	0.23	1.20	0.78	0.32	1.27	3.19	1.10	1.43	4.47	6.92
27 FL8	2.98	12.1	0.84	0.18	0.66	0.89	0.55	1.12	0.52	1.77	1.70	1.15	0.31	2.05	0.75	0.22	2.10	5.85	0.97	2.36	7.95	7.70
28 RI	0.70	4.13	0.38	0.15	0.26	0.37	0.56	0.96	0.50	1.26	1.31	0.72	0.22	1.53	0.84	0.28	1.26	3.94	1.12	1.75	5.20	5.68
29 RI2	0.54	2.00	0.16	0.14	0.64	0.24	0.49	0.59	0.21	0.51	0.50	0.22	0.10	0.55	0.50	0.12	0.35	0.95	0.62	0.65	1.30	2.76
30 SB	n.d	0.83	0.08	0.13	0.28	0.11	n.d.	0.57	0.22	0.41	0.56	0.14	0.05	0.43	0.40	0.02	0.22	0.66	0.42	0.48	0.89	2.02

(Continuació taula anterior)

Codi mostra	Hg	HCb	PeCB	α -HCH	γ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	Σ DDD	Σ DDE	Σ DDT	Σ PCB
31 AL	0.27	1.55	0.10	0.13	0.41	0.21	0.48	0.52	0.23	0.55	0.64	0.26	0.05	0.42	0.41	0.10	0.34	1.09	0.50	0.47	1.43	2.88
32 LF2	0.56	3.71	0.21	0.21	0.23	0.28	n.q.	0.63	0.65	0.67	0.86	0.37	0.18	0.76	0.42	0.05	0.40	0.98	0.47	0.94	1.38	3.46
33 RP	0.30	2.55	0.11	0.22	0.49	0.19	n.d.	0.70	0.33	1.29	1.39	1.29	0.10	0.72	0.53	0.16	0.38	1.61	0.69	0.82	1.98	5.18
34 CL	n.d	0.77	0.07	0.19	1.00	0.12	n.q.	0.59	0.24	0.47	0.49	0.16	0.06	0.41	0.49	0.09	0.27	0.68	0.57	0.47	0.96	2.07
35 LC	n.d	0.26	n.d	0.10	0.42	0.10	n.d.	0.37	n.q.	0.22	0.24	0.09	0.04	0.33	0.29	0.05	0.14	0.37	0.33	0.37	0.50	1.01
36 LG	n.d	0.25	n.q	0.12	0.27	0.05	n.d.	n.q.	n.q.	0.14	n.q.	0.07	0.05	0.28	n.q.	0.11	0.17	0.40	0.11	0.33	0.57	0.25
37 BO	n.d	0.57	0.05	0.23	0.78	0.10	n.q.	0.61	0.18	0.33	0.34	0.12	0.08	0.38	0.46	0.22	0.33	0.82	0.67	0.46	1.15	1.34
38 LP	0.62	1.22	0.08	0.14	0.35	0.11	n.d.	0.38	0.22	0.32	0.43	0.17	0.04	0.40	0.30	0.09	0.25	0.59	0.39	0.44	0.84	1.63
39 FS	n.d	0.48	0.05	0.14	0.57	0.12	n.d.	0.58	0.28	0.44	0.52	0.22	0.07	0.30	0.45	0.13	0.26	0.76	0.57	0.37	1.02	2.16
40 FL9	-	11.0	0.67	0.30	1.79	1.54	1.24	2.49	1.13	3.52	3.51	2.42	0.33	1.80	1.83	0.61	1.32	4.91	2.44	2.13	6.23	15.9
41FL10	-	15.1	0.52	0.31	2.21	2.03	1.74	2.68	1.55	4.35	4.51	2.98	0.30	1.73	2.27	0.67	2.00	9.05	2.94	2.03	11.1	19.8
42FL11	-	5.83	0.33	0.23	1.09	0.79	1.19	1.71	0.77	1.72	1.72	0.92	0.22	0.74	1.31	0.24	0.72	2.32	1.55	0.96	3.04	8.81
43FL12	-	1.56	0.25	0.21	0.48	0.37	1.28	1.68	0.59	1.50	1.54	0.72	0.28	1.30	1.25	0.22	0.48	1.37	1.47	1.58	1.85	7.69

Taula I.2. Concentracions de PCNs i PCEs (ng·g⁻¹ pes sec) en fulles de *Olea europaea* (nd i nq: per sota els límits de detecció i quantificació respectivament, vegeu Taula 2.6 del Capítol 2)

