

Figura IV.30 Resultats durant l'any 1999 de l'analitzador AQUAMONIA® instal·lat a l'EAA 914, riu Segre a Lleida. Es disposen de 31706 dades (mitjana de 86'9 per dia) que es representen per una mitjana mòbil de 87 dades (1 dada per dia). Els punts units per la línia discontinua són els valors de les anàlisis periòdiques que realitza la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE).

de la qual es calcula una mitjana, la finestra defineix la quantitat de dades que s'empra en el càlcul d'aquesta mitjana. L'amplada de la finestra és el paràmetre més important: valors molt petits són inoperants en el suavitzat i, finestres massa grans poden destruir la informació emmagatzemada a la sèrie. En el nostre cas, i de forma general, les gràfiques representaran un punt per dia, tenint en compte que aquest punt és la mitja de moltes mesures (70-90 dades).

A fi d'analitzar la informació de les dades recopilades per una sèrie de cinc analitzadors en el període del 24-2-1997 al 24-6-1997 utilitzem el mateix tractament quimiomètric. A la Figura IV.31 es situen, sobre el mapa de la conca hidrogràfica de l'Ebre, les cinc estacions d'alerta automàtica de les quals provenen aquestes dades: Miranda de Ebro (EAA 901) riu Ebre, Arce (EAA 911) riu Zadorra, Conchas de Haro (EAA 907) riu Ebre, Islallana (EAA 912) riu Iregua i Mendavia (EAA 908) el riu Ebre. La resta de marques al mapa situen altres estacions d'alerta que no contenen un analitzador d'ió amoni. Com podem observar a la figura, la posició de les cinc diferents estacions és pràcticament

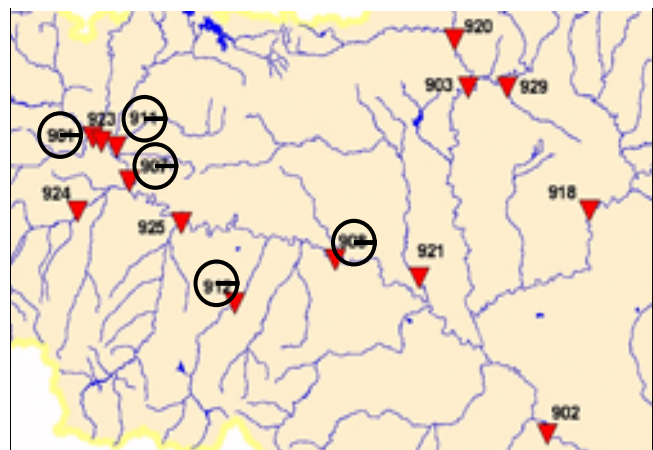


Figura IV.31 Situació de les estacions automàtiques d'alerta (triangles) origen de la informació analitzada a la Figura IV.32

determinats períodes de temps poden guardar una certa correlació com a conseqüència de la seva situació. Les dades mostrades per la Figura IV.32 reflecteixen aquest fenomen, per una altra banda totalment lògic, tot i les distàncies que separen les respectives estacions d'alerta. Així, i en funció dels nivells de concentració, els possibles episodis de contaminació són enregistrats per varies estacions consecutives. Aquest és el cas que la Figura IV.32 pretén mostrar amb les dades de cinc EAAs pròximes entre si. La concentració d'ió amoni al riu Ebre es manté en un nivell baix al travessar l'EAA 901 (Miranda de Ebro) com correspon a un curs natural d'aigua que no s'apropa a cap nucli humà o no es veu afectat per cap fenomen geològic natural (punt "net" de referència). Seguint el riu, aquest rep les aigües, entre d'altres, del riu Zadorra que conté les aigües residuals d'un nucli urbà com Vitoria (210 mil habitants) i nombrosos abocaments industrials (escorxadors, ...). Abans de que l'afluent conflueixi al curs principal, l'estació EAA 911 determina la quantitat d'ió amoni que aporta i, com reflecteix la figura, és molt alt. A més a més, presenta en la seva forma d'evolució cicles periòdics d'aproximadament 7 dies que es poden assimilar a les activitats setmanals humanes a nivell urbà i industrial. El riu Ebre té un segon punt de control a l'EAA 907 entre dos nous afluent (Figura IV.31). En aquest punt la concentració d'ió amoni és gairebé una cinquena part d'aquella detectada a l'EAA 911. La raó es pot buscar en la desaparició per processos

