

Consorci de la Costa Brava

**Avaluació de la Qualitat Química de les
Aigües Superficials, Subterrànies, Sediments i
Peixos del Parc Natural dels Aiguamolls de
l'Empordà.**

Dra. Victòria Salvadó i Martín
Química Analítica
Departament de Química
Universitat de Girona

Estudi emmarcat dins del Projecte de Restauració ambiental al Parc Natural dels Aiguamolls de l'Alt Empordà i finançat en un 80% pels Fons d'Infraestructures per a la Millora del Medi Ambient de la Unió Europea.

Girona, novembre del 1997.

ÍNDEX

Introducció

Objectiu general

Metodologia

Bibliografia

Part 1: Alcalinitat. Anàlisi d'Anions i Cations

1.1 Introducció

1.2 Metodologia Analítica

1.3 Resultats

1.4 Discussió

1.5 Bibliografia

Part 2: Anàlisi de metalls pesants

2.1 Introducció

2.2 Metodologia Analítica

2.2.1 Anàlisi de metalls en mostres d'aigües

2.2.2 Anàlisi de metalls en sediments

2.2.3 Anàlisi de metalls en teixit de peix

2.3 Resultats

2.4 Discussió

2.5 Bibliografia

Part 3: Anàlisi de microcontaminants orgànics

3.1 Introducció

3.2 Metodologia Analítica

3.2.1 Anàlisi de pesticides en mostres d'aigües

3.2.2 Determinació de pesticides en sediments

3.2.3 Determinació de pesticides en teixit de peix

3.3 Resultats

3.4 Discussió

3.5 Bibliografia

Conclusions

Introducció

Introducció

A l'any 1995, el Consorci de la Costa Brava (CCB) va sol·licitar al Fons d'Infraestructures per a la millora del Medi Ambient (FIMMA) de la Unió Europea un ajut per a realitzar un projecte de restauració ambiental al Parc dels Aiguamolls de l'Alt Empordà amb aigua de l'EDAR d'Empuriabrava. Dins d'aquest projecte, el CCB va creure convenient realitzar un estudi acurat i exhaustiu sobre la qualitat de les aigües de la zona del Parc Natural.

Per a dur a terme l'avaluació de la qualitat química de les aigües, el CCB va signar un conveni de col·laboració amb l'àrea de Química Analítica del Departament de Química de la Universitat de Girona. A més de l'anàlisi de les aigües superficials i subterrànies, s'han realitzat algunes analítiques de paràmetres indicatius de contaminació en sediments i en teixits de peixos, imprescindibles per una correcta avaluació d'episodis de contaminació anteriors al període d'estudi.

El present treball recull els resultats obtinguts en l'estudi de qualitat química de les aigües, sediments i peixos del Parc Natural dels Aiguamolls de l'Empordà que s'ha dut a terme durant 1 any (Oct. 1996-Oct.1997).

Les anàlisis de les diferents mostres han estat realitzades per les Sres. Núria Carandell i Esther Vicente sota la direcció de la Dra. Victòria Salvadó. En algunes de les parts del treball han col·laborat el Sr. Àngel Buendia, la Sra. Pilar Moreno, la Sra. Anna Costa i el Sr. Antoni Alcaide. L'avaluació de les dades i la redacció de l'informe l'ha dut a terme la Dra. Victòria Salvadó.

Objectiu general

Avaluar la qualitat química de les aigües de la zona mesurant les concentracions de substàncies contaminants de naturalesa diversa.

Amb aquest fi, s'han fixat com a objectius específics:

- 1- La determinació de cations i anions (calci, magnesi, sodi, potassi, sulfats, clorurs i alcalinitat) en aigües superficials.
- 2- La determinació de metalls pesants (coure, níquel, plom, cadmi i crom) en aigües superficials, sediments i teixits de peixos.
- 3- L'anàlisi de microcontaminants orgànics: Bifenils policlorats (PCBs): Aroclor 1260; Pesticides organoclorats (DDT, DDE, DDD, lindà, epòxid d'heptaclor, dieldrin, aldrin i endrin); Herbicides: simazina, atrazina i compostos organofosforats (malatió, metil-paratió i temefos) i permetrina. Totes aquestes substàncies s'han determinat en aigües superficials, en aigües subterrànies, aigües tractades (depuradores i potabilitzadora), sediments i en teixits de peixos.

4- Assajar possibles modificacions en els mètodes d'anàlisi de compostos orgànics que permetin simplificar el procés i optimitzar la seva extracció de la corresponent matriu ambiental.

5- Relacionar, en la mesura que sigui possible, els resultats obtinguts amb la informació disponible sobre les activitats desenvolupades en la zona que puguin alterar la qualitat de les aigües.

6- Comparar els resultats de l'estudi amb d'altres de similars que es puguin trobar en la literatura científica o tècnica.

7- Realitzar una proposta per a la vigilància i el control dels compostos tòxics en la zona d'estudi.

Metodologia

Les mostres d'aigües varen ser recollides pel Servei de Control de Mosquits (SCM) de la Badia de Roses i Baix Ter en els diferents punts escollits representatius dels múltiples ambients que es troben a la zona.

La descripció de l'àrea d'estudi i la planificació del mostreig es descriuen en l'informe del Servei de Control de Mosquits (SCM).

Els codis dels punts de presa de mostra i la seva localització (**Mapes 1, 2 i 3**) són els següents:

Reserva dolça:

RDS01	Caseta de l'Estany
RDS02	Madral Pont del Mig
RDS03	Tercer Pont (Palau)
RDM02	Estany de Vilaüt
RDM01	Rec. entrada Palau nord
RDM11	Rec. entrada Palau sud
RDM03	Rec. entrada Vilaüt
RDM12	Canal de regadiu
RDM04	Rec Tort
RDM05	Riera de Pedret
RDM06	Montmajor
RDM07	Rec del Molí, Castelló
RDM09	Rec Salins, Masnou
RDM08	Rec del Molí, EDAR
RDM10	Rec Salins, Càmping

Reserva Salada:

RSS01	Rec Corredor
RSM06	Comporta interior
RSS03	Riereta
RSM03	Rogera
RSS02	Rec Muntanyeta
RSM01	Passera Riereta interior
RSM02	Passera Riereta mar
RSM04	Bassa Connectada
RSM05	Estany d'en Túries interior
RSS05	Estany d'en Túries mar
RSS04	Bassa Tamariu

Cursos Fluvials:

SPM01	Riu Muga
SPM02	Riu Fluvià
SPM03	Rec Sirvent
SPM04	Riu Muga sortida EDAR

Aigües Subterrànies:

P1	Pou 1
P2	Can Comes
P3	Mas Túries
P4	Castelló, Gira-sol

L'aigua té una sèrie de propietats que la fan essencial per la vida, la majoria d'aquestes propietats estan relacionades amb les característiques físico-químiques de l'aigua. Dins d'aquest context la caracterització química de l'aigua ens permet determinar les principals reaccions químiques que ens produeixen en el medi aquàtic i la seva incidència sobre la vida aquàtica i el medi ambient. D'altra banda, la font primària per al consum humà són les aigües superficials i subterrànies per aquest motiu és molt important la seva caracterització química i microbiològica. Els paràmetres generals per a la caracterització química de l'aigua són l'alcalinitat, les concentracions dels anions (sulfats, Clorurs, nitrats i nitrits), les concentracions de cations (calci, magnesi, sodi i potassi) i com a mesura de la seva contaminació, les concentracions de metalls pesants i les de microcontaminants orgànics. Amb l'objectiu de seguir la variació temporal d'aquests paràmetres, les mostres d'aigües superficials per l'anàlisi d'anions, cations i metalls pesants es varen recollir en tots els punts, amb periodicitat trimestral, al novembre de 1996 i març, maig i agost del 1997. Les mostres d'aigües superficials per a determinar les concentracions dels contaminants orgànics es varen recollir cada mes en tots els punts de la xarxa, des de novembre del 1996 a l'agost del 1997. Les mostres d'aigües subterrànies analitzades corresponen als mesos de novembre de 1996 i març del 1997.

Per a completar l'estudi es varen analitzar, els contaminants orgànics en les entrades i sortides de la potabilitzadora d'Empuriabrava i les EDARS d'Empuriabrava i Palau-Saverdera i de les aigües subterrànies de 4 pous situats en la zona del Parc.

Mapa nº 1. Situació dels punts de mostreig en la zona del Parc Natural dels Aiguamolls de l'Alt Empordà. Reserva Dolça (RD) i Reserva Salada (RS).

Mapa nº 2. Localització dels punts de presa de mostra de la Reserva Salada (RS) i de les Aigües Superficials (SP).

Mapa nº 3. Localització dels punts de presa de mostra per l'anàlisi d'aigües subterrànies

L'interés per aquestes anàlisis prové de que les aigües subterrànies són una de les fonts més important d'abastament públic d'aigua en moltes zones, per aquesta raó és important determinar el seu grau de contaminació per pesticides perquè atesa la seva toxicitat poden afectar a la salut pública.

Una vegada els pesticides s'han aplicat a les plantes, poden arribar directa o indirectament al sòl i eventualment a les aigües subterrànies. Hi han diferents factors que poden intervenir en el pas dels pesticides al subsòl, entre ells poden citar la seva volatilitat, solubilitat, persistència, el pH del sòl, la quantitat de matèria orgànica, la seva estructura, etc.; factors ambientals com poden ser la temperatura, la pluviometria, la radiació solar també poden afectar el procés. Una vegada en el sòl i en el medi aquàtic aquestes substàncies poden transformar-se degut a la intervenció de microorganismes o a reaccions químiques i enzimàtiques.

L'anàlisi dels sediments permet, a diferència de les mostres d'aigües, conèixer l'acumulació dels contaminants en una zona, i tenint en compte la velocitat de sedimentació i el transport en aquesta zona del material en suspensió es poden trobar dades de distribució de contaminants al llarg del temps.

La naturalesa del material sòlid que constitueix els sediments és molt diversa. Podem considerar que està formada per material inorgànic, principalment partícules col·loïdals de tamany inferior a 1 mm formades per l'erosió de les roques realitzada per les aigües i matèria orgànica procedent de la biomassa. La gran superfície que presenten aquestes partícules fa que tinguin una gran capacitat d'adsorció i poden immobilitzar i concentrar substàncies tòxiques presents en les aigües. Tant les partícules inorgàniques com les

orgàniques poden bescanviar els ions presents en els sediments amb els ions en medi aquós, mobilitzant d'aquesta manera els ions metàl·lics. El procés que dóna lloc a la mobilització de metalls pesants tòxics rep el nom de biometilació, quan es produeix aquest procés les propietats físico-químiques del metall canvien i són més liposolubles (bioacumulació). Els metalls que tenen més afinitat per la biometilació són el mercuri, el plom, l'arsènic i el crom.

La distribució dels pesticides en els sediments depèn de la seva adsorció damunt de les partícules col·loïdals, de les característiques físico-químiques del compost, de la seva solubilitat en aigua i finalment de les propietats físiques i biològiques del sediment. Els pesticides poden adsorbir-se en els sediments mitjançant diferents mecanismes, un d'ells és per forces de van der Waals, que es produeixen entre els col·loïds i molècules de tamany gran. Altres interaccions es deuen a la formació d'enllaços per pont d'hidrogen. En aquest sentit, la presència en la matèria orgànica del sediment, de grups funcionals amb àtoms d'oxigen, com poden ser grups hidròxid, carbonil o carboxílic i grups aminoàcid, poden afavorir aquest tipus d'interacció amb pesticides que tinguin grups de característiques similars com poden ser els organoclorats i els organofosforats. Les interaccions hidrofòbiques també poden donar lloc a l'adsorció de compostos orgànics no polars o amb substituents no polars de cadena llarga. Un altre possibilitat d'interacció és per bescanvi iònic, sobretot, si tenim pesticides carregats positivament i que poden ser retinguts per les partícules edàfiques de càrrega negativa. Aquest tipus d'interacció la presenten les triazines.

La part més activa del sediment en l'adsorció dels pesticides és la matèria orgànica, principalment la fracció húmica i les fraccions associades a la lignina. En concret, en estudis realitzats amb atrazina marcada isotòpicament, s'ha trobat que un 90% d'atrazina estava adsorbida entre els àcids húmics i fúlvics i la humina.

L'adsorció d'un pesticida en el sediment o en el sòl, té diferents efectes: en primer lloc retarda la seva degradació i la seva acció com a pesticida i pot produir canvis en la toxicitat del pesticida degut a la possibilitat de degradació del mateix que poden ser catalitzats per diferents microorganismes del sòl

Els punts de presa de mostra per a l'anàlisi dels sediments han estat 7 (RDM02, RDS01, RDS02, RSM01, RSM02, RSM03 i RSS05) amb una freqüència semestral atesa la seva baixa variabilitat.

L'anàlisi de contaminants orgànics i inorgànics en teixits de peixos ens permetrà obtenir informació sobre els processos de bioacumulació en l'àrea d'estudi i avaluar les conseqüències directes de la contaminació de les aigües. El contingut de contaminants en cada peix depèn de l'espècie, del tamany, de l'edat i de les condicions fisiològiques. També, cal esmentar, que l'acumulació dels contaminants varia segons el teixit i les diferències en els resultats poden ser grans segons es tracti de l'anàlisi del fetge, del múscul o del peix sencer. En el nostre cas, s'han determinat els contaminants en el múscul del peix.

Pels peixos, es va fer una única presa de mostra a la primavera del 1997 en 3 punts diferents (RDM05, RDS02 i RSM03).

Bibliografia

S. Manahan, "Environmental Chemistry", Lewis Publishers. Boston, 4^a Edició. 1991.

P. O'Neil, "Environmental Chemistry", 2^a Edició, Chapman and Hall.Londres.1993.

H.S. Stoker and S.L. Seager, "Química Ambiental, Contaminación del aire y del agua", Editorial Blume, 1^a edición. Barcelona. 1981.

X. Doménech , "Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos", 2^a Edició, Miraguano Ediciones, Madrid. 1994.

X. Doménech , "Química de la Hidrosfera", 1^a Edició, Miraguano Ediciones, Madrid. 1995.

X. Doménech , "Química del Suelo. El impacto de los contaminantes", 1^a Edició, Miraguano Ediciones, Madrid. 1995.

E. Pramauro, "Els pesticides i el medi ambient", Universitat de València, València. 1990.

H.H. Cheng i W.C. Koskinen, "Processes and factors affecting transport of pesticides to ground water" in "Evaluation of pesticides in ground water" ACS Symposium Series 315, American Chemical Society, Washington. 1986.