Codi mostra	PeCE	α -HxCE	z - β -HxCE	E- β -HxCE	α - β -HpCE	β , β -HpCE	E- α - β -HpCE	OCE	PCN 36	PCN 52	PCN 66	PCN 73	OCN
1 BB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
2 SO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3 CA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
4 ME	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.062	nd	nd	nd	nd	nd
5 PA	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	0.018	nd	nd	nd	nd	nd
6 CL	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7 BA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.013	nd	nd	nd	nd	nd
8 PB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.041	nd	nd	0.018	nd	nd
10 VA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11 MO	nd	nd	nd	nd	nd	0.008	nd	0.258	nd	nd	nd	nd	nd
12 GA	nd	0.003	nd	nd	nd	0.023	nd	0.594	nd	nd	nd	nd	nd
13 VI	nd	nd	nd	nd	nd	0.051	nd	0.712	nd	nd	nd	nd	nd
14 AS	nd	nd	nd	nd	nd	0.095	nd	1.93	nd	nd	nd	nd	nd
15 VI2	nd	0.003	nd	nd	nd	0.057	nd	0.769	nd	nd	nd	nd	nd
16 TE	nd	0.002	nd	nd	nd	0.020	nd	0.343	nd	nd	nd	nd	nd
17 LF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18 AS2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.172	nd	nd	nd	nd	nd
20 FL2	nd	0.069	0.083	0.018	0.035	0.802	nd	11.9	nd	nd	0.108	0.133	0.302
21 FL3	nd	0.009	nd	nd	nd	0.129	nd	1.56	nd	nd	0.020	nd	nd
22 FL4	nd	0.012	0.015	nd	nd	0.255	nd	3.34	nd	nd	0.060	0.054	0.103
23 FL5	nd	0.013	0.010	nd	0.010	0.187	nd	3.85	nd	nd	0.031	0.040	0.091
24 BO	nd	0.006	nd	nd	nd	0.109	nd	1.61	nd	nd	0.033	0.038	nd
25 FL6	nd	0.020	0.021	0.006	0.008	0.233	nd	4.85	nd	nd	0.048	0.050	0.235
26 FL7	nd	0.027	0.039	nd	nd	0.383	nd	7.23	nd	nd	0.092	0.071	0.189
27 FL8	nd	0.025	0.022	0.006	0.013	0.346	0.019	7.73	nd	0.007	nd	0.068	0.160
28 RI	nd	0.004	nd	nd	nd	0.118	nd	1.80	nd	nd	0.020	nd	nd
29 RI2	nd	nd	nd	nd	nd	0.064	nd	1.02	nd	nd	nd	nd	nd
30 SB	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.191	nd	nd	0.014	nd	nd
31 AL	nd	nd	nd	nd	nd	0.043	nd	0.599	nd	nd	0.032	nd	nd

(Continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCE	α -HxCE	z - β -HxCE	E- β -HxCE	α - β -HpCE	β , β -HpCE	E- α - β -HpCE	OCE	PCN 36	PCN 52	PCN 66	PCN 73	OCN
32 LF2	nd	0.006	0.008	nd	nd	0.069	nd	1.43	nd	nd	nd	nd	nd
33 RP	nd	0.004	0.008	nd	nd	0.046	nd	0.388	nd	nd	nd	0.013	0.033
34 CL	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.075	nd	nd	nd	nd	nd
35 LC	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
36 LG	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	0.014	nd	nd
37 BO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.052	nd	nd	nd	nd	nd
38 LP	nd	nd	nd	nd	nd	0.022	nd	0.158	nd	nd	nd	nd	nd
39 FS	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.066	nd	nd	nd	nd	nd
40 FL9	nd	0.011	0.016	nd	nd	0.323	nd	3.22	nd	nd	nd	0.065	0.272
41FL10	nd	0.008	0.009	nd	nd	0.130	nd	2.3	nd	nd	nd	0.075	0.226
42FL11	nd	nd	nd	nd	nd	0.100	nd	1.12	nd	nd	nd	nd	nd
43FL12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.256	nd	nd	nd	nd	nd

Taula I.3. Concentracions de COPs (ng·g⁻¹ pes sec) en sòls d'ús agrícola (nd i nq; per sota els límits de detecció i quantificació respectivament, vegeu Taula 3.11 del Capítol 3)