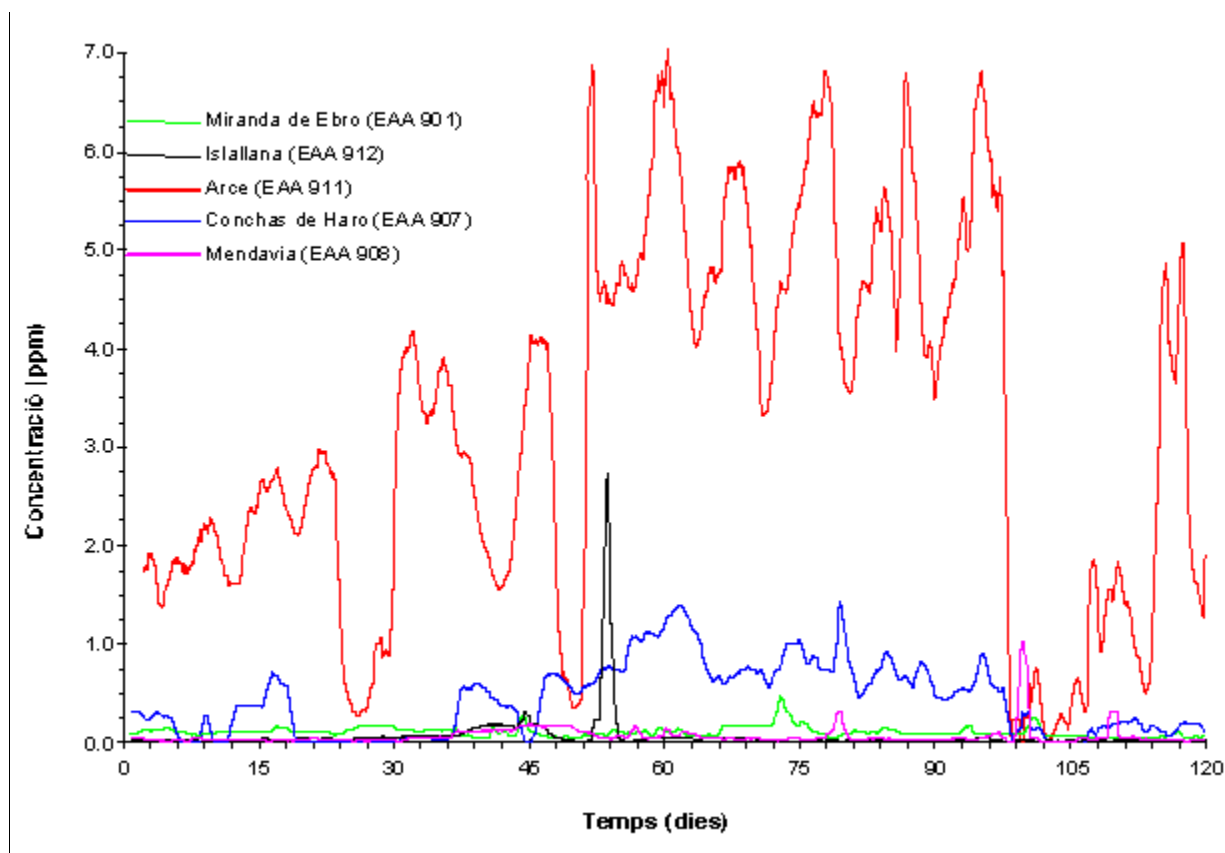


Figura IV.32 Evolució en el temps de la concentració d'ió amoni per a cinc analitzadors de diferents EAA gairebé consecutives. Cadascun dels resultats dels analitzadors és representat per una mitjana mòbil amb una finestra distinta, ja que el nombre de dades disponibles en cada punt és variable. La finestra és de 73 dades per EAA 901, 91 dades per EAA 907, 93 dades per EAA 912, 87 dades per EAA 911 i 89 dades per EAA 908. En cada cas l'amplada de la finestra implica el gràfic d'un punt per dia.