Part 1: Alcalinitat. Anàlisi d'Anions i Cations.

1.1 Introducció

Els anions i cations es varen determinar en les aigües superficials, els cations analitzats han estat, Na i K, que juntament amb els Clorurs i els Sulfats, ens indiquen els nivells de salinitat de les aigües i Ca^{2+} i Mg^{2+} que ens mesuren la duresa de l'aigua. D'altra banda, el valor de l'alcalinitat està directament relacionat amb la presència de carboni inorgànic i és un paràmetre emprat pels biòlegs com a mesura de la fertilitat de les aigües.

1.2 Metodologia analítica

Les mostres d'aigües de 500 ml es recollen en ampolles de plàstic i es mantenen a 4°C fins la seva anàlisi.

A continuació es descriuen els mètodes d'anàlisi emprats (Standard Methods) per a determinar cada un dels paràmetres:

Alcalinitat: Valoració amb HCl estandarditzat fins a viratge de la fenolftaleïna (alcalinitat parcial) i de l'ataronjat de metil (alcalinitat total). Els resultats es donen com a meq/l d'alcalinitat total.

Determinació de Sodi i Potassi: L'anàlisi es duu a terme per espectroscòpia d'emissió atòmica. La λ d'emissió pel Na és 589 nm i pel K de 766,5 nm. La recta de calibrat pel Na compren l'interval de 0,025 - 0,8 ppm i pel K de 0,05 - 1 ppm.

Clorurs: La determinació de les concentracions de clorurs es va realitzar a partir d'un mètode potenciomètric mitjançant un elèctrode selectiu a clorurs. Les dissolucions patró emprades per la recta de calibrat eren 10^{-1} a 10^{-5} M en NaCl.

Sulfats: Els sulfats es precipiten com a BaSO_4 en medi àcid. El precipitat es renta i es dissol amb un volum conegut, en excés, d'EDTA (àcid etilendiaminotetraacètic). L'excés d'EDTA es valora amb una dissolució estandarditzada de MgCl_2 , utilitzant NET (negre d'eriocrom T) com a indicador.

Determinació de la duresa de l'aigua (Ca i Mg): La determinació de la duresa de l'aigua es realitza per valoració amb EDTA. En primer lloc es determinen conjuntament els dos ions metàl·lics (Ca i Mg) emprant NET a pH = 10 i després es valora només el Ca^{2+} amb EDTA emprant murexida com a indicador a pH=12.

1.3 Resultats

Els valors trobats per paràmetres analitzats en les aigües superficials del PNAE es recullen en les Taules 1.1, 1.2, 1.3 i 1.4.

MOSTRES		ALCALINITAT (meq/l)	CALCI (mg/l)	MAGNESI (mg/l)	POTASSI (mg/l)	SODI (mg/l)	CLORURS (mg/l)	SULFATS (mg/l)
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	3,4	64,9	20,2	13,6	71,5	93	149
RDM03	Rec entrada Vilaüt	4,1	70,1	24,3	18,5	52,2	55	116
RDM04	Rec Tort	3,9	405,8	145,8	60,9	95,9	62	115
RDM05	Riera de Pedret	3,0	54,1	13,1	1,4	31,1	13	82
RDM06	Madral Major	6,9	108,9	26,2	5,0	77,5	119	116
RDM07	Rec Molí, Castelló	3,9	83,2	11,6	2,5	27,6	36	72
RDM08	Rec Molí, després EDAR	4,0	465,9	76,0	2,7	21,0	29	48
RDM09	Salins, Masnou	4,0	61,5	21,2	3,6	27,1	27	115
RDM10	Salins, Camping	4,0	481,0	97,2	3,4	15,7	59	130
RDS01	Caseta de l'Estany	3,7	104,0	128,1	-	1.283,6	3.354	278
RDS02	Pont del Mig	3,6	82,3	54,0	21,1	348,1	1.060	156
RDS03	Tercer pont	2,9	85,7	45,9	13,1	115,5	617	178
RSM01	Passera riera interior	2,9	64,8	17,7	215,9	192,5	51	182
RSM02	Passera riereta Mar	4,3	63,2	29,8	16,2	367,8	211	144
RSM03	Rogera	4,8	253,7	590,5	118,1	2.143,0	7.944	604
RSM04	Bassa connectada	6,3	257,0	539,9	158,4	3.997,8	12.858	797
RSM05	Estany d'en Túries interior	3,4	268,6	484,2	105,3	8.384,5	8.082	360
RSM06	Comporta Almatà	5,3	115,2	76,6	23,8	459,1	1.173	317
RSS01	Rec Corredor	6,1	149,7	12,6	2,9	657,6	55	206
RSS02	Rec Muntanyeta	2,8	55,7	17,7	-	-	69	-
RSS03	Riereta	5,4	250,5	452,7	115,2	1.155,7	7.898	317
RSS04	Bassa Tamariu	1,9	316,0	361,3	106,0	2.647,0	4.879	1.819
RSS05	Estany d'en Túries	2,7	227,9	527,2	123,9	1.950,2	7.944	413
SPM01	Riu Muga	5,6	106,5	13,1	6,1	51,7	40	92
SPM02	Riu Fluvià	3,8	90,6	10,0	1,8	308,8	38	134
SPM03	Rec Sirvent	5,9	154,3	25,5	3,0	23,8	85	192

Taula 1.1. Dades copresponents al mes de novembre del 1996.

MOSTRES	ALCALINITAT (meq/l)	CALCI (mg/l)	MAGNESI (mg/l)	POTASSI (mg/l)	SODI (mg/l)	CLORURS (mg/l)	SULFATS (mg/l)
RDM03 Rec entrada Vilaüt	4,0	67,3	25,0	5,2	63,7	100	77
RDM04 Rec Tort	3,1	47,2	17,6	4,6	34,0	43	8
RDM05 Riera de Pedret	3,2	47,2	26,8	3,4	51,5	80	32
RDM06 Madral Major	3,7	42,2	28,6	4,0	36,9	82	13
RDM07 Rec Molí, Castelló	3,2	60,2	12,2	3,2	21,8	24	45
RDM08 Rec Molí, després EDAR	3,4	57,2	14,0	3,9	27,2	31	30
RDM09 Salins, Masnou	3,3	59,2	12,8	4,2	26,2	25	30
RDM10 Salins, Camping	3,2	60,2	12,8	3,9	22,2	30	15
RDM11 Entrada estany Palau	2,9	45,2	16,5	2,5	22,2	48	103
RDS01 Caseta de l'Estany	3,3	58,6	9,7	3,4	11,8	79	224
RDS02 Pont del Mig	3,6	59,4	9,7	2,8	12,7	105	219
RDS03 Tercer pont	4,4	60,2	15,2	4,9	16,2	159	214
RSM01 Passera riera interior	9,8	47,4	70,0	215,9	401,7	1.850	224
RSM02 Passera riereta Mar	12,0	55,4	67,0	16,2	601,0	1.891	254
RSM03 Rogera	6,8	126,9	151,0	58,5	1.111,0	4.812	553
RSM04 Bassa connectada	7,4	159,6	310,3	81,2	1.465,6	5.725	789
RSM05 Estany Túries interior	6,6	116,5	503,6	101,4	1.522,2	10.518	892
RSM06 Comporta Almatà	6,0	106,4	66,1	40,2	89,0	1.123	317
RSS01 Rec Corredor	5,8	121,5	2,2	2,4	36,3	110	258
RSS02 Rec Muntanyeta	6,7	42,2	47,3	11,5	9,5	422	293
RSS03 Riereta	7,5	129,5	207,1	76,7	1.704,8	4.607	661
RSS04 Bassa Tamariu	10,0	221,9	536,9	128,4	846,6	8.282	887
RSS05 Estany d'en Túries	7,2	51,2	549,3	30,2	693,4	11.725	779
SPM01 Riu Muga	5,3	93,4	14,0	5,5	43,3	49	224
SPM02 Riu Fluvià	4,3	137,6	23,7	5,5	61,8	116	337
SPM03 Rec Sirvent	6,0	121,5	14,6	3,8	45,7	100	239

Taula 1.2. Dades corresponents al mes de març del 1997.

MOSTRES		ALCALINITAT (meq/l)	CALCI (mg/l)	MAGNESI (mg/l)	POTASSI (mg/l)	SODI (mg/l)	CLORURS (mg/l)	SULFATS (mg/l)
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	5,4	74,3	26,2	12,3	72,8	372	594
RDM03	Rec entrada Vilaüt	5,5	76,3	29,8	9,5	51,3	222	-
RDM04	Rec Tort	3,0	58,3	11,0	6,4	33,4	96	556
RDM05	Riera de Pedret	3,6	40,2	35,9	4,0	41,9	162	514
RDM06	Madral Major	3,9	75,3	12,8	6,5	23,2	90	609
RDM07	Rec Molí, Castelló	3,7	70,3	11,0	8,5	24,1	59	-
RDM08	Rec Molí, després EDAR	3,8	69,3	12,8	4,9	20,7	63	499
RDM09	Salins, Masnou	3,7	75,3	9,7	4,6	15,1	62	486
RDM10	Salins, Camping	3,9	70,3	14,6	6,6	27,1	158	439
RDS01	Caseta de l'Estany	3,9	62,7	51,2	29,1	291,7	2812	481
RDS02	Pont del Mig	3,5	45,0	15,8	5,2	21,8	111	486
RDS03	Tercer pont	5,3	57,9	27,4	12,4	62,1	108	486
RSM01	Passera riera interior	7,9	48,2	45,1	215,9	137,1	1559	463
RSM03	Rogera	7,0	101,2	182,1	151,4	933,9	22913	818
RSM04	Bassa connectada	7,5	220,0	690,0	428,9	3045,8	33745	1045
RSM05	Estany d'en Túries interior	6,4	342,5	1010,7	648,7	4416,7	50623	917
RSM06	Comporta Almatà	6,8	108,5	67,0	47,1	257,6	3255	467
RSS01	Rec Corredor	5,8	123,5	15,8	2,5	16,4	94	557
RSS02	Rec Muntanyeta	6,8	61,3	43,2	16,5	54,0	816	463
RSS03	Riereta	8,4	115,5	203,4	83,0	979,9	6569	822
RSS04	Bassa Tamariu	9,9	312,4	1001,6	375,6	3749,7	47231	202
RSS05	Estany d'en Turies	4,6	286,3	1011,3	462,2	3823,3	42754	292
Punt nou	Riu Muga, després EDAR	5,1	93,4	53,0	20,2	110,3	2473	561
SPM01	Riu Muga	4,9	84,4	16,4	7,6	32,8	101	524
SPM02	Riu Fluvià	3,9	130,6	31,7	8,9	64,1	633	628
SPM03	Rec Sirvent	5,3	124,5	16,4	4,3	40,8	317	561

Taula 1.3. Dades corresponents al mes de maig del 1997.

MOSTRES		ALCALINITAT (meq/l)	CALCI (mg/l)	MAGNESI (mg/l)	POTASSI (mg/l)	SODI (mg/l)	CLORURS (mg/l)	SULFATS (mg/l)
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	5,2	68,3	27,4	14	78	156	526
RDM03	Rec entrada Vilaüt	5,3	70,8	27,7	12	51	53	526
RDM04	Rec Tort	3,0	48,7	16,1	4	29	20	505
RDM05	Riera de Pedret	2,9	51,2	12,2	6	18	12	500
RDM06	Madral Major	3,6	65,8	13,7	8	34	27	495
RDM07	Rec Molí, Castelló	3,8	69,8	15,2	6	29	24	521
RDM08	Rec Molí, després EDAR	3,8	72,3	11,9	5	27	23	515
RDM09	Salins, Masnou	3,8	64,8	12,2	6	16	22	515
RDM10	Salins, Camping	3,4	56,8	11,0	6	22	27	490
RDS01	Caseta de l'Estany	3,5	62,3	95,9	6	611	1311	592
RDS02	Pont del Mig	3,3	45,4	17,1	5	16	20	505
RDS03	Tercer pont	3,3	35,4	21,0	5	8	43	500
RSM01	Passera riera interior	7,8	88,8	49,0	25	914	380	567
RSM03	Rogera	6,2	94,4	317,3	101	1942	4057	802
RSM04	Bassa connectada	-	-	-	-	-	-	-
RSM05	Estany d'en Túries interior	-	-	-	-	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	6,6	162,7	256,8	86	1658	3884	946
RSS01	Rec Corredor	6,4	128,6	10,7	4	25	50	541
RSS02	Rec Muntanyeta	-	-	-	-	-	-	-
RSS03	Riereta	-	-	-	-	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	-	-	-	-	-	-	-
RSS05	Estany d'en Turies	-	-	-	-	-	-	-
Punt nou	Riu Muga, després EDAR	-	-	-	-	-	-	-
SPM01	Riu Muga	4,3	78,8	11,6	4	23	26	474
SPM02	Riu Fluvià	3,8	147,7	113,3	29	721	1493	587
SPM03	Rec Sirvent	5,9	104,0	20,4	5	57	103	521

Taula 1.4. Dades corresponents al mes d'agost del 1997.

1.4 Discussió

Alcalinitat:

En les aigües naturals el valor més habitual de l'alcalinitat és d'1 meq/l. Les espècies que contribueixen a l'alcalinitat total són CO_3^{2-} , HCO_3^- i OH^- encara que hi poden haver-hi contribucions de Borats, Fosfats i Silicats. Les contribucions relatives de cadascuna depenen del pH de l'aigua. Els valors trobats en les aigües superficials del PNAE han estat sempre superiors al valor abans esmentat, el valor mig trobat és de 4,88 meq/l. Com es pot observar en les taules i en la Fig. 1.1, en general, els valors d'alcalinitat són més baixos en els punts de la Reserva Dolça que a la Reserva Salada. Els punts que presenten els valors màxims (12 i 10 meq/l, respectivament) són els punts RSM02 i RSS04 en les dades del mes de març. Pel que fa a l'evolució estacional, aquesta és gran en els punts de la Reserva Salada, sobretot els mesos de març i maig (Fig.1.1). En les anàlisis realitzades també s'ha determinat l'alcalinitat parcial (viratge de la fenolftaleïna), en tots els punts analitzats el valor d'aquest paràmetre ha estat de zero. Aquest resultat concorda amb les mesures de pH realitzades "in situ" en els punts de mostreig que oscil·len entre 5,5 i 8,5. L'espècie de carboni inorgànic que es troba present en forma majoritària a aquests valors de pH és el HCO_3^- .