Codi mostra	PeCB	HCB	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
T1	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	0.022	0.108	0.147	0.217	nq	0.293	0.043	0.025	0.019	0.138
T2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.090	0.138	0.228	0.076	3.553	0.445	1.220	1.438	7.339
T3	nd	nq	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.050	0.027	0.202	0.311	0.568	nd	0.378	0.070	0.016	0.046	0.262
T4	nd	nd	nq	0.002	0.010	nd	nq	nd	0.050	0.027	0.141	0.220	0.277	0.006	0.893	0.074	0.040	0.038	0.364
T5	nd	nd	0.019	0.036	0.055	nd	nd	nd	nd	nd	0.032	0.046	0.037	nd	0.584	nd	0.021	0.076	0.181
T6	nd	nd	nd	nd	0.019	nd	nd	nd	0.093	nd	0.302	0.366	0.437	nd	0.371	0.096	0.116	0.303	1.152
T7	nd	nd	nd	0.014	0.018	nd	0.006	nd	nd	0.021	0.475	0.337	0.282	0.022	3.408	0.067	0.236	0.304	1.494
T8	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.333	nd	0.017	0.022	0.131
T9	nd	nd	0.018	nd	0.028	nd	nd	nd	nd	nd	0.047	0.061	0.051	0.007	0.223	nd	0.020	0.046	0.150
1A	0.077	0.896	0.049	1.798	0.156	nd	0.101	0.307	0.887	0.608	2.359	2.521	2.391	1.011	37.265	2.966	4.195	7.550	20.379
1B	nd	nd	nq	0.053	0.032	nd	nd	nd	0.037	0.028	0.152	0.171	0.142	0.080	10.913	0.113	0.361	0.334	2.239
1C	nd	0.050	nd	0.016	0.114	nd	0.008	nq	0.060	0.060	0.248	0.348	0.377	0.152	14.631	0.241	0.614	0.865	3.859
2A	nd	nd	nd	0.033	0.100	nd	nd	nd	nq	nd	0.105	0.128	0.123	0.094	14.335	0.179	0.787	1.017	coel
2B	0.010	0.138	0.023	0.395	0.038	nd	0.030	nd	0.193	0.180	1.029	1.251	3.101	0.121	7.000	0.489	0.605	1.163	2.546
2C	0.014	0.280	nd	0.188	0.048	nd	0.036	0.088	0.162	0.134	0.683	0.789	1.014	0.105	5.906	0.389	0.414	0.779	1.944
3A	nd	nd	nd	0.002	0.090	nd	nd	nd	nd	nd	0.037	0.057	0.091	nd	0.089	nd	0.015	0.016	0.089
3B	0.026	0.512	nd	nd	0.069	nd	nd	nd	0.056	0.042	0.690	0.820	1.502	0.024	0.526	0.072	0.071	0.098	0.641
3C	nd	nd	nd	nd	0.021	nd	nd	nd	nq	nq	0.115	0.127	0.135	nd	0.190	nd	0.031	0.030	0.204
4A	nd	nd	nd	nd	0.029	nd	nq	nd	nd	0.020	0.032	0.039	0.027	nd	0.062	nd	0.006	0.014	nq
4B	nd	nq	nd	nd	0.019	nd	nd	nd	nd	nq	0.041	0.047	0.060	nd	0.042	0.028	0.007	0.014	0.043
4C	nd	nd	0.010	nd	0.042	nd	nd	nd	0.046	nd	0.068	0.137	0.121	nd	1.539	nd	0.054	0.111	0.346
5A	0.004	0.074	0.017	0.134	0.033	nd	nd	nd	0.058	0.052	0.382	0.455	0.686	0.044	5.481	0.210	0.320	0.366	1.500
5B	0.017	0.087	nd	0.006	0.023	nd	0.021	0.085	0.144	0.087	0.558	0.728	0.808	0.008	0.330	nd	0.143	0.041	0.219
5C	0.056	0.811	0.012	0.518	0.023	nd	0.047	0.153	0.439	0.324	1.779	1.865	2.046	0.299	14.81	0.973	1.042	2.090	2.538
6A	0.061	1.636	0.065	19.212	0.376	nd	0.674	1.248	2.146	1.272	5.385	5.620	6.120	4.751	114.67	9.295	11.979	28.401	44.342
6B	0.004	nd	nd	nd	0.018	nd	nq	nd	nd	nd	nd	0.036	0.044	0.011	1.192	nd	0.040	0.051	0.193
6C	0.015	0.489	0.013	0.637	0.054	nd	0.043	0.114	0.332	0.113	0.884	0.889	1.251	0.136	7.297	0.487	0.787	0.856	3.167
7A	nd	nd	nd	nd	0.027	nd	nd	nd	nq	nd	0.029	0.033	0.029	nq	0.266	nq	0.021	0.019	0.113
7B	nd	nd	0.020	0.084	0.040	nd	nd	nd	0.037	0.029	0.152	0.142	0.137	0.577	82.395	0.530	1.384	1.935	5.058
7C	nd	nq	nd	nd	nd	nd	0.004	nd	0.037	0.021	0.161	0.198	0.296	0.014	1.058	0.058	0.059	0.119	1.872
8A	nd	nq	nd	nd	0.034	nd	nd	nd	0.055	0.025	0.402	0.461	0.459	nd	2.168	0.079	0.086	0.093	0.528
8B	nd	nd	nd	0.019	0.021	nd	nd	nq	nq	0.018	0.074	0.089	0.076	0.018	1.266	nd	0.075	0.108	0.399
8C	0.004	nq	0.011	0.012	nq	nd	0.002	nd	nq	nq	0.296	0.380	0.684	0.009	0.879	0.058	0.053	0.070	0.274
9A	0.003	nd	nd	nd	0.033	nd	0.003	nd	nd	nd	0.026	0.031	0.023	nd	0.079	nq	0.009	0.014	0.037
9B	nd	nd	nd	nd	0.012	nd	nd	nd	nd	nd	0.058	0.068	0.082	nd	0.525	nd	0.030	0.030	0.239
9C	nd	nd	nd	0.031	0.022	nd	0.005	nd	nq	nq	0.110	0.144	0.269	0.012	0.422	0.056	0.052	0.094	0.191

(continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCB	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	o,p' -DDE	p,p' -DDE	o,p' -DDD	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT
10A	nd	nd	nd	0.023	0.019	nd	nd	nd	nd	nq	0.044	0.051	0.054	nd	0.481	0.032	0.033	0.039	0.191
10B	nd	nd	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	nq	0.019	0.044	0.057	0.066	nd	0.594	nd	0.042	0.036	0.207
10C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	0.056	0.067	0.070	nd	0.227	nd	0.010	0.021	0.104
11A	0.249	1.275	nd	nd	0.107	nd	0.175	0.195	0.230	0.150	0.358	0.442	0.380	0.192	4.402	0.838	0.952	0.117	0.350
11B	0.056	0.248	0.021	nd	nd	nd	0.062	0.108	0.227	0.080	0.280	0.274	0.265	0.260	9.043	1.540	2.082	0.023	0.166
11C	0.016	0.051	nd	nd	0.071	nd	0.079	0.104	0.146	0.076	0.241	0.278	0.222	0.085	2.161	0.399	0.481	nd	nd
11D	0.016	0.108	0.013	0.070	0.087	nd	0.015	nd	0.053	0.041	0.112	0.075	0.073	0.163	15.429	0.276	0.877	0.231	1.345
11E	0.374	1.030	0.028	nd	0.104	nd	0.753	0.624	0.744	0.349	1.269	1.269	1.220	0.418	11.689	2.763	3.332	0.130	0.584
11F	0.072	0.224	nd	nd	nd	nd	0.184	0.245	0.432	0.245	0.756	0.715	0.747	0.366	9.761	2.474	3.786	nd	0.257
12A	0.013	0.224	0.014	0.122	0.018	nd	nd	nq	0.052	0.058	0.212	0.221	0.215	0.295	12.324	0.292	0.627	1.326	2.08
12B	0.005	0.087	0.011	0.042	0.017	nd	nq	nd	nq	0.023	0.183	0.169	0.163	0.059	2.901	0.095	0.213	0.219	0.843
12C	0.035	0.369	0.010	0.108	0.022	nd	0.025	0.210	0.723	0.178	0.684	0.716	0.893	0.289	14.792	0.549	1.099	1.575	6.71
13A	nd	nq	nd	nd	0.015	nd	nd	nd	nd	0.020	0.086	0.089	0.091	0.070	4.142	0.055	0.041	0.080	0.370
13B	0.526	7.98	0.053	12.98	0.028	nd	7.58	4.35	10.67	5.84	33.00	32.80	39.02	17.06	362.65	48.44	282.71	144.16	837.16
13C	nd	0.053	0.032	0.340	0.039	nd	nd	nd	0.046	0.044	0.143	0.155	0.081	0.143	12.28	0.154	0.730	0.706	4.49
13D	0.008	0.065	nd	0.017	0.016	nd	0.004	0.090	nd	0.020	0.074	0.076	0.074	0.110	4.137	0.077	0.060	0.159	0.474
14A	nd	nd	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	nd	nq	0.103	0.103	0.102	0.443	8.026	0.037	0.043	0.080	nd
14B	0.011	0.091	0.040	0.038	0.029	nd	0.033	nq	0.146	0.141	1.169	1.445	3.373	0.246	9.232	0.362	1.007	1.264	5.102
14C	nd	nd	0.011	nd	0.035	nd	0.014	nd	nd	0.025	0.034	0.043	0.106	0.031	0.291	0.033	1.080	0.021	0.104
15A	nd	0.054	0.018	0.129	0.337	nd	nd	nd	nq	0.021	0.107	0.102	0.075	0.038	8.055	0.099	0.376	0.331	1.974
15B	0.020	0.136	0.123	0.024	0.030	nd	nd	nd	0.055	0.042	0.153	0.129	0.141	0.048	2.171	0.118	0.380	0.196	0.707
15C	0.020	0.074	0.094	0.179	0.048	nd	0.010	nd	0.059	0.039	0.105	0.095	0.074	0.413	41.608	0.643	1.887	0.504	2.488
16A	0.024	0.279	0.010	0.068	0.442	nd	0.011	nq	0.044	0.037	0.187	0.218	0.180	0.034	1.948	0.145	0.246	0.164	coel
16B	0.029	0.383	0.016	0.100	0.212	nd	0.012	nd	0.038	0.037	0.192	0.191	0.169	0.219	20.805	0.380	1.246	1.279	4.132
16C	0.013	0.086	nd	0.023	0.177	nd	nd	nd	0.072	nd	0.072	0.072	0.111	0.090	0.547	0.146	0.093	nd	nd
17A	nd	nd	nd	0.003	0.046	nd	0.003	nd	nd	nd	0.048	0.060	0.044	0.016	0.589	0.045	0.043	0.070	0.551
17B	0.010	0.054	0.021	1.453	0.057	nd	nd	nd	0.045	0.030	0.155	0.172	0.222	5.173	449.51	5.271	9.703	18.013	31.622
17C	nd	nq	0.016	0.872	0.090	nd	nd	nd	0.080	0.040	0.249	0.322	0.226	1.863	134.85	1.287	2.184	7.411	7.953
D1	0.064	0.234	nd	0.048	0.059	nd	0.203	0.176	0.251	0.178	0.470	0.539	0.516	0.200	4.058	1.073	1.511	0.031	0.159
D2	0.154	0.466	nd	nd	0.028	nd	0.366	0.532	0.595	0.404	1.289	1.400	1.451	0.864	11.859	3.923	6.380	0.090	0.354
D3	0.360	0.850	0.025	nd	0.102	nd	0.987	0.933	0.893	0.506	1.523	1.594	1.648	0.625	8.387	4.260	4.819	0.072	0.395
D4	0.024	0.061	0.012	nd	0.013	nd	0.054	0.106	0.299	0.066	0.192	0.160	0.224	0.255	5.682	0.967	1.377	0.022	0.191
D5	0.099	0.138	0.011	0.100	0.142	nd	0.211	0.415	0.290	0.293	0.349	0.408	0.410	0.427	7.782	2.042	6.984	nd	0.486
D6	0.316	0.621	0.016	nd	0.099	nd	0.580	0.446	0.777	0.514	1.294	1.504	1.600	0.917	12.027	5.911	9.686	0.085	0.455
D7	0.091	0.322	nd	0.076	0.016	nd	0.317	0.369	0.602	0.246	0.630	0.742	0.989	0.418	8.926	3.498	6.306	0.082	1.478
D8	0.298	0.656	0.024	nd	0.023	nd	0.490	0.389	0.677	0.298	0.914	1.239	4.475	0.390	7.367	2.375	3.134	0.137	0.456
D9	0.009	0.062	nd	nd	0.026	nd	0.096	0.092	0.091	0.103	0.163	0.151	0.115	0.010	0.216	0.105	0.042	0.120	0.035

(continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCB	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT
D10	nd	nq	nd	nd	0.034	nd	0.042	nq	0.057	0.040	0.088	0.080	0.058	0.041	0.737	0.175	0.340	nd	nq
D11	nd	nd	nd	0.018	0.109	nd	nd	0.091	0.039	0.017	0.089	0.062	0.031	0.019	0.215	0.073	0.087	nd	0.034
D12	nd	nq	nd	nd	0.146	nd	nd	nd	0.042	0.025	0.086	0.065	0.034	0.011	0.239	0.062	0.071	nq	nq
D13	0.005	nq	nd	nd	0.195	nd	0.041	nd	0.061	0.031	0.155	0.073	0.055	0.025	0.263	0.090	0.182	nd	0.042
D14	0.173	0.525	0.021	0.162	0.061	nd	0.242	0.229	0.290	0.159	0.569	0.597	0.654	0.220	5.587	1.180	2.317	0.055	0.365
D15	0.194	0.723	0.022	0.211	0.066	nd	0.749	0.710	0.614	0.331	1.206	1.172	1.289	0.425	8.069	4.013	5.695	0.063	0.298
D16	0.297	0.774	0.165	0.608	0.128	nd	0.665	0.446	0.844	0.262	0.810	0.760	0.650	0.735	22.786	4.080	9.659	0.229	4.453
D17	0.487	1.821	0.188	0.507	0.175	nd	0.109	nd	nd	nd	0.381	0.247	0.210	0.441	7.449	1.948	4.201	0.141	1.216
D18	0.143	1.054	0.147	nd	0.121	nd	0.150	0.163	0.511	0.103	0.216	0.259	0.238	2.931	69.072	8.955	14.018	0.801	4.089
D19	0.228	1.078	0.077	0.729	0.151	nd	0.099	0.145	0.263	0.183	0.390	0.395	0.368	1.401	46.687	4.233	7.305	0.819	2.433
D20	0.231	0.706	0.011	0.102	0.034	nd	0.352	0.579	0.784	0.421	1.883	1.936	2.131	0.454	7.970	2.794	3.221	0.124	1.889
D21	0.136	0.290	0.020	0.090	0.311	nd	0.270	0.337	0.208	0.367	1.000	0.968	0.736	0.693	9.852	2.549	7.616	nd	0.254

Taula I.4. Concentracions de PCEs i PCNs (ng·g⁻¹ pes sec) en sòls d'ús agrícola (nd i nq: per sota els límits de detecció i quantificació respectivament, vegeu Taula 3.12 del Capítol 3)