naturals del catió i/o per l'efecte diluïdor dels afluents previs. Cal per tant, que l'increment en la concentració d'ió amoni sigui prou important per ser detectat a la següent estació. Varis quilòmetres més enllà, el transcurs del riu s'ha fet sense cap accident ni incident significatiu, i l'Ebre rep com afluents el riu Iregua, la qualitat del qual és controlada per l'EAA 912 a Islallana i l'aportació d'amoni al riu principal és mínima. El punt de confluència dels dos cursos està a prop de Logronyo, però tot i així la concentració es manté molt baixa. I el tercer punt d'alerta situat al mateix riu Ebre, l'EAA 908 mostra un baix nivell d'ió amoni, inclús inferior al del punt EAA 901.

El gràfic anterior permet un seguiment global de la qualitat al llarg de períodes de temps elevats marcant les tendències bàsiques d'aquest paràmetre el que s'anomena contaminació difosa o de font no assignable, d'origen indefinit. Així mateix es pot extreure informació sobre el comportament de fonts de contaminació localitzades i contínues i la seva evolució en funció del temps. Aquesta informació serà de gran utilitat quan es prenguin mesures correctores perquè permetrà avaluar l'eficàcia d'aquesta. Per altra banda subministra informació d'episodis puntuals de contaminació d'aparició aleatòria que poguessin arribar a implicar riscos per a les poblacions riberenques en els diferents usos que aquesta fa de l'aigua del riu.

Com mostren clarament els resultats obtinguts durant aquests anys de funcionament l'analitzador AQUAMONIA® compleix un dels requisits que van decidir la seva incorporació a la xarxa de