Anions: Sulfats i Clorurs:

Les concentracions de clorurs varien molt en funció de la situació dels punts de presa de mostra, evidentment en els punts situats en la Reserva Salada que reben la influència del mar, els valors són molt alts arribant en alguns casos a 50.000 mg/l (superiors a l'aigua de mar). Els punts que presenten els valors més elevats són RSM04, RSM05, RSS04 i RSS05, on les aigües estan estancades. Els valors màxims en aquests punts s'han trobat en el mes de maig. Les condicions meteorològiques de la primavera de l'any 1997, baixa pluviometria i temperatures relativament altes, varen afavorir els processos d'evaporació en els punts abans esmentats i el conseqüent increment de la concentració de clorurs. Els resultats obtinguts es correlacionen amb els valors de conductivitat i de temperatura mesurats en els punts de presa de mostra pel SCM. La davallada de nivell en aquestes cubetes s'intensifica durant l'estiu i en el mes d'agost estan ja seques.

En el cas de la Reserva Dolça, les concentracions més altes de Clorurs s'han trobat en el punt RDS01 (Caseta de l'Estany) els mesos de novembre i de maig. Cal esmentar l'augment progressiu, al llarg de l'any, de la concentració de clorurs en el Riu Fluvià (SPM02) i que arriba el seu valor màxim al mes d'agost. L'intrusió marina pot ser la causa de l'increment observat. Per a tots els punts de la Reserva Dolça, la concentració de clorurs és superior a 8,3 mg/l que és la concentració mitjana en aigües dolces naturals, degut a la proximitat del mar.

Els valors de les concentracions de Sulfats varien entre pràcticament zero i 1819 mg/l. Els valors més alt s'ha trobat en el punt RSS04 de la Reserva Salada al mes de novembre. La variabilitat temporal és més gran en la Reserva Dolça que en la Reserva Salada, en la primera els valors presenten un valor mínim en el mes de març que en alguns casos es multiplica per 50 en les dades dels mesos de maig i agost. Els punts de la Reserva Salada tenen continguts en Sulfats més alts, en general, que els punts de la Reserva Dolça. Per aquests punts, els valors són del mateix ordre de magnitud, obtenint-se les concentracions més grans als mesos de maig i agost. En les aigües continentals, els límits normals es troben entre 5 i 30 mg/l, amb una mitjana aproximada d' 11 mg/l. La majoria de punts de la Reserva Dolça presenten valors superiors a aquesta mitjana, fet que es pot atribuir a la precipitació de SO_4^{2-} marí arrossegat pel vent. La quantitat de sulfats en aigua de mar és de 905 mg/l. Alguns dels punts de la Reserva Salada, RSM05, RSM04 i RSS04 presenten valors propers als de l'aigua de mar en els diferents períodes estudiats.

Per a visualitzar millor la variació temporal i espacial d'aquests paràmetres, en la Fig. 1.2 es representa la relació Clorurs/Sulfats pels diferents punts analitzats. Com es pot observar en la gràfica, aquesta relació es pràcticament constant en les aigües superficials de la Reserva Dolça i dels cursos fluvials. Les variacions més importants estan en els punts de la Reserva Salada (RSM04, RSM05, RSS04 i RSS05) degut al gran increment en la concentració de clorurs observada al mes de maig.

Cations: Calci, Magnesi, Sodi i Potassi.

El Calci és un dels ions més abundants en les aigües, juntament amb el Magnesi, el Sodi i el Potassi. De tots aquests ions, el calci és el que presenta una variabilitat temporal i espacial més gran degut a que és molt reactiu, en general, s'observa una disminució de la seva concentració dels mesos d'hivern a l'estiu degut a la precipitació del CaCO_3 . La suma de les contribucions de Calci i Magnesi determina la duresa de les aigües, les concentracions d'aquests ions en aigües continentals provenen del drenatge de les roques i minerals que composen el terreny. En aquestes aigües la relació entre les concentracions sol ésser: $\text{Ca} > \text{Mg} = \text{Na} > \text{K}$. Les concentracions mitjanes d'aquests ions en les aigües continentals d'Europa són: 31,1 mg/l pel Ca, 5,6 mg/l pel Mg, 5,4 mg/l pel Na i 1,7 mg/l de K. Si comparem aquests valors amb els determinats en la Reserva Dolça, 86,21mg/l (Ca), 29,25 (Mg), 8,3 (K) i 86,20 (Na) podem observar que tots els paràmetres tenen valors superiors. Les aigües del PNAE tenen una duresa molt elevada. A la mateixa conclusió s'hi arriba si comparem els valors de concentracions mitjanes en els cursos fluvials (punts SPM01, SPM02, SPM03 i SPM04) que són: 113,25 mg/l (Ca), 27,84 mg/l (Mg), 7,9 mg/l (K) i 124,3 mg/l (Na). Aquests valors més elevats pel Ca i el Na respecte les aigües de la RD s'explica per l'intrusió marina en el Riu Fluvià, principalment a l'agost.

En general, per a les aigües “dolces” del PNAE podem concloure que l'ordre és: $\text{Ca}^a \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$.

En la Reserva Salada l'ió predominat és el Na, seguit del Mg, el que ens indica l'influència marina de les aigües d'aquesta zona. Els valors mitjos trobats són: 1460,53 mg/l pel Na,

274,11 mg/l (Mg), 119,9 mg/l (K) i 139,52 mg/l (Ca). Els punts amb els valors més grans de concentració de Na són les cubetes RSM04, RSM05, RSS04 i RSS05 en el mes de maig, que estarien relacionats amb la concentració de clorurs en els mateixos punts.

Els punts RDS01, RSM03, RSM04, RSS03, RSS04, RSS05 també presenten una concentració molt alta de Sodi en les dades del mes de novembre però el valor màxim el presenta el punt RSM05 (Estany d'en Túries, interior) en el mateix mes. En tots els casos, es poden associar aquests valors amb els temporals que es solen produir a principis d'hivern i que provoquen entrades d'aigua salada. En la Figura 1.3 es representa la variació temporal de les concentracions de Sodi i de Clorurs que ens permet correlacionar els dos valors.

1.5 Bibliografia

APHA-AWWA-WPCF. En "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters", Edició nº 17; Editors: L.S. Clesces, A.E. Greenberg i R.R. Trussell, Washington D.C. 1989.

J. Rodier, "Análisis de las Aguas", Ed. Omega, Barcelona. 1981.

P. Estrada, "Manual de Control Analítico de la Potabilidad de las Aguas de Consumo Humano", Ed. Díaz de Santos, Barcelona. 1986

J.P. Riley and R. Chester, "Introduction to Marine Chemistry". Academic Press. Nova York.1971.

S.E. Manahan, "Environmental Chemistry", 4ta Edició, Library of Congress, Boston. 1991.

R.G. Wetzel, "Limnologia", Ed. Omega, Barcelona. 1981.

Alcalinitat

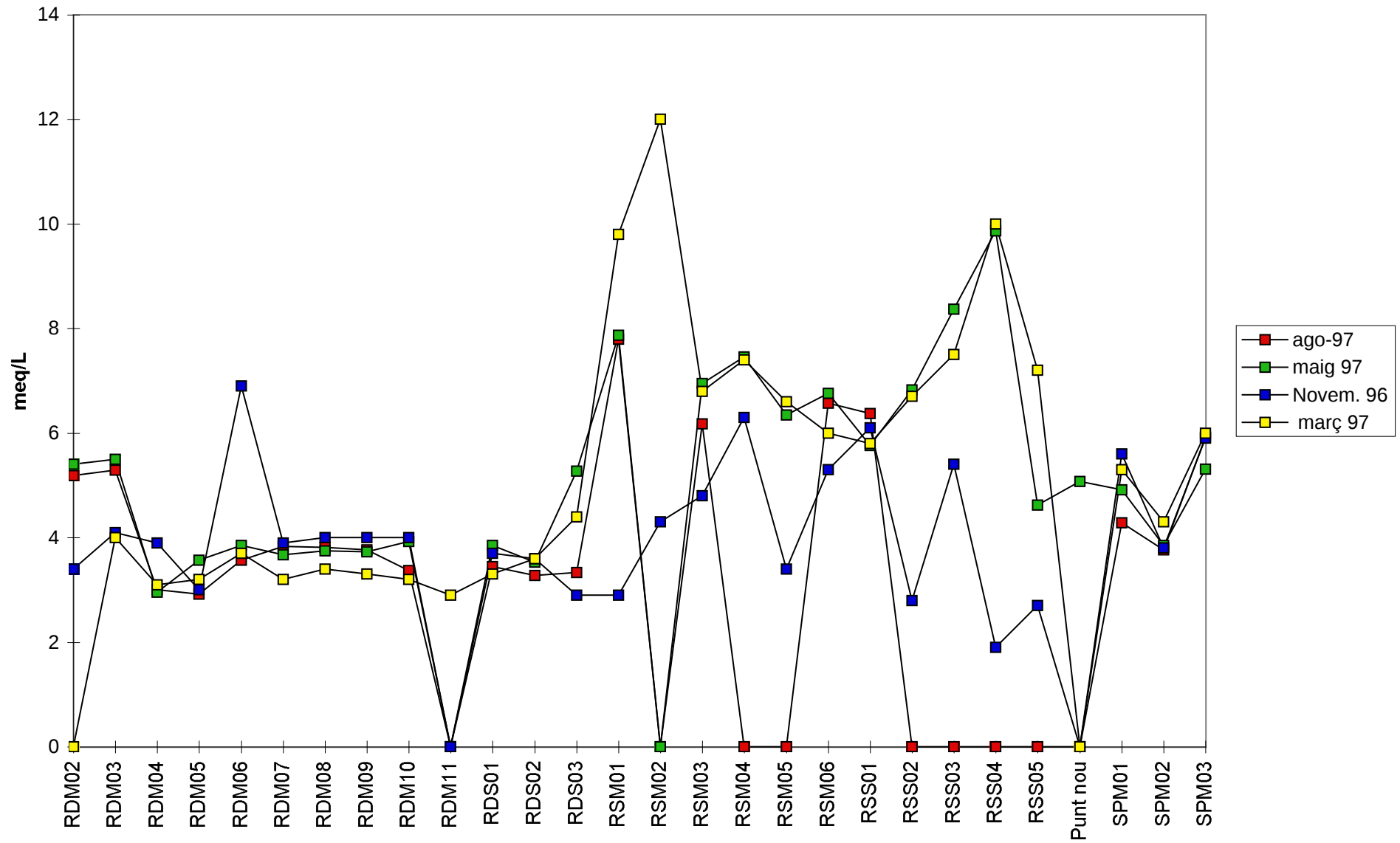


Fig.1.1. Variació de l'alcalinitat en el període estudiat.

Relació Clorurs-Sulfats

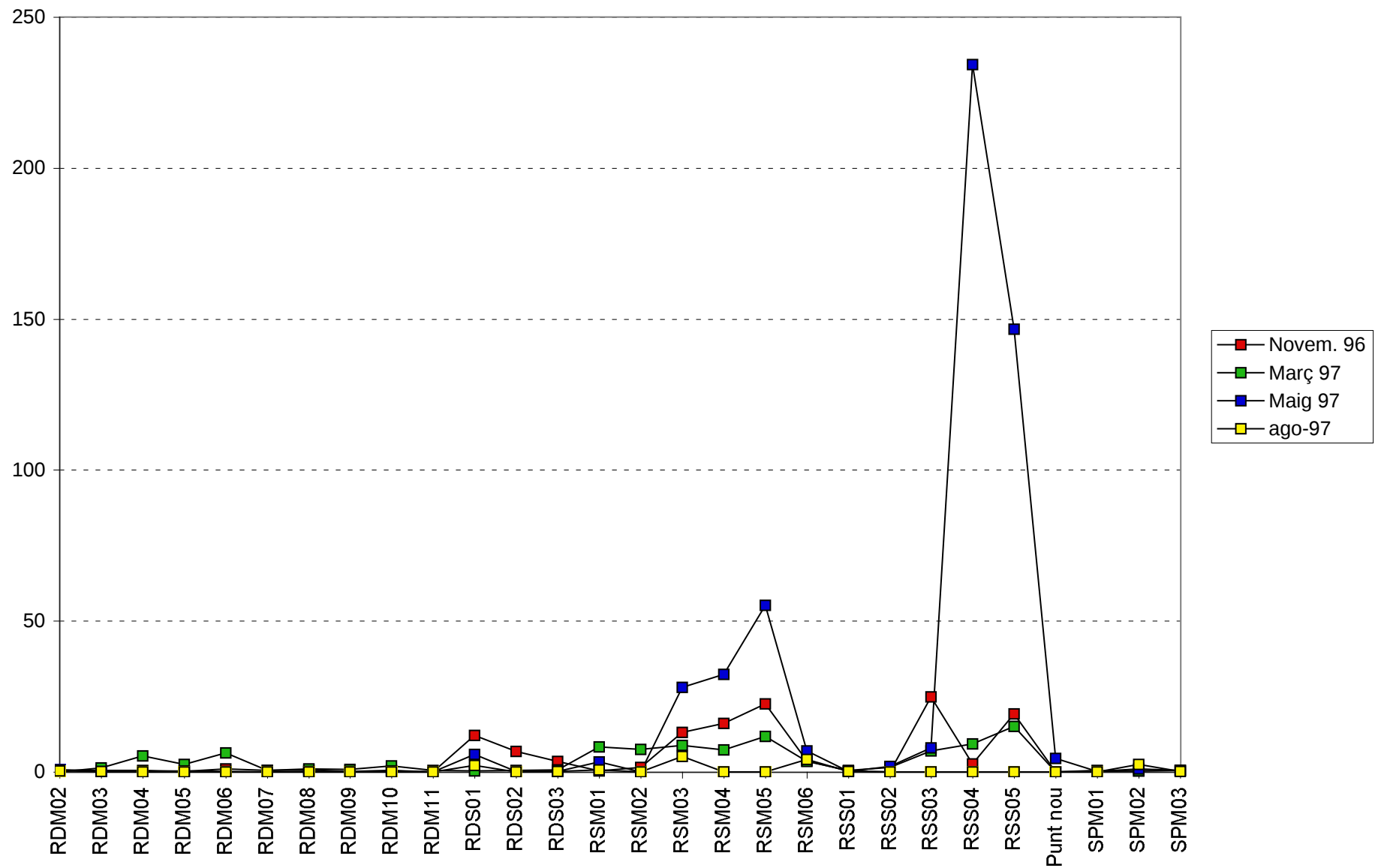


Fig.1.2. Variació de la relació $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ al llarg del període estudiat.