Codi mostra	PeCE	α -HxCE	z- β -HxCE	E- β -HxCE	α - β -HpCE	β , β -HpCE	E- α - β -HpCE	OCE	PCN 36	PCN 52	PCN 66	PCN 73	OCN
T1	nd	0.002	nd	nd	nd	nd	nd	0.028	nd	nd	0.001	nd	nd
T2	nd	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	0.051	nd	nd	0.002	nd	nd
T3	nd	0.006	nd	nd	nd	0.005	nd	0.323	nd	nd	nd	0.016	0.043
T4	nd	0.005	nd	nd	nd	nd	nd	0.043	nd	nd	nd	nd	nd
T5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.005	nd	nd	nd	nd	nd
T6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.010	nd	nd	nd	nd	nd
T7	nd	0.004	nd	nd	nd	0.007	nd	0.040	nd	nd	0.002	0.010	nd
T8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd
1A	nd	0.076	nq	0.014	0.012	0.040	0.050	0.491	0.003	0.030	0.031	0.129	0.198
1B	nd	0.004	nd	nd	nd	0.005	nd	0.029	nd	0.001	0.003	0.014	nd
1C	nd	0.005	nd	nd	nd	0.005	nd	0.051	0.006	0.010	0.005	nd	nd
2A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.012	nd	nd	0.001	nd	nd
2B	nd	0.010	nd	0.002	nd	0.005	nq	0.057	0.002	0.006	0.005	0.025	0.040
2C	nd	0.017	nd	0.004	nd	0.007	0.012	0.142	nq	0.006	0.007	0.031	0.035
3A	nd	0.001	nd	nd	nd	nd	nd	0.012	nd	nd	nd	nd	nd
3B	nd	0.020	nd	nd	nd	0.008	nd	0.596	nd	0.003	0.014	0.062	0.288
3C	nd	0.001	nd	nd	nd	nd	nd	0.018	nd	nd	nd	nd	nd
4A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.005	nd	nd	nd	nd	nd
4B	nd	0.002	nd	nd	nd	nd	nd	0.029	nd	nd	nd	0.006	0.007
4C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.028	nd	nd	nd	nd	nd
5A	nd	0.006	nd	0.002	nd	0.005	nq	0.049	nd	0.003	0.005	0.025	0.015
5B	nd	0.005	nd	nd	nd	0.005	nd	0.069	nd	0.003	0.003	0.012	0.004
5C	nd	0.031	nd	0.005	nq	0.014	0.024	0.279	nd	0.009	0.016	0.070	0.092
6A	nd	0.111	0.004	0.016	0.013	0.041	0.071	1.208	0.003	0.048	0.056	0.191	0.298
6B	nd	0.001	nd	nd	nd	nd	nd	0.014	nd	nd	0.002	nd	nd
6C	nd	0.010	nd	0.003	nd	0.007	0.010	0.122	0.029	0.389	0.186	0.783	0.796
7A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	0.070	0.052	0.002	nd	nd

(continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCE	α -HxCE	z- β -HxCE	E- β -HxCE	α - β -HpCE	β , β -HpCE	E- α - β -HpCE	OCE	PCN 36	PCN 52	PCN 66	PCN 73	OCN
7B	nd	0.002	nd	nd	nd	nd	nd	0.010	nd	0.001	0.023	0.005	nd
7C	nd	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	0.061	nd	nd	0.003	0.010	0.012
8A	nd	0.004	nd	nd	nd	nq	nd	0.026	nd	nd	0.002	0.009	nd
8B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	nd	nd	nd	nd
8C	nd	0.005	nd	nd	nd	0.005	nd	0.055	nd	nd	0.002	0.010	0.010
9A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd
9B	nd	0.001	nd	nd	nd	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	nd	nd
9C	nd	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	0.031	nd	nd	nd	0.006	nd
10A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
10B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
10C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	0.002	0.003	nd	nd
11A	nd	0.044	nq	0.005	nq	0.044	0.013	0.248	nd	0.010	0.018	0.047	0.025
11B	nd	0.010	nd	nd	nd	0.016	nd	0.047	nd	0.004	0.008	0.016	nd
11C	nd	0.014	nd	nd	nd	0.014	nd	0.063	nd	0.002	0.011	0.013	nd
11D	nd	0.006	nd	nd	nd	0.007	nd	0.031	nd	0.002	0.034	0.010	nd
11E	0.017	0.093	nq	0.002	0.008	0.091	0.020	0.493	nd	0.009	0.043	0.113	0.054
11F	nd	0.036	nd	0.002	nd	0.037	0.008	0.182	nd	0.008	0.022	0.048	0.020
12A	nd	0.007	nd	nd	nd	0.007	nd	0.037	nd	0.004	0.006	0.021	0.022
12B	nd	0.002	nd	nd	nd	nd	nd	0.013	nd	0.002	nd	nd	0.007
12C	nd	0.015	nd	0.006	nq	0.012	0.019	0.113	nd	0.010	0.014	0.053	0.072
13A	nd	0.003	nd	nd	nd	nq	nd	0.016	nd	nd	nd	nd	nd
13B	0.012	1.689	nd	0.060	0.058	0.218	0.331	13.232	nd	0.173	0.385	1.537	4.346
13C	nd	0.002	nd	nd	nd	nd	nd	0.010	nd	0.001	nd	nd	nd
13D	nd	0.002	nd	nd	nd	nq	nd	0.014	nd	nd	nd	nd	nd
14A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	nd	nd	nd	nd
14B	nd	0.012	nd	nd	nd	0.006	nd	0.100	nd	nd	0.006	0.054	0.043
14C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	nd	nd	nd
15A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.008	nd	nd	0.002	nd	nd
15B	nd	0.004	nd	nd	nd	0.016	nd	0.026	nd	0.003	0.006	0.016	0.012
15C	nd	0.007	nd	nd	nd	0.008	nd	0.042	nd	nd	0.004	0.013	0.007
16A	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	0.046	nd	0.002	0.004	0.014	nd

(continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCE	α -HxCE	z - β -HxCE	E- β -HxCE	α - β -HpCE	β , β -HpCE	E- α - β -HpCE	OCE	PCN 36	PCN 52	PCN 66	PCN 73	OCN
16B	nd	0.082	nd	nd	nd	0.006	nd	0.053	nd	nd	0.003	0.014	nd
16C	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	0.024	nd	nd	nd	nd	nd
17A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	nd	nd	nd	nd
17B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	nd	nd	nd
17C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	0.011	nd
D1	nd	0.020	nd	nd	nd	0.021	nq	0.100	nd	0.004	0.015	0.025	nd
D2	nd	0.070	nq	0.002	nq	0.054	0.010	0.284	nd	0.009	0.034	0.062	0.023
D3	nd	0.092	nq	0.003	0.010	0.076	0.021	0.400	nd	0.010	0.041	0.083	0.030
D4	nd	0.011	nd	nd	nd	0.010	nd	0.042	nd	0.003	0.006	nd	nd
D5	nd	0.018	nd	nd	nd	0.018	nq	0.063	nd	0.003	0.010	0.019	nd
D6	nd	0.070	nd	0.002	nq	0.049	0.014	0.321	nd	0.013	0.035	0.074	0.041
D7	nd	0.037	nd	nd	nd	0.035	0.009	0.166	nd	0.012	0.022	0.045	0.019
D8	nd	0.073	nd	nd	0.007	0.051	0.011	0.352	nd	0.012	0.034	0.077	0.063
D9	nd	0.008	nd	nd	nd	0.009	nd	0.036	nd	nd	0.005	0.008	nd
D10	nd	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	0.010	nd	nd	0.002	nd	nd
D11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd
D12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	nd	nd	nd
D13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	nd	nd	nd
D14	nd	0.025	nd	0.002	nd	0.023	0.011	0.109	nd	0.005	0.013	0.030	0.013
D15	nd	0.072	0.004	0.002	nq	0.070	0.019	0.379	nd	0.011	0.037	0.081	0.034
D16	nd	0.065	nq	nd	nd	0.059	0.012	0.328	nd	0.004	0.027	0.057	0.019
D17	nd	0.025	nd	nd	nd	0.024	0.009	0.177	nd	nd	nd	0.028	0.018
D18	nd	0.025	nd	nd	nd	0.024	0.008	0.193	nd	nd	0.009	0.030	nd
D19	nd	0.020	nd	nd	nd	0.022	0.007	0.125	nd	nd	0.098	0.033	0.016
D20	nd	0.084	0.004	0.003	0.009	0.084	0.020	0.431	nd	0.012	0.054	0.090	0.040
D21	nd	0.029	nd	nd	nd	0.032	0.008	0.133	nd	0.004	0.023	0.051	nd

Taula I.5. Concentracions de COPs (pg·g⁻¹ pes fresc) en productes agrícoles (nd i nq: per sota els límits de detecció i quantificació respectivament, vegeu Taula 3.14 i 3.15 del Capítol 3, nc: no calculat)