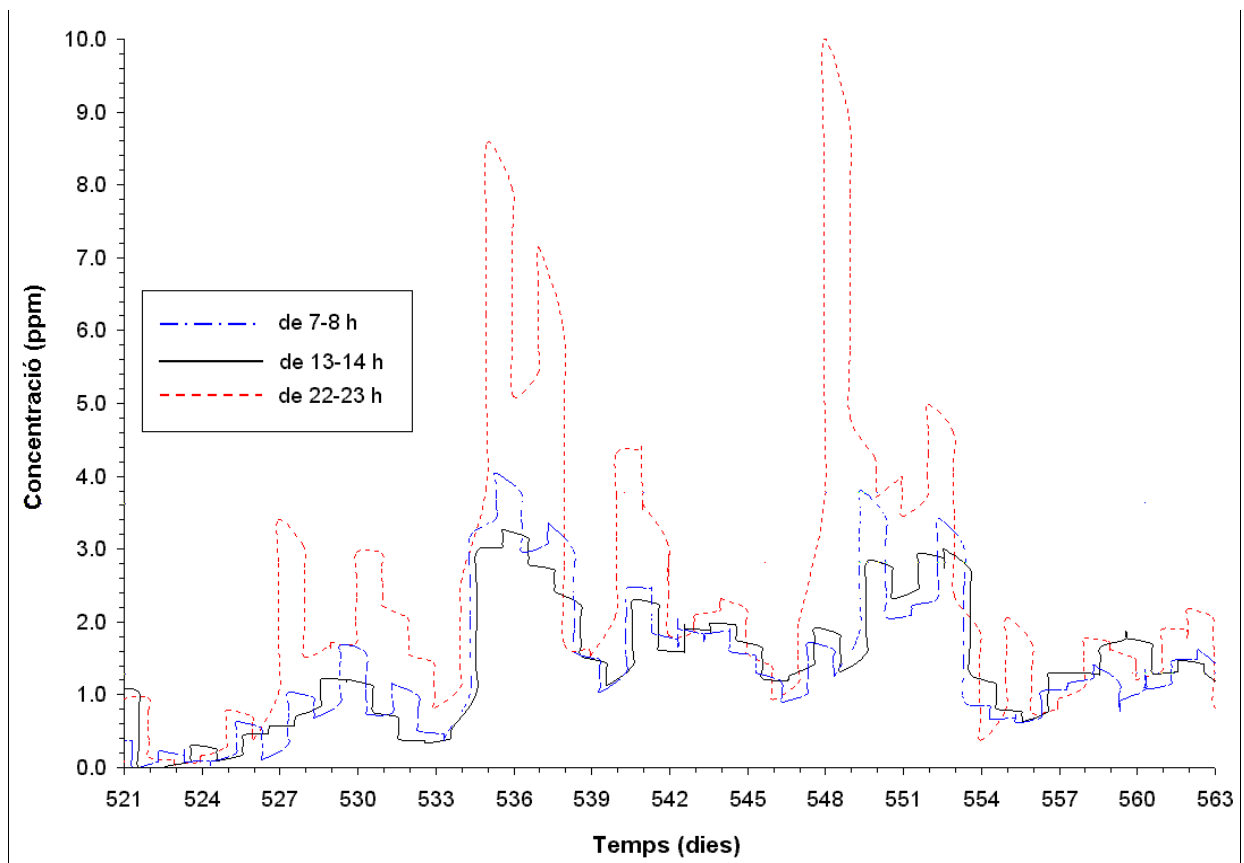


Figura IV.33 Representació segons l'hora del dia de les dades obtingudes durant 42 dies a l'estació d'Arce (riu Zadorra, EAA 911). Les diferents gràfiques corresponent a la mitjana mòbil de 5 dades (una dada per hora i per dia)

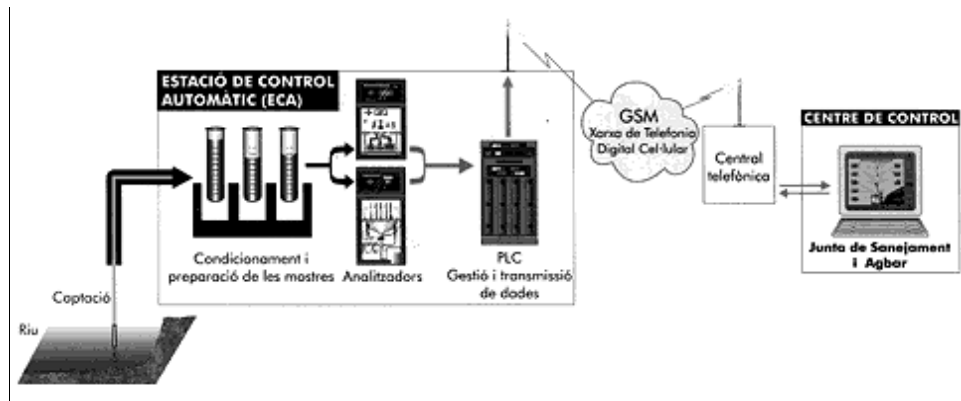


Figura IV.35 Esquema de funcionament del XACQA controlat per la Junta de Sanejament

potable a una gran àrea de la província de Barcelona i va ser pionera en la implantació d'aquest tipus d'estacions ja que les va utilitzar per al control de l'aigua del riu Llobregat, a partir del qual obté gran part de l'aigua que potabilitza. Aquest riu té un recorregut de 170 Km des dels Pirineus a la costa mediterrània, i el seu curs es troba regulat per l'embassament de Baells. Al llarg del seu recorregut, podem trobar dues plantes de tractament (Abrera i St. Joan Despí) i diverses de depuració (Terrassa, Manresa, Martorell, ...), les mines de sals potàssiques (Cardona, Balsareny, ...) i importants nuclis urbans. La sobreexplotació de l'aigua amb la seva conseqüent pol·lució, reflectida especialment al curs inferior del riu, ha crescut de forma paral·lela al desenvolupament industrial en els últims 35 anys. La contaminació provinent de les mines, la indústria tèxtil i del paper i els residus urbans han dificultat la utilització de les seves aigües com a font d'aigua potable. Malgrat això, i degut a l'escassetat d'un recurs vital com és l'aigua, una part molt important de l'abastament de Barcelona prové d'estacions de captació ubicades quasi a la desembocadura d'aquest. En conseqüència, s'han fet moltes i importants inversions tant per millorar la qualitat de l'aigua de riu com dels processos de potabilització emprats. Addicionalment, s'han adoptat i establert estrictes criteris de qualitat per garantir el màxim de seguretat per a la salut pública. Aquest control de qualitat de l'aigua subministrada a la xarxa de distribució es realitza als laboratoris analítics de la planta de tractament de St. Joan Despí.