Sodi i Clorur

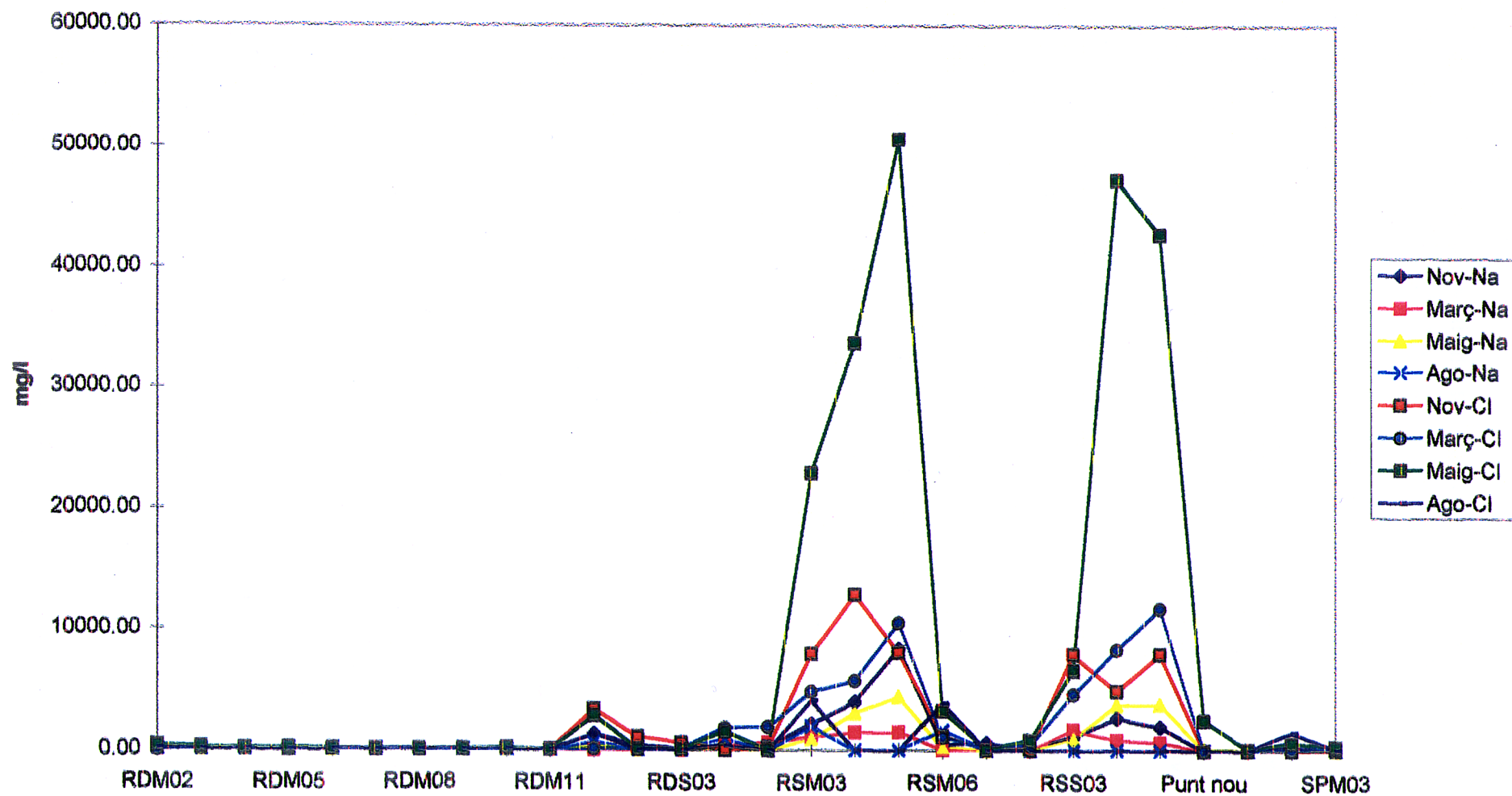


Fig.1.3 Variació de les concentracions de Sodi i Clorur en el període estudiat.

Part 2: Anàlisi de metalls pesants.

2.1 Introducció

Els metalls pesants s'han identificat com a contaminants molt perillosos per al medi ambient. Malgrat que alguns d'ells com el Coure i el Zinc són considerats com a essencials per a la vida d'animals i plantes a concentracions baixes, encara que a valors elevats de concentració poden ser tòxics.

La seva persistència en el medi va lligada al fet de que no poden degradar-se ni biològica ni químicament, només pateixen alteracions que en alguns casos, tenen com a resultat la producció d'espècies més tòxiques (ex. el mercuri). La bioacumulació dels metalls a partir de la cadena tròfica fa que els membres superiors de la cadena presentin, en molts casos, concentracions més grans que en l'aigua i en l'aire.

La presència dels metalls pesants en el medi aquàtic pot tenir un origen natural (composició geològica del terreny) o estar relacionada amb l'activitat humana (mineria, indústria, agricultura, etc.).

En les mostres analitzades s'han determinat les concentracions de crom, coure, plom, cadmi i níquel com a metalls pesants més representatius. Comentarem breument els orígens d'aquests metalls i les seves implicacions ambientals més importants.

Crom (Cr): És un metall essencial en animals superiors en forma de Cr(III). L'estat d'oxidació VI, en canvi, és molt tòxic. El seu origen és antropogènic ja que s'utilitza en la indústria metal·lúrgica (recobriments electrolítics), en la indústria paperera, en la tèxtil i en la fabricació de cuir.

Coure (Cu): Com el crom i el zinc és un metall essencial que és present en els enzims oxidatius i en l'hemocianina. Pot procedir de fonts naturals (minerals) i de l'activitat humana. En aquest cas, el coure està associat a la indústria paperera, a la producció d'acers, la fabricació de motors i a l'agricultura, on el CuSO_4 s'usa com a fungicida.

Cadmi (Cd): El cadmi és un metall altament tòxic. La seva toxicitat es deu a la bioacumulació del cadmi en el fetge i el ronyó de l'home. La vida mitjana en el cos és de 20 a 30 anys. Les fonts principals de Cadmi són les indústries de galvanitzats, plàstics, pigments i l'ús de bateries de Níquel-cadmi. Una altra font important és l'agricultura, on els fosfats que s'empren com a fertilitzants contenen entre 5 i 100 mg de Cd/ Kg, el que incrementa la quantitat de cadmi en els sòls i les plantes.

Níquel (Ni): El níquel és un metall tòxic no essencial d'origen industrial (indústria paperera, acer i producció de motors i bateries). El seu temps de vida mitjana en el cos humà és, aproximadament, de 2 anys.

Plom (Pb): El plom és amb el mercuri un dels metalls més tòxics. La toxicitat es deu a la bioacumulació d'aquest metall en els teixits. El primer símptoma d'enverinament per plom és l'anèmia. També pot acumular-se en els ossos, al substituir el calci per plom degut a la semblança química entre els dos ions metàl·lics. El temps de vida mitjana en el cos humà és de 1460 dies.

L'origen del plom pot ser natural o antropogènic. La quantitat de plom d'origen natural (procedent de les aigües i dels materials geològics) és molt petita, la major part del plom que es troba actualment en el medi ambient prové de l'activitat humana i s'ha incrementat molt des de la revolució industrial.

La font més important de plom és la combustió dels additius de la gasolina (tetraetil i tetrametil plom), en els motors dels automòbils que donen lloc a emissions de plom a l'atmosfera en forma de partícules i de gasos que després passen a les aigües superficials i als sòls. Altres activitats industrials relacionades amb la contaminació per Pb són la indústria paperera, les refineries, la indústria de l'acer i l'ús de bateries de plom. Cal esmentar la utilització del plom per a la fabricació de les canonades per a la conducció d'aigua potable que han estat l'origen d'alguns casos d'enverinament per plom. Quan les aigües contenen carbonats i sulfats, el plom pot precipitar en forma de PbSO_4 i de PbCO_3 , que formen una capa protectora.

2.2 Metodologia Analítica.

La tècnica analítica emprada per a l'anàlisi dels metalls ha estat l'espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS) amb atomització electro tèrmica quan les concentracions de metalls en dissolució eren de l'ordre de les ppb (parts per bilió, ng/l) i atomització amb flama quan les concentracions eren de ppm (parts per milió, mg/l). En la determinació dels metalls en sediments i teixits de peixos cal fer un pre-tractament de les mostres per a la seva dissolució abans de realitzar la determinació dels metalls.

2.2.1 Anàlisi de metalls en mostres d'aigües.

Volums d'aigua d'1 litre eren recollits pel SCM, en els punts de presa de mostra, en ampolles de plàstic. Les mostres eren immediatament acidificades amb HNO_3 concentrat fins a un $\text{pH} < 2$ per a evitar la hidròlisi i la precipitació dels metalls i es mantenien refrigerades a 4 °C fins a la seva anàlisi.

En el laboratori es realitzava la determinació de cada metall de forma individual emprant un aparell d'absorció atòmica VARIAN Spectra A 300 amb un atomitzador electro tèrmic GTA-96 provist d'injector automàtic. La mostra s'introduïa directament en el tub de grafit sense filtració prèvia com correspon a la determinació del metall total.

El programa d'atomització es va optimitzar prèviament a partir de dissolucions patró de cada un dels metalls, no es varen fer servir modificadors. En tots els casos, excepte per l'anàlisi de Crom, es va treballar amb el corrector de soroll de fons (làmpada de deuteri).

La recta de calibratge es calculava a l'inici de cada anàlisi. El nombre de dissolucions patró ha estat de 5 per a cada metall. Quan el nombre de mostres a analitzar era molt elevat, s'intercalaven patrons en l'injector automàtic per a verificar la reproductibilitat.

Quan alguna de les mostres donava valors d'absorbància fora de l'interval de linealitat es repetia la determinació després de diluir la mostra.

Les condicions analítiques en les que s'han dut a terme les anàlisis es detallen a continuació:

Crom (Cr)

Interval de linealitat: 1- 10 ppb $\lambda = 357,9 \text{ nm}$

Límit de detecció ($k = 3$): 0,41 ppb*

Coure (Cu)

Interval de linealitat : 1-12 ppb $\lambda = 327,4 \text{ nm}$

Límit de detecció ($k = 3$): 0,82 ppb*

Cadmi (Cd)

Interval de linealitat: 0,1 - 1 ppb $\lambda = 228,8 \text{ nm}$

Límit de detecció ($k = 3$): 0,07 ppb*

Níquel (Ni)

Interval de linealitat: 1-10 ppb $\lambda = 232,0 \text{ nm}$

Límit de detecció ($k = 3$): 0,61 ppb*

Plom (Pb)

Interval de linealitat : 1-10 ppb $\lambda = 283,3 \text{ nm}$

Límit de detecció($k = 3$): 0,5 ppb*

* Aquest valor pot variar en funció de la recta de calibrat

2.2.2 Determinació de metalls en sediments

Les mostres de sediments es varen recollir amb “cores” en els punts de presa de mostra escollits. Els “cores” són cilindres que s'introdueixen en el sediment a pressió, en el nostre cas es varen agafar els primers 5 cm comptant des de la superfície de sediment. Una vegada recollides les mostres es congelaven a -20 °C.

El mètode utilitzat per a l'anàlisi dels metalls en sediments és l'EPA 200.2: es pesa 1 g de mostra humida dins un erlenmeyer de 100 ml, s'addicionen 4 ml de HNO₃ (1:1) i 10 ml de HCl (1:4). Aquests dos reactius eren d'alta puresa (SUPRAPUR, Merck). Una vegada tapats els erlenmeyers amb un vidre de rellotge es porten les mostres a digestió (ebullició suau) en un bany de sorra durant 1 hora. Es deixa refredar la mostra i després de deixar-la en repòs tota una nit o 24 hores es separa per filtració la matèria insoluble. La solució es passa a un matrau aforat de 50 ml i s'enrasa amb aigua bidestil·lada.

En la dissolució preparada es determinen els metalls per espectroscòpia d'absorció atòmica amb atomització electro tèrmica fent servir les mateixes condicions que les mostres d'aigua.

2.2.3 Determinació de metalls en teixit de peix.

Els peixos, de diferents mides i espècies, es varen pescar en la riera de Pedret, el rec Madral i la Rogera i es guardaven en bosses de plàstic. Després de l'etiquetatge de les bosses es procedia a la seva congelació a -20 °C.

Una vegada descongelats, els peixos s'obrien i s'extreia el múscul dorsal. L'elecció d'aquesta part del peix per a realitzar la seva anàlisi ha limitat l'estudi a espècies de tamany gran com la Cyprinus Carpio (CCA) i la Liza Ramada (LRA) malgrat que es varen pescar més espècies. Atesa la gran quantitat de múscul necessari per a les dues analítiques (que s'han fet per duplicat), en la majoria dels casos ha calgut preparar una mostra composta amb més d'un exemplar. Una vegada extrets els teixits dels exemplars necessaris (de la mateixa espècie i pescats al mateix punt), es trituraven en una picadora i es deixaven assecar tota la nit a 40 °C. L'endemà, per a eliminar completament l'aigua, s'addicionava Sulfat Sòdic anhidre a la mostra.

Es pesen 0,5 g de múscul de peix en un erlenmeyer. Seguidament s'afegeixen 10 ml d'àcid nítric concentrat d'alta puresa (SUPRAPUR, Merck). Es deixa 15 minuts en contacte a temperatura ambient i a continuació es procedeix a la seva digestió en un bany de sorra a 70 °C durant 24 hores, tot tapant l'erlenmeyer amb un vidre de rellotge.

La solució que s'obté s'enrasa a 25 ml en un matràs aforat emprant aigua milli-Q. El contingut en metalls de la mostra es determina per espectroscòpia atòmica amb atomització electro tèrmica en les mateixes condicions ja explicades per l'anàlisi de les aigües. Previ a l'anàlisi de les mostres, s'ha preparat i s'ha mesurat l'absorbància d'un blanc.

2.3 Resultats

A les Taules 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4 es donen els nivells dels diferents metalls analitzats en les mostres d'aigües superficials recollides els mesos de novembre del 1996 i març, maig i agost del 1997. En la Taula 2.5 es dona el tractament estadístic de les dades obtingudes, amb els valors mitjos per a cada punt, el valor mig per cada zona i els valors màxims i mínims en cada punt de presa de mostra. La Taula 2.6 recull els valors trobats en els sediments el mes de febrer del 1997. Els resultats obtinguts en l'anàlisi dels metalls en teixit de peix estan en les Taules 2.7 a i b, en la primera es donen els resultats en funció del punt on es varen pescar els peixos i en la segona, segons l'espècie i el punt de presa de mostra. Totes les dades corresponen a les concentracions totals de cada metall.