Codi mostra	PeCB	HCB	α-HCH	γ-HCH	δ-HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	OCE
T2	nd	10.5	3.1	10.3	0.5	8.0	6.2	nd	nd	2.5	nd	0.4	1.8	nd	nd	nd	1.6	nd	4.0
T3	nd	17.1	nd	6.7	nd	17.2	27.9	nq	10.8	17.9	13.5	nq	nd	nd	20.5	16.6	nd	nd	2.9
T4	21.6	297.2	42.6	90.8	nd	60.9	nd	nd	nd	56.0	nq	34.9	nd	127.8	48.6	nd	60.7	182.6	60.8
T5	nd	225.6	120.4	116.8	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	1149	2585	41.8	277.3	115.0	6897	nd
T7	nd	7.4	0.9	6.7	nd	1.6	7.9	nd	7.0	12.1	11.4	10.0	5.6	14.9	nd	nd	8.9	54.8	nd
1A	nd	4.8	2.0	3.3	nd	0.8	6.5	nd	nd	6.7	nq	3.1	6.6	17.2	nd	nd	4.4	29.7	nd
1C	nd	6.8	0.9	6.2	0.4	nd	11.4	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	0.4	nd
2B	nd	5.9	1.2	4.2	nd	2.0	6.0	nd	nd	2.5	nd	0.7	nd	nq	nd	nd	3.6	7.3	nd
2C	nd	2.5	7.4	10.0	2.5	nd	8.7	nd	nq	2.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.9	nd	nd
3B	0.1	9.4	1.4	5.1	nd	1.6	11.2	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.2
4B	2.8	24.0	nd	3.2	nd	9.8	27.2	32.0	16.4	25.9	18.0	4.2	nd	19.9	25.9	nd	nq	nq	4.3
4C	nd	nq	nd	0.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.5	4.0	nd	nd	nd	nd
5A	nd	0.8	1.7	3.5	nd	nd	nd	nd	nd	3.7	nd	3.0	0.9	nq	nd	nd	3.6	18.2	nd
5B	nd	3.8	1.3	3.6	0.5	0.9	nd	nd	nq	5.8	6.8	10.0	0.0	nd	nd	nd	2.5	13.8	nd
6A	nd	7.2	1.6	5.6	0.4	2.0	1.4	nd	5.6	19.0	14.5	9.4	1.9	74.0	nd	nd	16.9	49.9	3.1
6C	nd	3.5	0.9	2.8	nd	0.6	4.6	nd	nq	6.2	6.5	3.8	0.7	17.2	nd	nd	2.7	16.7	nd
7C	nd	8.6	1.6	4.1	nd	nd	nd	nd	7.2	18.3	18.0	18.3	0.2	nd	nd	nd	6.4	41.8	4.1
8A	nd	97.9	76.6	12441	nd	nd	nd	nd	91.8	nq	100.7	43.8	924.9	1996	57.7	109.4	86.7	3217	nd
8C	46.9	185.6	42.7	104.9	nd	nd	nd	nd	60.8	72.1	88.3	41.0	277.3	603.0	89.7	159.2	65.7	908.8	42.9
9A	28.4	49.7	32.2	62.8	nd	nd	nd	nd	nd	51.1	nd	nd	589.9	922.7	72.2	195.9	72.9	2061	nd
9B	45.5	94.5	46.8	145.4	nd	nd	nd	nd	68.1	64.7	nq	35.3	254.1	1068	66.8	170.5	56.3	2613	13.1
9C	84.2	324.5	73.6	202.1	nd	107.1	coel	nd	nq	76.2	95.3	29.5	224.9	349.8	66.6	nq	90.2	857.6	90.3
10A	31.9	76.2	36.3	177.4	nd	nd	nd	nd	nd	77.5	95.4	47.6	266.6	1213	77.2	203.2	54.6	2938	nd
10B	nd	160.3	54.5	183.8	nd	69.9	nd	nd	nd	60.9	83.5	nd	156.8	463.5	70.3	nq	83.4	853.0	13.8
10C	nd	84.4	36.9	161.3	nd	nd	nd	nd	nq	48.2	nq	nq	nq	351.6	56.5	nq	60.8	701.3	13.2
12A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10.1	nd	29.8	46.9	nd	21.9	nd	93.7	nd
12B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	31.0	nd	nd	9.3	nd	8.2	nd	nd	nd	nd	51.5	nd
12C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	22.6	6.8	5.4	10.7	nd	11.1	28.7	nd	nd	0.1	45.6	nd

(continuació taula anterior)

Codi mostra	PeCB	HCB	α -HCH	γ -HCH	δ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	OCE
13A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.7	nq	nd	2.5	nd	nd	nd	nd	15.3	nd
13B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	8.6	nd	10.5	5.4	51.6	159.4	nd	33.7	29.0	214.8	nd
13C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1421	326.5	nd	159.6	63.3	1139	nd
13D	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12.8	nd	9.7	nd	nd	nd	nd	26.3	nd
14A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	3.5	nq	nd	nd	nd	67.0	nd
14B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18.4	nd	14.5	nd	37.2	coel	nd	nd	nd	20.1	nd
14C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	8.9	nd	4.9	nd	nd	nd	nd	45.3	nd
15C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17.7	13.3	5.2	nq	nd	nd	9.8	17.5	nd	nd	nd	2.9
16B	nd	17.9	6.2	30.2	nd	nd	nd	32.7	nd	14.6	14.8	21.3	nd	104.0	22.4	35.7	5.9	nq	1.8
17B	nd	348.6	6.2	67.7	nd	nd	22.6	28.5	24.8	25.7	30.6	6.6	19.6	2002	83.6	110.8	131.6	59.4	2.3
17C	32.0	22.2	3.7	10.7	nd	nd	nd	nq	8.2	9.2	8.3	nd	nd	151.5	15.6	nq	4.3	nd	nd