En aquesta mateixa direcció, Aigües de Barcelona va crear la seva pròpia xarxa d'estacions automàtiques de control a fi d'optimitzar el funcionament de la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí mitjançant la monitorització de la qualitat de l'aigua del riu Llobregat. Aquesta xarxa seria, posteriorment, el nucli inicial per a la comentada xarxa XACQA.

4.4.3.1 Monitorització del riu Llobregat

L'aplicació de l'analitzador AQUAMONIA® a les ECAs instal·lades al riu Llobregat té una vessant més "comercial" i pràctica si es compara amb la resta d'ECAs del XACQA o les del programa SAICA, ja que permet de forma senzilla alertar de possibles episodis de contaminació que

dificulten l'aprofitament de l'aigua per les plantes de potabilització. Una de les estacions es troba situada a la mateixa Planta de Tractament de Sant Joan Despí i és controlada directament per Aigües de Barcelona (AGBAR), en explotació privada tot i que les dades es posen a disposició de l'Agència Catalana de l'Aigua (Conselleria de Medi Ambient). Aquest organisme és el que realitza la gestió pública de la gran majoria d'ECAs. L'ECA de Sant Joan Despí subministra dades de forma quasi contínua de la qualitat de l'aigua del riu Llobregat que, en aquest punt és captada per a la seva posterior potabilització a la planta. La informació allà recopilada es complementa amb la proporcionada per la resta d'ECAs distribuïdes al llarg de la mateixa conca (Figura IV.34).

La importància del control d'ió amoni resideix en la seva associació, o correlació, amb la contaminació orgànica (d'origen fecal). Així, de forma clàssica, una etapa prèvia a la potabilització com és la cloració, es realitza en funció del contingut d'ió amoni a l'aigua. A major concentració és necessària una dosi de clor més elevada.

Durant el seu funcionament en aquesta conca, l'equip ha estat capaç de detectar episodis d'abocament d'ió amoni en el riu per fenòmens que posteriorment s'han estudiat (riuades, abocaments incontrolats, falses alarmes, ...). La Figura IV.36 ens mostra els resultats obtinguts pel sistema en un període de 107 hores (principis de març de 1998) on es realitzen 110 mesures, assolint un màxim de 4'98 ppm de concentració a primera hora del matí del dia 12/3/98, que ressalta enormement sobre els valors més normals i típics de 0'2-0'3 ppm. Aquests valors tan elevats foren confirmats *a posteriori* (mètode de Nessler) als laboratoris de la planta amb un accés