Les variacions temporals per a cadascun dels metalls analitzats en les aigües superficials es poden observar en les Fig. 2.1 pel Níquel, Fig. 2.2 pel Coure, Fig. 2.3 pel Crom, Fig. 2.4 pel Cadmi i Fig. 2.5 pel Plom.

En la Fig. 2.6 estan representants els valors dels diferents metalls en els sediments en funció del punt de presa de mostra. En el cas dels peixos, la variació espacial de la concentració del metall es pot observar en la Fig. 2.7.

2.4 Discussió

Aigües Superficials:

Els valors de metalls pesants trobats són molt petits (parts per bilió, ppb) excepte en alguns punts pel crom (RSM03, RSM04, RSM05, RSS04 i RSS05) en el mes de maig (Fig. 2.3). Això ha fet que la concentració mitjana pel crom (23,67 $\mu\text{g/l}$) sigui la més alta de tots els metalls analitzats. En aquest mes, també es troben els valors més alts pel coure (Fig. 2.2) als punts RDM03, RDM04, RDM08, RDS03 i al Rec Sirvent. En les dades del mes de novembre es poden trobar valors grans de Cu als punts de la Reserva Salada (RSM03, RSM04 i RSS05) acompanyats de valors relativament grans de crom i plom. La concentració mitjana de coure al llarg del període estudiat és de 1,63 $\mu\text{g/l}$. Tant el Cr com el Cu presents a les aigües superficials tenen origen antropogènic. El crom és un metall indicador de l'activitat industrial i el coure és emprat com a fungicida en l'agricultura. A diferència dels altres metalls que presenten els valors màxims en punts de la Reserva Salada, el valor màxim de coure correspon a la Reserva Dolça.

Les concentracions de Plom en la majoria dels punts mostrejats són baixes al llarg de tot l'any excepte pels punts RSM03, RSM04, RSM05, RSS03, RSS04 i RSS05 que presenten valors relativament elevats al mes de novembre, alguns d'aquests punts (RSM03, RSM04, RSM05 i RSS05) mantenen els nivells de plom durant el mes de març. La concentració mitjana pel plom és 3,16 $\mu\text{g/l}$.

DETERMINACIÓ DE METALLS

MOSTRES	Ni mg/l	Cu mg/l	Cr mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l
RDM02 Vilaüt, bassa rodona	2,2 ± 0,6	7,2 ± 0,7	2,9 ± 0,5	0.17 ± 0.02	< 0,86
RDM03 Rec entrada Vilaüt	6,8 ± 0,6	8,8 ± 0,7	1,8 ± 0,6	0.27 ± 0.02	< 0,86
RDM04 Rec Tort	< 0,15	2,9 ± 0,9	1,2 ± 0,6	0.12 ± 0.02	< 0,86
RDM05 Riera de Pedret	< 0,15	2,6 ± 0,9	< 0,74	0.13 ± 0.02	< 0,86
RDM06 Madral Major	1,3 ± 0,7	3,4 ± 0,8	1,5 ± 0,6	0.14 ± 0.02	< 0,86
RDM07 Rec Molí, Castelló	< 0,15	2,9 ± 0,9	< 0,74	0.22 ± 0.02	< 0,86
RDM08 Rec Molí, Edar	3,3 ± 0,6	2,5 ± 0,9	< 0,74	0.16 ± 0.02	< 0,86
RDM09 Salins, Masnou	< 0,15	2,7 ± 0,9	2,4 ± 0,6	0.14 ± 0.02	< 0,86
RDM10 Salins, Camping	< 0,15	2,9 ± 0,9	< 0,74	0.12 ± 0.02	< 0,86
RDS01 Caseta de l'Estany	< 0,15	4,3 ± 0,8	3,9 ± 0,9	0.18 ± 0.02	< 0,86
RDS02 Pont del Mig	1,5 ± 1,8	4,2 ± 0,8	1,7 ± 1,0	0.15 ± 0.02	< 0,86
RDS03 Tercer pont	< 0,15	2,4 ± 0,9	1,4 ± 1,0	< 0,02	< 0,86
RSM01 Passera riera interior	< 0,15	3,5 ± 0,8	< 0,74	0.21 ± 0.18	< 0,86
RSM02 Passera riereta Mar	2,1 ± 0,6	4,5 ± 0,8	1,0 ± 1,1	0.08 ± 0.18	1,5 ± 0,8
RSM03 Rogera	3,5 ± 1,6	21,3 ± 3,0	45 ± 4	* 0.8	25 ± 3
RSM04 Bassa connectada	2,6 ± 1,7	24,2 ± 3,2	35 ± 4	* 1.5	28 ± 3
RSM05 Estany Túries interior	< 0,15	3,8 ± 0,1	32 ± 4	* 1.1	22 ± 3
RSM06 Comporta Almatà	0,9 ± 1,8	2,2 ± 1,6	3,0 ± 0,4	0.16 ± 0.18	1,5 ± 0,8
RSS01 Rec Corredor	< 0,15	1,4 ± 0,2	< 0,74	0.06 ± 0.19	< 0,86
RSS02 Rec Muntanyeta	< 0,15	2,2 ± 1,6	< 0,74	0.07 ± 0.19	< 0,86
RSS03 Riereta	< 0,15	4,1 ± 0,1	31 ± 4	0.17 ± 0.18	15 ± 3
RSS04 Bassa Tamariu	< 0,15	5,2 ± 0,1	23 ± 4	< 0,02	14 ± 4
RSS05 Estany d'en Túries	< 0,15	15,0 ± 1,9	33 ± 4	< 0,02	27 ± 3
SPM01 Riu Muga	2,1 ± 0,6	2,4 ± 0,9	< 0,74	0.50 ± 0.02	< 0,86
SPM02 Riu Fluvià	2,4 ± 0,6	3,1 ± 0,8	1,4 ± 1,0	0.16 ± 0.02	< 0,86
SPM03 Rec Sirvent	1,5 ± 0,7	2,6 ± 0,9	1,0 ± 1,1	0.37 ± 0.02	< 0,86

Resultats amb un interval de confiança del 95%
En negreta, valors màxims

* Addició estandard

Taula 2.1 Dades de les concentracions de metalls en aigües superficials corresponents al mes de novembre del 1996.

DETERMINACIÓ DE METALLS - Març - 97 -

MOSTRES	Ni ng/l	Cu ng/l	Cr ng/l	Cd ng/l	Pb ng/l
RDM01 Entrada estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02 Vilaüt, bassa rodona	-	-	-	-	-
RDM03 Rec entrada Vilaüt	< 0,61	4,9 ± 0,6	3,9 ± 0,5	< 0,07	1,8 ± 0,3
RDM04 Rec Tort	< 0,61	4,5 ± 0,7	1,1 ± 0,4	< 0,07	< 0,57
RDM05 Riera de Pedret	< 0,61	< 0,82	1,7 ± 0,6	< 0,07	1,1 ± 0,3
RDM06 Madral Major	< 0,61	< 0,82	1,6 ± 0,6	< 0,07	1,2 ± 0,3
RDM07 Rec Molí, Castelló	< 0,61	< 0,82	< 0,4	< 0,07	1,4 ± 0,3
RDM08 Rec Molí, Edar	< 0,61	< 0,82	< 0,4	< 0,07	1,4 ± 0,3
RDM09 Salins, Masnou	< 0,61	< 0,82	1,7 ± 0,6	< 0,07	< 0,57
RDM10 Salins, Camping	< 0,61	< 0,82	1,5 ± 0,6	< 0,07	1,9 ± 0,3
RDM11 Entrada estany Palau (2)	< 0,61	< 0,82	< 0,4	< 0,07	< 0,57
RDM12					
RDS01 Caseta de l'Estany	< 0,61	4,9 ± 1,3	1,7 ± 0,6	< 0,07	1,2 ± 0,3
RDS02 Pont del Mig	< 0,61	4,2 ± 1,3	1,9 ± 0,5	< 0,07	1,2 ± 0,3
RDS03 Tercer pont	< 0,61	4,6 ± 1,6	1,6 ± 0,6	< 0,07	< 0,57
RSM01 Passera riera interior	< 0,61	< 0,82	5,9 ± 0,5	< 0,07	1,8 ± 0,3
RSM02 Passera riereta Mar	2,6 ± 0,4	< 0,82	8,4 ± 0,6	< 0,07	2,8 ± 0,3
RSM03 Rogera	2,6 ± 0,4	< 0,82	11 ± 2	< 0,07	27 ± 5
RSM04 Bassa connectada	2,3 ± 0,4	< 0,82	15 ± 4	< 0,07	14 ± 5
RSM05 Estany Túries interior	5,4 ± 0,3	5,2 ± 1,3	25 ± 3	< 0,07	19 ± 6
RSM06 Comporta Almatà	< 0,61	< 0,82	4,5 ± 0,5	< 0,07	1,3 ± 0,3
RSS01 Rec Corredor	< 0,61	< 0,82	3,8 ± 0,5	< 0,07	1,3 ± 0,3
RSS02 Rec Muntanyeta	< 0,61	< 0,82	2,1 ± 0,5	< 0,07	< 0,57
RSS03 Riereta	2,3 ± 0,4	< 0,82	14 ± 4	< 0,07	< 0,57
RSS04 Bassa Tamariu	3,1 ± 0,4	< 0,82	34 ± 3	< 0,07	7 ± 6
RSS05 Estany d'en Túries	< 0,61	5,2 ± 1,3	20 ± 3	< 0,07	31 ± 5
SPM01 Riu Muga	< 0,61	8,3 ± 1,6	1,7 ± 0,6	< 0,07	1,4 ± 0,3
SPM02 Riu Fluvià	< 0,61	< 0,82	2,8 ± 0,5	< 0,07	1,7 ± 0,3
SPM03 Rec Sirvent	< 0,61	< 0,82	2,2 ± 0,5	0,33±0,06	1,8 ± 0,3

Resultats amb un interval de confiança del 95 %
En negreta, valors màxims

DETERMINACIÓ DE METALLS

MOSTRES		Ni mg/l	Cu mg/l	Cr mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l
RDM01	Entrada estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	< 1,1	-	1,8 ± 1,9	< 0,03	4,0 ± 0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 1,1	26,2 ± 2,9	1,3 ± 2,2	< 0,03	1,0 ± 0,4
RDM04	Rec Tort	< 1,1	24,1	0,3 ± 2,7	< 0,03	0,5 ± 0,4
RDM05	Riera de Pedret	1,3 ± 0,4	9,7	2,4 ± 1,8	< 0,03	< 0,25
RDM06	Madral Major	< 1,1	12,4	1,3 ± 2,2	< 0,03	< 0,25
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 1,1	-	0,8 ± 2,4	< 0,03	< 0,25
RDM08	Rec Molí, Edar	< 1,1	26,8 ± 3,0	0,7 ± 2,4	< 0,03	1,5 ± 0,4
RDM09	Salins, Masnou	< 1,1	14,5	0,7 ± 2,4	< 0,03	0,9 ± 0,4
RDM10	Salins, Camping	1,9 ± 1,0	13,8	0,9 ± 2,3	< 0,03	1,6 ± 0,4
RDM11	Entrada estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12		-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 1,1	< 2,4	2,5 ± 1,8	0,2	< 0,25
RDS02	Pont del Mig	< 1,1	10,5	1,3 ± 2,1	< 0,03	< 0,25
RDS03	Tercer pont	1,9 ± 1,0	30,7	1,7 ± 2,0	< 0,03	< 0,25
RSM01	Passera riera interior	< 1,1	< 2,4	0,5 ± 2,5	< 0,03	< 0,25
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	0
RSM03	Rogera	< 1,1	4,61	286,4±25	0,7	< 0,25
RSM04	Bassa connectada	< 1,1	< 2,4	338,7±24	2,4	< 0,25
RSM05	Estany Túries interior	< 1,1	< 2,4	364,8±24	1,6	< 0,25
RSM06	Comporta Almatà	< 1,1	< 2,4	-	0,3	< 0,25
RSS01	Rec Corredor	1,8 ± 1,3	< 2,4	1,1±2,2	< 0,03	< 0,25
RSS02	Rec Muntanyeta	2,9 ± 1,2	< 2,4	1,5 ± 2,1	< 0,03	< 0,25
RSS03	Riereta	< 1,1	< 2,4	8,7 ± 0,4	0,9	< 0,25
RSS04	Bassa Tamariu	< 1,1	< 2,4	390,9±23	1,5	< 0,25
RSS05	Estany d'en Túries	< 1,1	< 2,4	390,9±23	1	< 0,25
SPM01	Riu Muga	< 1,1	7,6	1,7 ± 2,0	< 0,03	< 0,25
SPM02	Riu Fluvià	4,3 ± 1,2	2,5	1,5 ± 2,1	< 0,03	< 0,25
SPM03	Rec Sirvent	3,5 ± 1,2	17,3	1,0 ± 2,3	< 0,03	< 0,25

Resultats amb un interval de confiança del 95%
En negreta, valors màxims

Taula 2.3 Dades de les concentracions de metalls en aigües superficials corresponents al mes de maig del 1997.

DETERMINACIÓ DE METALLS

MOSTRES	Ni ng/l	Cu ng/l	Cr ng/l	Cd ng/l	Pb ng/l
RDM01 Entrada estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02 Vilaüt, bassa rodona	1,1 ± 1,1	< 2,4	1,8 ± 1,9	< 0,03	< 0,25
RDM03 Rec entrada Vilaüt	0,9 ± 1,1	< 2,4	1,6 ± 2,0	< 0,03	< 0,25
RDM04 Rec Tort	1,3 ± 1,1	< 2,4	0,5 ± 2,5	< 0,03	< 0,25
RDM05 Riera de Pedret	1,1 ± 1,1	< 2,4	0,8 ± 2,4	< 0,03	< 0,25
RDM06 Madral Major	1,1 ± 1,1	17,9	1,1 ± 2,1	< 0,03	0,7 ± 0,4
RDM07 Rec Molí, Castelló	2,3 ± 1,0	11,05	1,7 ± 2,0	< 0,03	0,3 ± 0,4
RDM08 Rec Molí, Edar	1,1 ± 1,1	14,5	1,3 ± 2,1	< 0,03	0,4 ± 0,4
RDM09 Salins, Masnou	1,1 ± 1,1	14,5	1,2 ± 2,2	< 0,03	0,7 ± 0,4
RDM10 Salins, Camping	0,7 ± 1,1	10,7	1,0 ± 2,3	< 0,03	< 0,25
RDM11 Entrada estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	-	-	-	-	-
RDS01 Caseta de l'Estany	7	11,7	1,7 ± 2,0	0,25	< 0,25
RDS02 Pont del Mig	3,3 ± 1,0	9	2,0 ± 1,9	< 0,03	0,5 ± 0,4
RDS03 Tercer pont	2,1 ± 1,0	13,8	1,0 ± 2,3	< 0,03	< 0,25
RSM01 Passera riera interior	3,9 ± 0,9	6,9	1,8 ± 2,0	< 0,03	< 0,25
RSM02 Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03 Rogera	13	< 2,4	12,1	0,83	< 0,25
RSM04 Bassa connectada	-	-	-	-	-
RSM05 Estany Túries interior	-	-	-	-	-
RSM06 Comporta Almatà	9,6	4,6	9,96	0,65	< 0,25
RSS01 Rec Corredor	2,3 ± 1,0	10,2	1,8 ± 2,0	< 0,03	< 0,25
RSS02 Rec Muntanyeta	-	-	-	-	-
RSS03 Riereta	-	-	-	-	-
RSS04 Bassa Tamariu	-	-	-	-	-
RSS05 Estany d'en Túries	-	-	-	-	-
SPM01 Riu Muga	1,7 ± 1,0	9,3	2,0 ± 1,9	< 0,03	0,5 ± 0,4
SPM02 Riu Fluvià	< 1,12	9,7	3,9 ± 0,2	0,16	< 0,25
SPM03 Rec Sirvent	1,5 ± 1,1	16,9	1,8 ± 2,0	< 0,03	< 0,25

Resultats amb un interval de confiança del 95%
En negreta, valors màxims

Taula 2.4 Dades de les concentracions de metalls en aigües superficials corresponents al mes d'agost del 1997.

Anàlisi de metalls pesants.

Determinació de metalls

Mitjanes de 4 valors per cada punt de mostreig

MOSTRES		Ni	Cu	Cr	Cd	Pb
Reserva Dolça		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RDM01	Entrada Palau Nord					
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	1,48	4,80	2,19	0,08	1,70
RDM03	Rec entrada Vilaüt	2,37	10,57	2,15	0,1	0,98
RDM04	Rec Tort	0,8	8,48	0,78	0,06	0,55
RDM05	Riera de Pedret	0,79	3,88	1,41	0,07	0,62
RDM06	Madral (Montmajor)	1,04	8,64	1,38	0,07	0,75
RDM07	Rec Molí, Castelló	1,05	4,92	0,91	0,09	0,70
RDM08	Rec Molí, Edar	1,54	11,17	0,79	0,07	1,04
RDM09	Salins, Mas Nou	0,75	8,12	1,5	0,07	0,76
RDM10	Salins, Camping	0,85	7,06	1,04	0,06	1,15
RDM11	Entrada Palau Sud	0,61	0,82	0,4	0,07	0,57
RDM12	Canal regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	2,22	5,83	2,46	0,18	0,64
RDS02	Pont del Mig	1,63	6,99	1,73	0,07	0,70
RDS03	Tercer pont	1,2	12,88	1,44	0,04	0,48
	Mitjana	1,29	7,82	1,44	0,08	0,82
	Mediana	1,1	4,42	1,39	0,07	0,86
	Màxim	7	30,72	3,95	0,27	4,00
	Mínim	0,15	0,82	0,28	0,02	0,25

Taula 2.5 Resum estadístic a partir dels resultats de la determinació de metalls en aigües del PNAE.

Determinació de metalls

Mitjanes de 4 valors per cada punt de mostreig

MOSTRES		Ni	Cu	Cr	Cd	Pb
Reserva Salada		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSM01	Passera riera interior	1,45	3,4	2,24	0,09	0,79
RSM02	Passera riera Mar	2,34	2,67	4,73	0,08	2,15
RSM03	Rogera	5,06	7,28	88,63	0,6	13,13
RSM04	Bassa connectada	2,01	8,55	129,57	1,33	14,08
RSM05	Estany Túries interio	2,22	2,35	140,6	0,91	13,75
RSM06	Comporta Almatà	3,06	2,5	5,82	0,29	1,02
RSS01	Rec Corredor	1,21	3,7	1,86	0,05	0,67
RSS02	Rec Muntanyeta	1,23	1,8	1,45	0,06	0,56
RSS03	Riereta	1,19	2,4	17,9	0,38	5,27
RSS04	Bassa Tamariu	1,46	2,8	149,3	0,55	7,08
RSS05	Estany d'en Túries	0,63	7,53	147,97	0,36	19,42
	Mitjana	2,05	4,22	61,66	0,42	7,03
	Mediana	1,12	2,39	11	0,07	0,86
	Màxim	13	24,2	390,9	2,42	31
	Mínim	0,15	0,82	0,5	0,02	0,25
Aigües Superficials						
SPM01	Riu Muga	1,38	6,9	1,54	0,32	0,74
SPM02	Riu Fluvià	2,1	4,03	2,4	0,26	0,94
SPM03	Rec Sirvent	1,78	9,41	1,5	0,19	0,97
	Mitjana	1,75	6,78	1,81	0,26	0,87
	Mediana	1,49	5,38	1,7	0,16	0,86
	Màxim	4,29	17,29	3,9	0,7	1,8
	Mínim	0,61	0,82	0,74	0,03	0,25

Taula 2.5 Resum estadístic a partir dels resultats de la determinació de metalls en aigües del PNAE.

Níquel

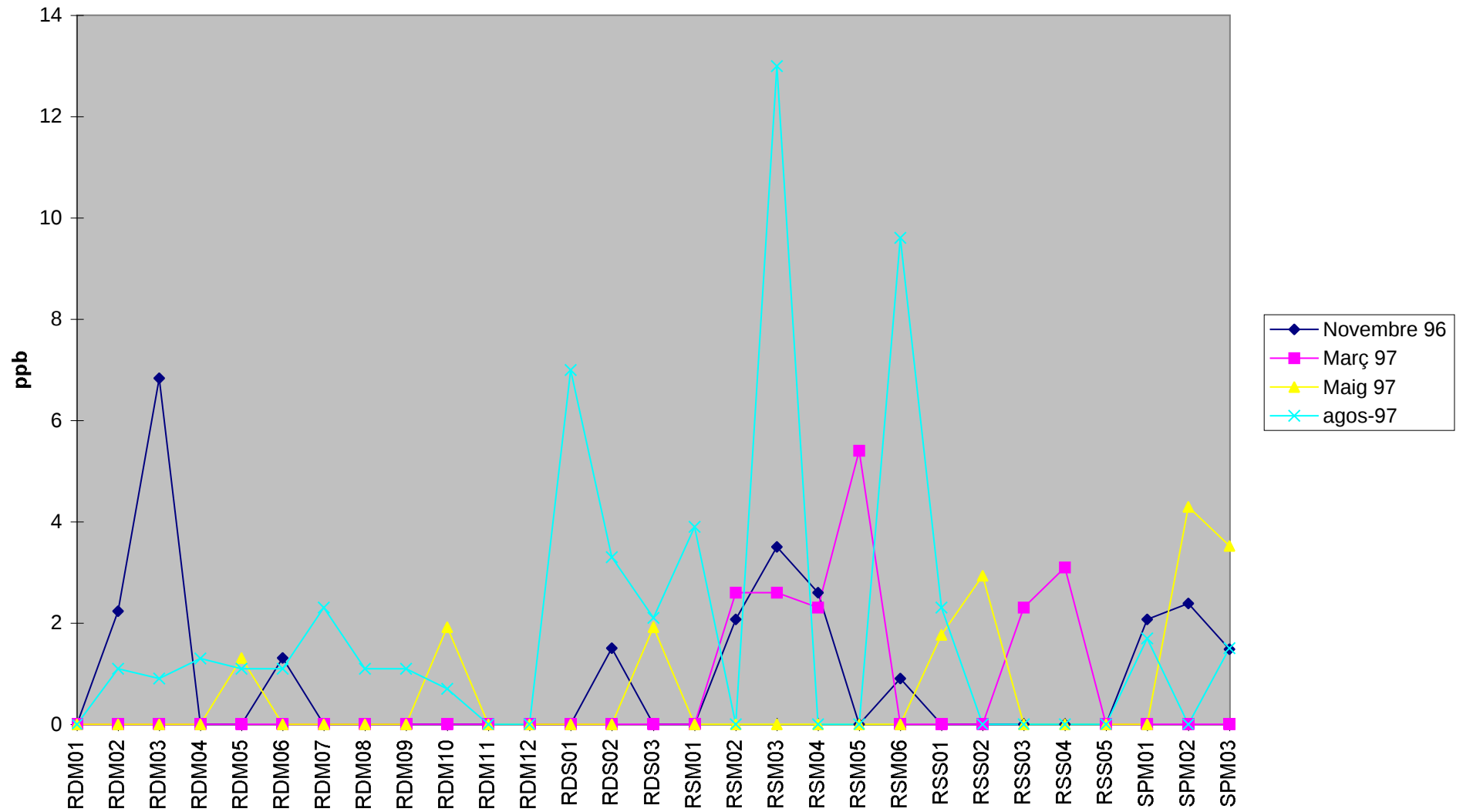


Fig.2.1 Variació temporal de la concentració de Níquel en aigües superficials.

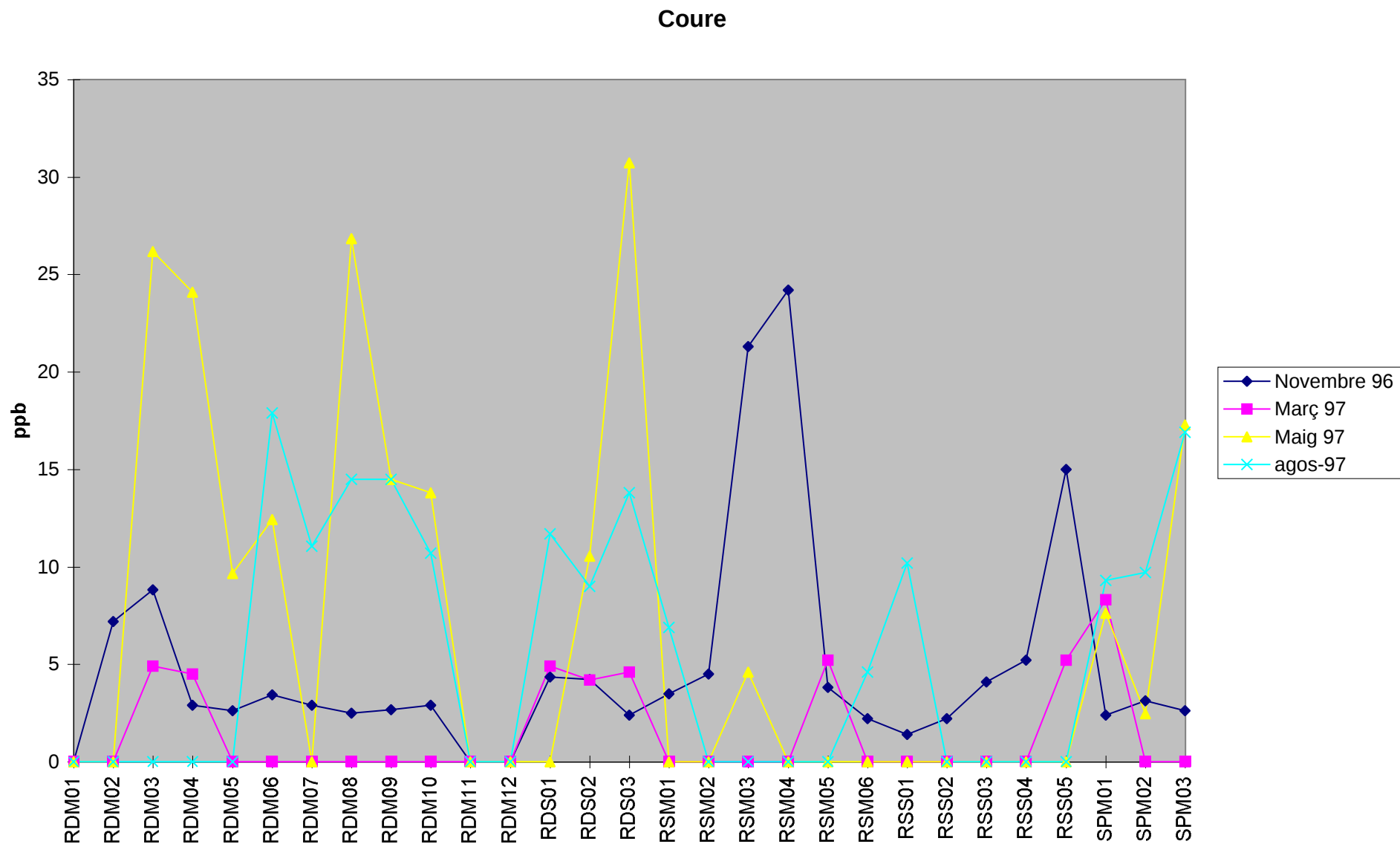
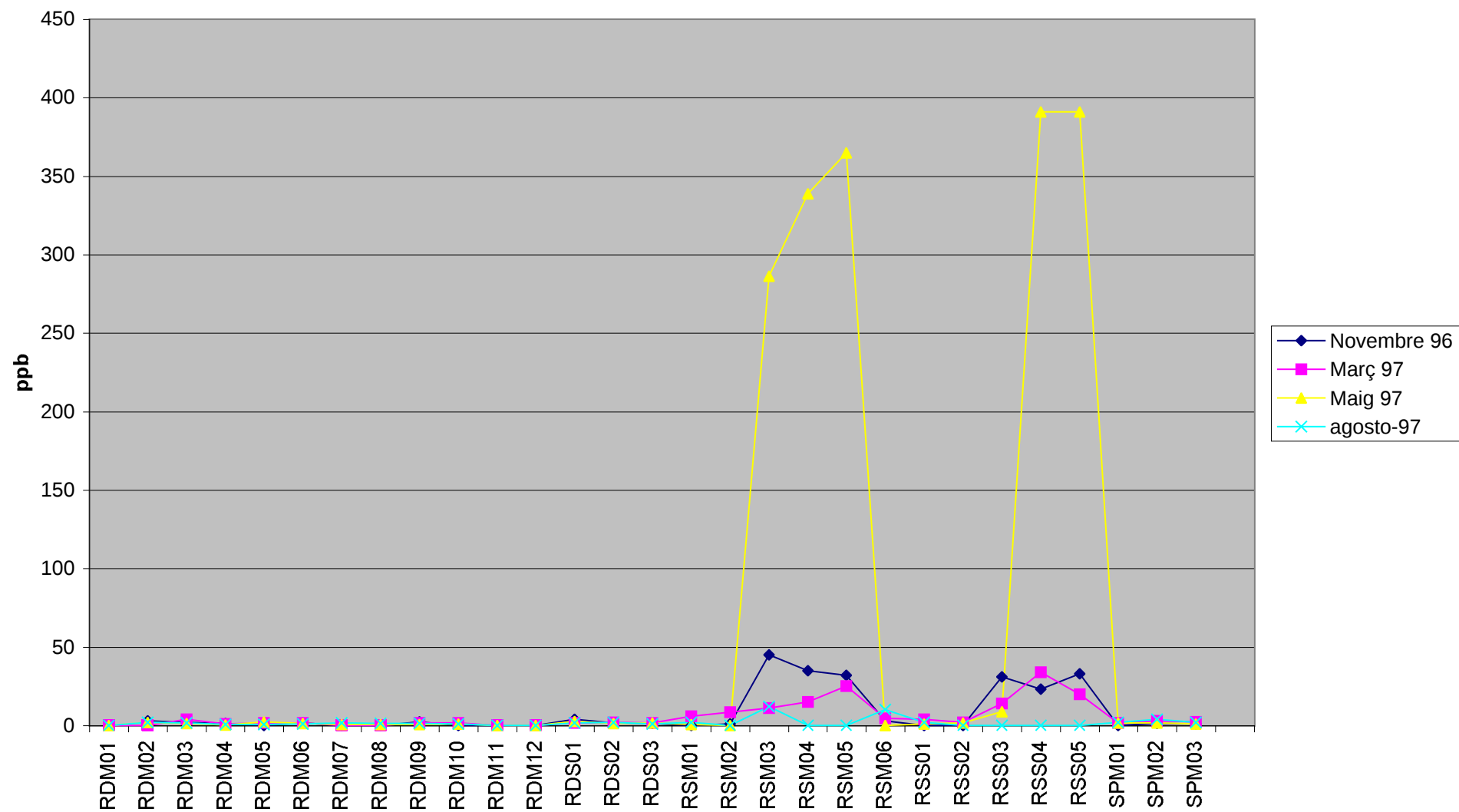