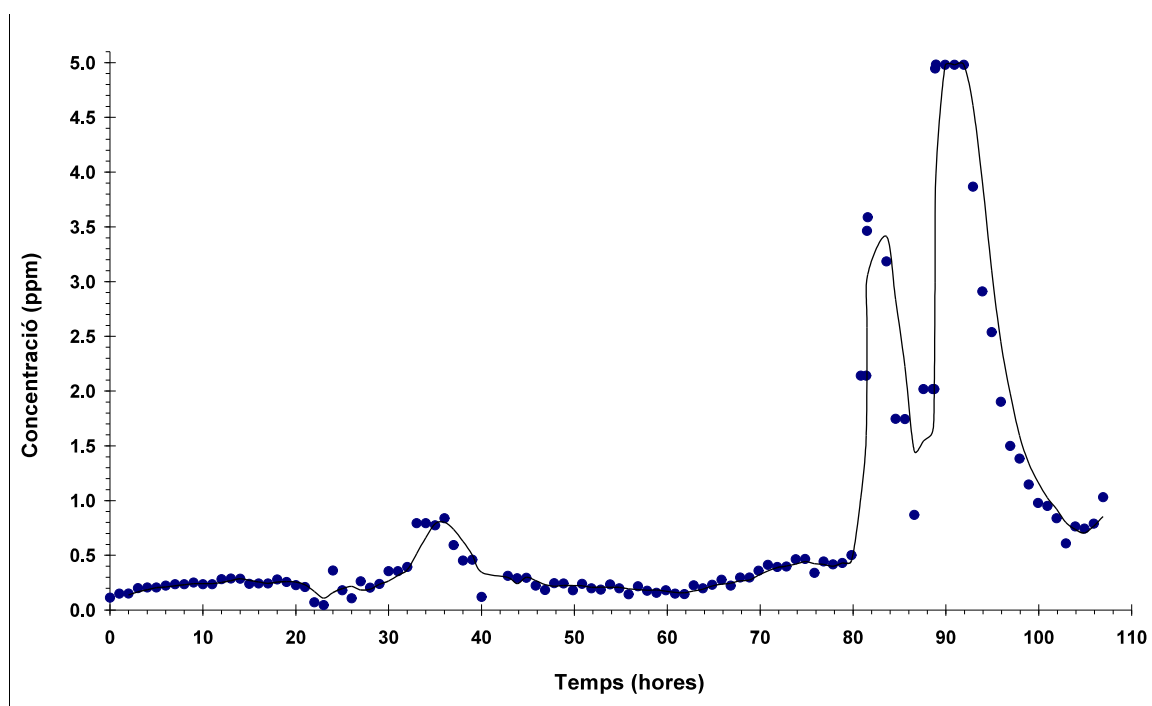


Figura IV.36 Episodi de pol·lució d'ió amoni detectat per l'analitzador AQUAMONIA® instal·lat a la Planta de Tractament de Sant Joan Despí (AGBAR) (dades corresponents al període 8/3/98 a les 15:59 h fins al 13/3/98 a 2:54 h). Aquest episodi va ser confirmat pels mateixos laboratoris de la planta de tractament. Es representen per punts totes les dades disponibles i, mitjançant una línia contínua, la mitjana mòbil de tres dades.

directe a la mateixa mostra que l'analitzador, i que són els encarregats del control de l'aigua potabilitzada.

Entre les diverses estacions instal·lades, i equipades amb un analitzador AQUAMONIA[®], podem trobar certa varietat en l'interval de mesura exigida a l'equip. L'estació a Castellbell representaria el cas més típic amb uns nivells de concentració al voltant de 0'3-0'5 ppm (Figura IV.37). L'analitzador que realitza el control d'aquest paràmetre a la riera de Rubí es trobaria a l'altre extrem de concentracions, com podem observar a la Figura IV.38. Els valors oscil·len entre 25-30 ppm, no sent gens excepcionals valors inclús superiors. Aquest és un curs hídric artificial, amb un alt contingut en molts ions altament pol·luents, degut a què és el resultat dels nombrosos abocaments industrials i urbans. L'elevadíssim grau de contaminació d'aquest curs ha obligat a la seva canalització i separació del curs natural del riu per protegir la captació d'aigües de la planta potabilitzadora.

Així doncs, l'analitzador també ha mostrat en aquest temps de funcionament i amb mostres reals, la seva versatilitat en quant a l'interval de treball. Estrictament, l'interval dinàmic de mesura de l'equip, ve definit pels dos patrons utilitzats en l'autocalibració. Per a mostres amb elevades concentracions d'amoni, es fa necessari, a més de canviar els patrons, reduir el volum de mostra injectat. S'ha de tenir en compte que la seva optimització es va realitzar per a mostres de baix contingut en amoni (valors típics d'un riu gens o poc contaminat: 0-0'2 ppm). La major part de les millores que l'analitzador presenta són en aquest aspecte (el terme c, la difusió gasosa, ...), l'equip en la seva configuració per definició facilita la possibilitat de treballar en l'interval inferior de concentracions el que fins ara, representava amb sistemes similars, un problema. Tanmateix, les modificacions necessàries per adaptar-ho a un altre interval de mesura són molt simples, el mateix usuari pot realitzar-les.

El principal i únic problema de l'analitzador, en la seva utilització en camp, sorgeix com a

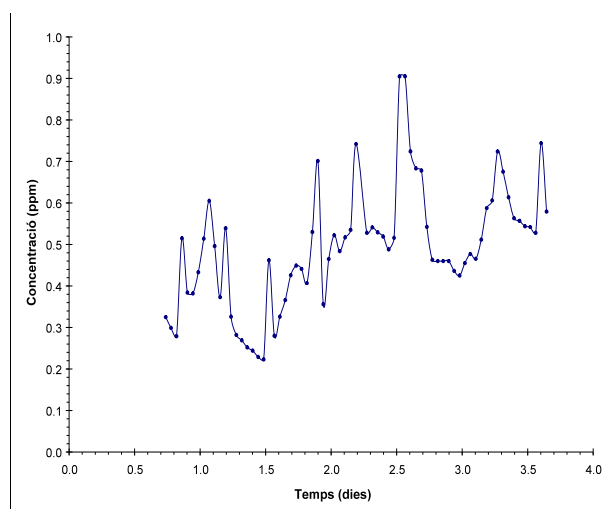


Figura IV.37 Resultats de l'equip AQUAMONIA[®] instal·lat a l'estació de Castellbell (període 16/6/00-19/6/00). L'interval habitual de concentracions és relativament baix.

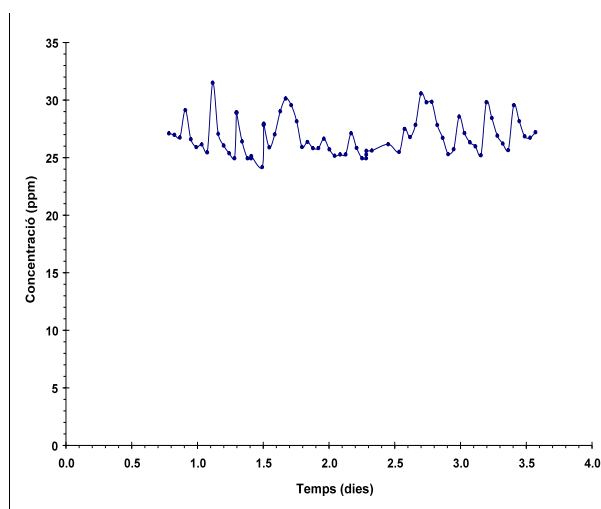


Figura IV.38 Evolució de la concentració d'ió amoni segons l'equip AQUAMONIA[®] (període 16/6/00-19/6/00) a l'ECA situada a la riera de Rubí, on els nivells d'aquest ió són molt elevats.

conseqüència de la baixa estabilitat química de la solució de Tris-HCl 0'01 M a pH 7'5. Les diferents solucions testades han estat: l'addició de biocides/estabilitzants i la substitució per nous compostos de característiques similars, però sense cap millora significativa. Aquesta és una problemàtica especialment crítica a l'estiu, on la calor accelera el procés de degradació d'aquesta solució i redueix el règim autònom dels 7-10 dies de l'hivern als 5-7 dies quan fa més calor, i per tant, requereix d'un manteniment més freqüent. Tot i això, continua assolint els requisits demandats per la normativa vigent [1].

La utilització de l'analitzador AQUAMONIA® en aquesta vessant diferent de la monitorització compleix, d'igual manera que en la xarxa d'informació automàtica SAICA, els requeriments exigits. També, i com mostren les dues aplicacions diferenciades descrites, cal destacar la importància d'aquest tipus d'equip, ja que la política mediambiental, ja no només a nivell nacional i regional, sinó també a nivell de la Comunitat Europea, promulga la vigilància i control de les conques fluvials a través de sistemes automàtics com poden ser els implantats programes SAICA i XACQA. Però, des del principi inclou en els respectius objectius finals superar aquesta fase estrictament policial i convertir-se en informativa, és a dir, posar a la disposició dels usuaris, nosaltres, la informació que, aquestes i d'altres xarxes, recullen de forma sistemàtica i contínua, i com la pròpia CE reconeix: "...augmenten realment la transparència i participació de la població" [22].