Fig.2.2 Variació temporal de la concentració de Coure en aigües superficials.

Crom



Cadmi

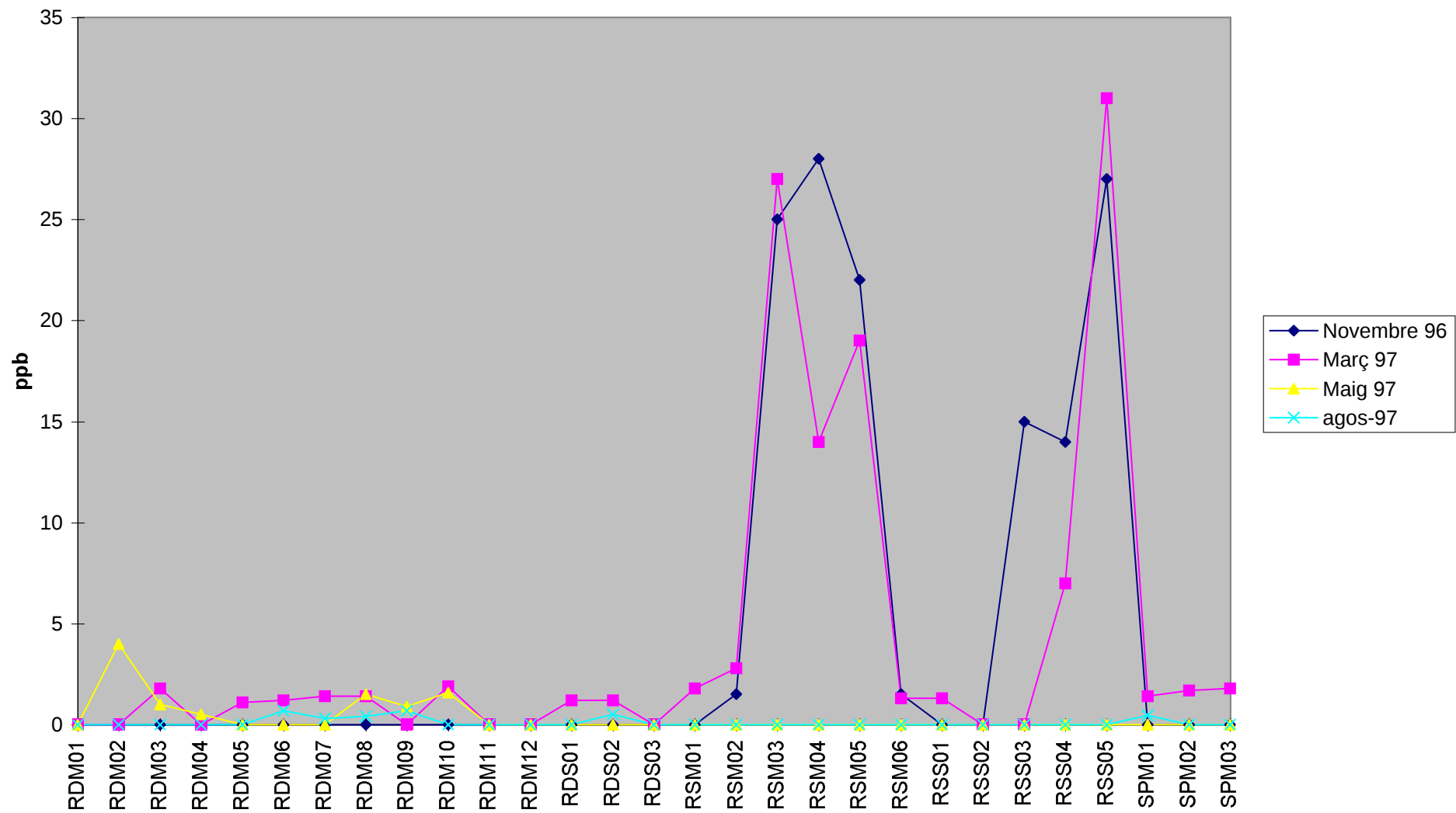


Fig.2.4 Variació temporal de la concentració de Cadmi en aigües superficials.

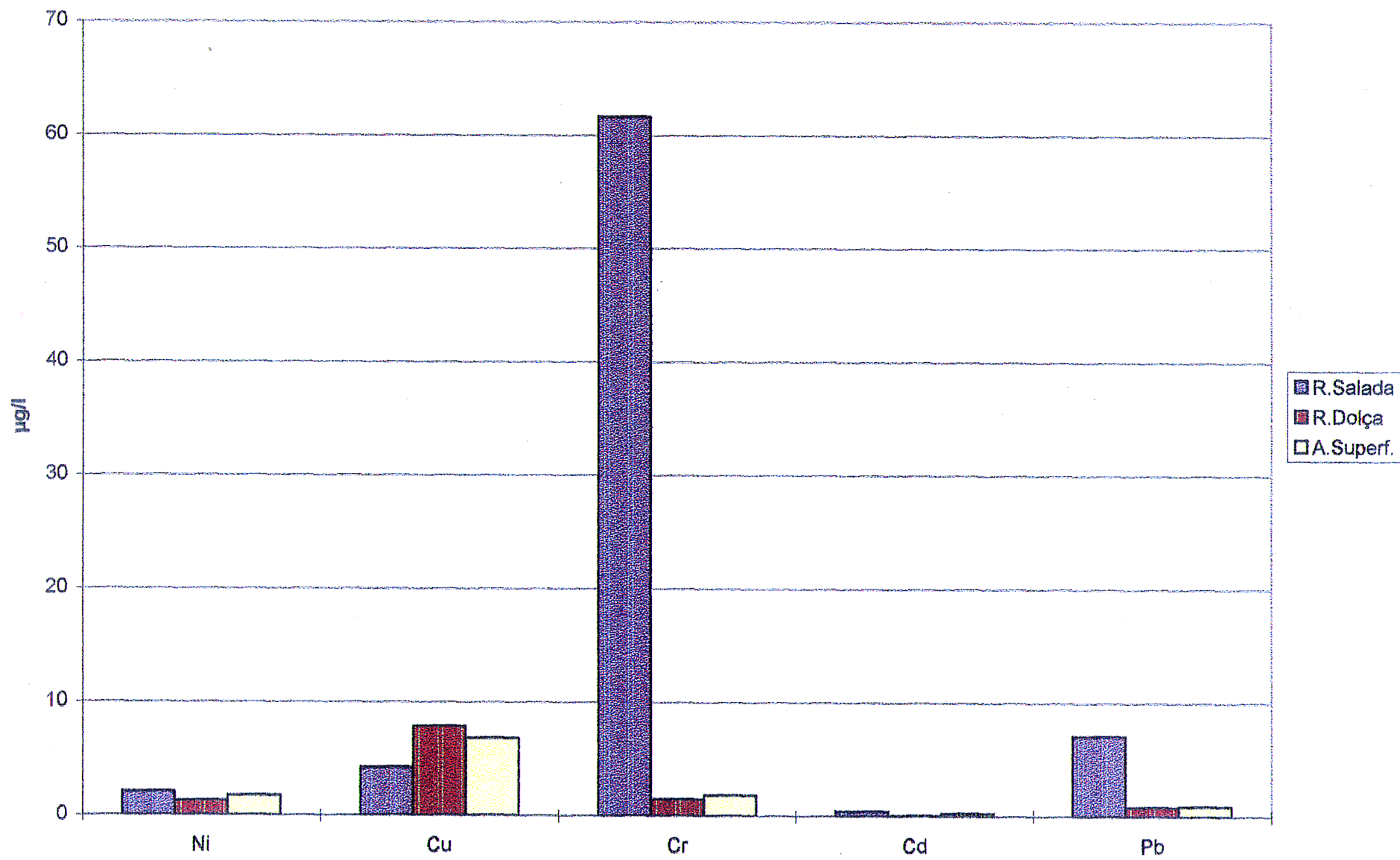


Fig. 2.8 Concentracions mitjanes de metalls en les aigües del PNAE.

En el cas del níquel, els valors més alts per a tots els punts corresponen al mes de novembre del 1996, essent el valor màxim de 6,83 ppb (punt RDM03) i la concentració mitjana de 1,63 mg/l. En el mes de març de 1997, els punts de la reserva salada, RSM02, RSM03, RSM04, RSM05, RSS03 i RSS04, presenten valors superiors a 2 ppb. Les dades del mes de maig només mostren valors relativament grans en els punts situats en el riu Fluvià i el Rec Sirvent, aquests valors disminueixen en el mes d'agost, on el valor més alt correspon al punt RSM01 (passera Riereta interior).

Els resultats obtinguts pel cadmi indiquen que les quantitats d'aquest metall en les aigües, en la majoria dels punts mostrejats durant l'any, no supera les 0,5 ppb, excepte pels punts de la reserva salada, RSM03, RSM04, RSM05, RSS03, RSS04 i RSS05 en les dades del mes de maig. La concentració mitjana pel cadmi és 0,23 mg/l i el valor màxim obtingut de 2,4 ppb.

Els nivells més baixos de concentració per a tots els metalls analitzats s'han obtingut en el mes d'agost.

En resum, la contaminació deguda a la presència de metalls pesants en les aigües del PNAE no és significativa i només supera els valors màxims permesos en la legislació (BOE 20/9/90) per a aigües potables en el cas del crom com es pot veure en la Taula 2.8.

METALL	Concentració màxima admissible (mg/l)	Valor màxim en les aigües del PNAE (mg/l)
Coure	-	30,7
Níquel	50	13,0
Crom	50	390,5
Cadmi	5	2,4
Plom	50	31,0

Taula 2.8 Comparació entre els valors màxims admissibles segons la legislació per a aigües potables i els valors màxims trobats en les aigües superficials del PNAE.

Els resultats obtinguts s'han comparat amb les dades existents a la bibliografia per la zona d'estudiada. Malauradament, només hi ha un treball similar al nostre, el *Projecte Llúdriga*, que es va realitzar els anys 1993 i 1994 amb la finalitat de reintroduir la llúdriga al Parc Natural i a les conques dels rius Muga i Fluvià. Dins del projecte es va dur a terme un estudi de la contaminació per pesticides i metalls pesants en la zona del PNAE. Els punts de presa de mostra per les aigües superficials eren set: la Muga, la Mugueta, el rec Madral, la Rogera, el rec Corredor, el rec Sirvent i el Fluvià, la majoria d'ells coincideixen amb els escollits pel present treball, encara que en el nostre cas, el nombre de punts ha estat molt superior (29). Els metalls analitzats en el *Projecte Llúdriga* varen ser: l'alumini, el mercuri i el plom per tant, només podem comparar els resultats pel plom. Aquest metall es va

determinar amb una periodicitat mensual en el període maig-octubre de 1994, el valor màxim obtingut va ser de 8 mg/l en el rec Corredor al mes d'octubre. El valor màxim, en aquest estudi és superior, 31,0 mg/l, en el mes de març en el punt RSS05 (Estany d'en Túries). Encara que els valors més alts per l'esmentat metall es troben al mes de novembre en els punts de la reserva salada.

La comparació dels resultats obtinguts amb els d'altres indrets del món es permetrà conèixer si aquests nivells entren dintre de l'interval normal o no. Les concentracions mitjanes per a cada metall són inferiors a les mitjanes d'altres llocs, excepte pel crom.

Pel plom, la mitjana pels rius mundials és de 3 ppb, molt similar a l'obtinguda en aquest estudi de 3,16 ppb. D'altra banda per aquest metall, en el Parc de Doñana, el valor mig és de 11 ppb molt superior al trobat en el PNAE. En la zona de la "Indian River Lagoon" de Florida (Estats Units), declarada de interès nacional per l'Agència de Protecció del Medi ambient d'Estats Units es va dur a terme un estudi de contaminació l'any 1992 on es van analitzar diferents metalls en aigües, sediments i cloïsses. Aquesta zona seria comparable amb el PNAE perquè hi han àrees amb diferent salinitat i és una zona protegida. Les concentracions mitjanes de Ni (0,35 mg/l), Cu (1,1 mg/l), Cr (0,15 mg/l), Cd (0,006 mg/l) i Pb (0,025 mg/l) les poden comparar amb les trobades en el PNAE (Taula 2.5) en totes les zones i èpoques de l'any. Com es pot observar, per a tots els metalls, les concentracions mitjanes en els aiguamolls són superiors a les d'aquesta zona de Florida encara que a nivells poc preocupants si els comparem amb la legislació sobre aigües potables (veure Taula 2.8). També cal esmentar que els nostres resultats corresponen a la concentració total de metall mentre que els resultats de Florida són de matèria dissolta. L'anàlisi de les aigües de la llacuna de Venècia (Itàlia) dut a terme l'any 1993 va donar una concentració mitjana de Cu de 0,55 mg/l i de 0,73 mg/l de Ni valors inferiors als trobats en les aigües del PNAE. En aigua de mar del golf de Taranto (Itàlia) els valors pel Cd, 0,33 mg/l, i pel Pb, 2,06 mg/l determinats al mateix any eren més propers als del PNAE, 0,23 mg/l i 3,16 mg/l, respectivament.