IV. BIBLIOGRAFIA

- [1] Annex I a l'Ordre Ministerial del 8 de Febrer de 1988 del MOPU, relativa als *Métodos de medición y frecuencia de muestreos y análisis de aguas superficiales que se destinan a la producción de agua potable*. BOE nº 53 2/03/88.
- [2] E. Martínez-Fàbregas. "Sensors potenciomètrics *all-solid-state* d'amoni i la seva conversió en biosensor d'urea. Construcció, avaluació i aplicació". **Tesi Doctoral**. Bellaterra, UAB (1989).
- [3] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, E. Martínez-Fàbregas. "Flow injection system for on-line potentiometric monitoring of ammonia in freshwater streams". *Analyst*, **114** (1989): 1443-1447.
- [4] M. del Valle Zafra. "Diseño y optimización de sistemas FIA para la determinación de parámetros de interés ambiental". **Tesi Doctoral**. Bellaterra, UAB (1992).
- [5] D. Midgley. "Interpretation of non-ideal calibrations of ion-selective electrode". *Anal. Chem.*, **49** (1977): 1211-1218.
- [6] D. Midgley. "Limiting non-Nernstian calibrations of ion-selective electrodes". *Analyst*, **105** (1980): 417-425.
- [7] R. Jain, J.S. Schultz. "Data analysis for concentration measurements in the non-linear response region of ISEs". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 141-147.
- [8] J.W. Frazer, D.J. Balaban, H.R. Brand, G.A. Robinson, S.M. Lanning. "Determination with ISEs in the

- low-level, non-nerstian response region". *Anal. Chem.*, **55** (1983): 855-861.
- [9] H. Hara, Y. Wakizaka, S. Okazaki. "Continuous flow determination of chloride in the non-linear response region with tubular chloride ion-selective electrode". *Talanta*, **34** (1987): 921-926.
- [10] G.J. Moody, J.D.R. Thomas. "Ion-selective electrodes of extended linear range". *Ion-Selective Electrode Reviews*, **6** (1982): 189-208.
- [11] R.Q. Yu. "Aspects of the development of liquid membrane anion sensitive electrodes". *Ion-Selective Electrode Reviews*, **8** (1986): 153-172.
- [12] N. Kamo, Y. Kobatake, K. Tsuda. "Limits of detection and selectivity coefficients of a PVC-based anion-selective electrode". *Talanta*, **27** (1980): 205-208.
- [13] U. Thanei-Wyss, W.E. Morf, P. Lienemann, Z. Stefanac, I. Mostert, R. Doerig, R.E. Dohner, W. Simon. "Determination of urea in 10-1 blood serum samples with a urease reactor ion-selective electrode cell". *Mikrochim. Acta*, **III** (1983): 135-147.
- [14] J.M. Castro. "El satélite Hispasat controla al instante la calidad del agua de los ríos españoles". *La Vanguardia*, 23 de Març de 1995: p. 32.
- [15] M. Díaz. "El satélite Hispasat vigilará la calidad del Sella". *La Voz de Asturias*, 13 d'Abril de 1994: p. 19.
- [16] <http://www.agbaring.com/adasa.htm>
- [17] D.F. Krawczyk. "Preservation of wastewater effluent samples for forms of nitrogen and phosphorus". *Water Quality Parameters, ASTM Special Technical Publication 573*. Baltimore (1975), p. 152-163.
- [18] A.J. Horowitz. "Some thoughts on problems associated with various sampling media used for environmental monitoring". *Analyst*, **122** (1997): 1193-1200.
- [19] T.M. Florence, G.E. Batley. "Chemical speciation in natural waters". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9** (1980): 219-296.
- [20] W. Maher, L. Woo. "Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus". *Anal. Chim. Acta*, **375** (1998): 5-47.
- [21] J.W. Einax, H.W. Zwanziger, S. Gei. "Chemometrics in Environmental Analysis". Weinheim: VCH (1997).
- [22] Comissió de les Comunitats Europees. Proposta modificada de la Directiva del Parlament Europeu i del Consell per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües. Brussel·les, 17-6-1999. COM(1999)271 final.