Un altre paràmetre per a comparar el nivell de contaminació per metalls pesants de les aigües superficials és la concentració màxima de metall traça per la protecció de la vida aquàtica. Aquest valor varia amb la duresa de l'aigua i s'avalua mitjançant tests biològics a partir de la biotoxicitat dels metalls. Els valors per a diferents metalls es donen a la Taula 2.9:

Tipus	Duresa (mg/l CaCO ₃)	Cd µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l
Aigües Naturals	50	1,5	12	56	0,75	180
	100	3,0	22	96	3,8	320
	200	6,3	43	160	20	570
A. de mar		59	23	140	-	170

Taula 2.9 Concentracions màximes de elements traça per a la protecció de la vida aquàtica.

Al comparar els resultats estadístics per la determinació dels metalls en el PNAE (Taula 2.5) amb els valors de les concentracions màximes per a la protecció de la vida aquàtica de la Taula 2.9, es pot veure que alguns dels valors màxims de concentracions de metalls en aquestes aigües es troben a prop o superen, com és el cas del Pb, els nivells òptims. En tot cas, les concentracions que es donen en la Taula 2.9 corresponen a la concentració de metall lliure en dissolució. El mètode d'anàlisi emprat en el cas de les aigües del PNAE ha estat l'absorció atòmica que ens determina la concentració total de metall, tenint en compte que els metalls poden estar complexats en el medi natural, formant clorocomplexos o espècies hidroxilades, la quantitat de metall lliure serà molt inferior a la detectada.

Sediments:

Les quantitats de metalls pesants (Ni, Cu, Cr, Cd i Pb) en els sediments del PNAE són, per a tots ells, superiors a les trobades en les aigües superficials. Això es deu al fet de que els sediments, degut a la seva naturalesa físico-química, actuen com a adsorbents de les substàncies presents a les aigües. La capacitat adsorbent s'incrementa amb la presència de matèria orgànica (àcids húmics i fúlvics) que poden arribar a complexar els metalls. En la Taula 2.6 i en la Fig. 2.6 es pot observar que els nivells més alts corresponen al Plom, punts RSM01 i RSM02, i al Crom, punt RSM01. Tots ells de la reserva salada, on els valors de les concentracions dels metalls analitzats són superiors, excepte pel coure, als de la reserva dolça. En la Taula 2.10 es donen els factors de concentració dels metalls en els sediments, calculats a partir dels valors de les concentracions dels metalls en els mateixos punts i en el mateix període.

<i>R. Dolça</i>	Ni	Cu	Cr	Cd	Pb
RDM02	593	1065	1390	78	1133
RDM05	-	-	-	-	-
RDS01	655	19	1986	197	2133
RDS02	2239	1459	6500	750	4043
<i>R. Salada</i>					
RSM01	3083	1812	8743	671	72063
RSM02	2043	2261	1014	787	25981
RSM03	586	713	89	101	52
RSS05	4660	14	68	117	184

Taula 2.10 Factors de concentració dels metalls en sediments del PNAE.

Sediments mes de febrer							
MOSTRES			Ni	Cu	Cr	Cd	Pb
			mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
RDM02	Vilaüt, bassa rodona		0,88	5,11	3,04	0,01	1,93
RDS01	Caseta de l'estany		1,46	0,11	4,89	0,04	1,37
RDS02	Madral (pont del mig)		3,66	10,20	11,25	0,05	2,84
RSM01	pRiereta interior		4,46	6,16	19,54	0,06	56,93
RSM02	pRiereta exterior		4,77	6,03	4,79	0,06	55,86
RSM03	Rogera		2,96	5,20	7,92	0,06	0,69
RSS05	Estany d'en Turies		2,92	0,11	10,14	0,04	3,57

Taula 2.6 Resultats de la determinació de metalls en sediments del PNAE (mostres duplicades).

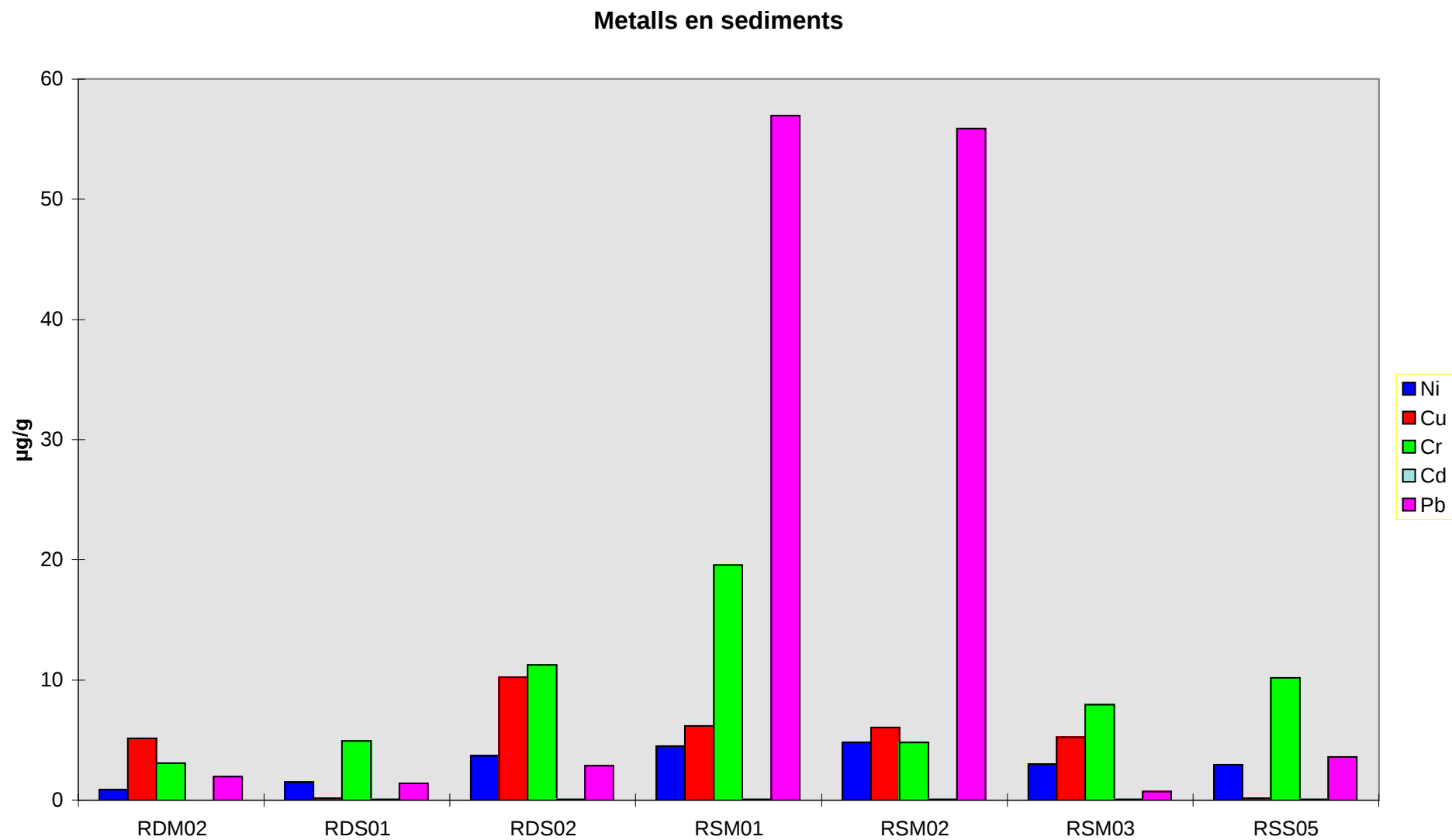


Fig.2.6 Concentració de metalls en els sediments del PNAE (febrer de 1997).

Els factors de concentració més grans corresponen als punts de la reserva salada essent el plom el que presenta els valors més elevats. Aquests valors es poden relacionar amb la formació de compostos insolubles, com per exemple, PbCO_3 i PbSO_4 en els sediments, i a processos de biometilació en el cas del plom i del crom que afavoreixen la seva acumulació. Els processos de biometilació es produeixen en la zona més superficial dels sediments degut a l'intervenció dels microorganismes que es troben presents en aquesta zona.

Els resultats obtinguts s'han comparat com en el cas de les aigües superficials amb els valors obtinguts en el *Projecte Llúdriga*, pel plom. Els punts de presa de mostra de sediments, en el treball esmentat varen ser tres: la Rogera, Vilaüt i la Massona i els valors trobats pel plom eren, 24, 53 i 29 ppm, respectivament. En aquest estudi els valors més grans 56,93 i 55,86 ppm corresponen als punts RSM01 i RSM02 i en la Rogera, punt RSM03, s'ha trobat un valor de 0,69 ppm. Cal comentar que la comparació que estem realitzant no es del tot correcte degut a l'heterogeneïtat dels sediments que fan que encara que es tracti de punts molt propers, la seva composició i propietats poden ser completament diferents. Quan es vol comparar els resultats amb altres indrets del món, l'afirmació anterior és encara més vàlida puix les propietats adsorbents dels sediments depenen molt de la seva composició físico-química. No obstant es poden donar alguns valors mitjos pel plom, 11 ppm en la Badia de Roses, 24 ppm en el Parc de Doñana, 246 ppm en el Golf de Thermaikos (Grècia) i 336,3 ppm en els rius de Guipúscoa, on hi ha mines d'aquest metall i molta activitat industrial. Segons alguns autors el valor mig de plom en sòls és de 25 ppm. En un estudi realitzat en els estuaris de Gran Bretanya es varen trobar valors que oscil·laven entre 10 i 2000 ppm segons les zones. En el mateix treball es determinaren els nivells de Cd, Cr, Cu i Ni en els sediments. Pel cadmi els valors variaven entre 0,17 i 2,17 ppm, en el cas del coure, entre 7 i 2400 ppm, el crom entre 30 i 200 ppm i pel níquel l'interval de variació era de 14 a 60 ppm. En la majoria dels casos els valors són superiors als trobats en els sediments del PNAE. En l'estudi realitzat a Florida, esmentat anteriorment, les concentracions mitjanes de metalls en sediments trobades eren: 0,16 µg/g pel Cd, 24 µg/g pel Cu, 6,3 µg/g pel Ni, 28 µg/g en el cas del Cr i 7,1 µg/g pel Pb. La concentració de coure determinada en aquest treball variava entre 0,6 i 206 µg/g segons la situació dels punts de presa de mostra, els valors tant alts d'alguns punts propers als ports es relaciona amb la presència de coure en les pintures anti-fungicides dels vaixells.

Teixit de peix:

En la Taula 2.7 es donen els nivells de concentració dels metalls analitzats en múscul de peixos de diferents espècies, pescats en els punts RDM05 (Riera de Pedret), RDS02 (Rec Madral) i RSM03 (La Rogera). Els valors de la Taula 2.7b corresponen al valor mig de les concentracions de cada metall en els exemplars pescats en cada punt i en la Taula 2.7a, es dona la concentració mitjana de dos exemplars segons l'espècie i el punt de presa de mostra. Com es pot observar en les esmentades taules i en la Fig. 2.7, els valors més alts corresponen al coure amb una concentració mitjana de 3,81 mg/g, la resta de metalls presenten valors per sota de 0,5 ppm. La Rogera és el punt on hi ha el valor més alt de tots

els metalls. Els dos exemplars de *Liza ramada* pescats en aquest punt presentaven concentracions relativament altes de coure, crom, plom i níquel (Taula 2.7a).

Per a poder relacionar els resultats obtinguts amb les concentracions presents dels metalls en les aigües superficials, s'han calculat, de forma similar al cas dels sediments, els factors de concentració en múscul de peix. En la Taula 2.11 es donen els valors corresponents per a cada punt.

<i>R. Dolça</i>		Ni	Cu	Cr	Cd	Pb
RDM05	Pedret	130	351	24	165	86
RDS02	Madral	62	224	67	75	123
<i>R. Salada</i>						
RSM03	Rogera	73	523	8	8	6

Taula 2.11 Factors de concentració dels metalls en teixit de peix.

Els factors de concentració dels metalls en teixit de peix són inferiors als calculats pels sediments i presenten també molta variabilitat. Els valors més alts corresponen al coure que es també el metall que presenta una concentració mitjana més alta. Els factors de concentració més petits són els del Cr, Cd i Pb en la reserva salada, on s'han trobat valors més alts de les concentracions dels metalls en aigües superficials. Si comparem amb els sediments (Taula 2.6), només en el cas del coure tenim valors similars en el mateix punt (La Rogera), pels altres metalls els valors són superiors en els sediments que en el múscul del peix.

En la interpretació dels resultats cal considerar que els peixos són bioindicadors mòbils i per tant els nivells de concentració dels metalls no es poden relacionar només amb el punt de presa de mostra sinó amb tota l'àrea estudiada. Quan volem comparar els resultats obtinguts en el nostre estudi amb altres dades de la bibliografia, cal esmentar que hi han diferències segons es tracti de l'anàlisi del peix sencer o dels teixits. Concretament, per la majoria dels metalls pesants, els nivells són inferiors en el múscul que en el peix sencer.

Els resultats obtinguts s'han comparat amb altres dades existents a la bibliografia sobre la zona, el Projecte Llúdriga. En aquest estudi es varen analitzar peixos sencers pescats al Rec Madral i a diferents punts de La Rogera, els metalls analitzats van ser el Cd, el Pb, el Cu i el Cr entre altres. Els dos primers, el Pb i el Cd no es van detectar en cap de les mostres analitzades mentre que els valors trobats pel Cu eren de 1,5 ppm al Rec Madral i 1 ppm a La Rogera i pel Crom, 0,06 ppm al Rec Madral i 0,104, 0,306, 0,319 ppm, respectivament, en els tres exemplars pescats a La Rogera. En el present estudi, les concentracions de metalls són superiors, tal com es pot veure en la Taula 2.6, malgrat que només s'analitzat el múscul del peix i a més s'ha pogut determinar plom en la majoria de les mostres.

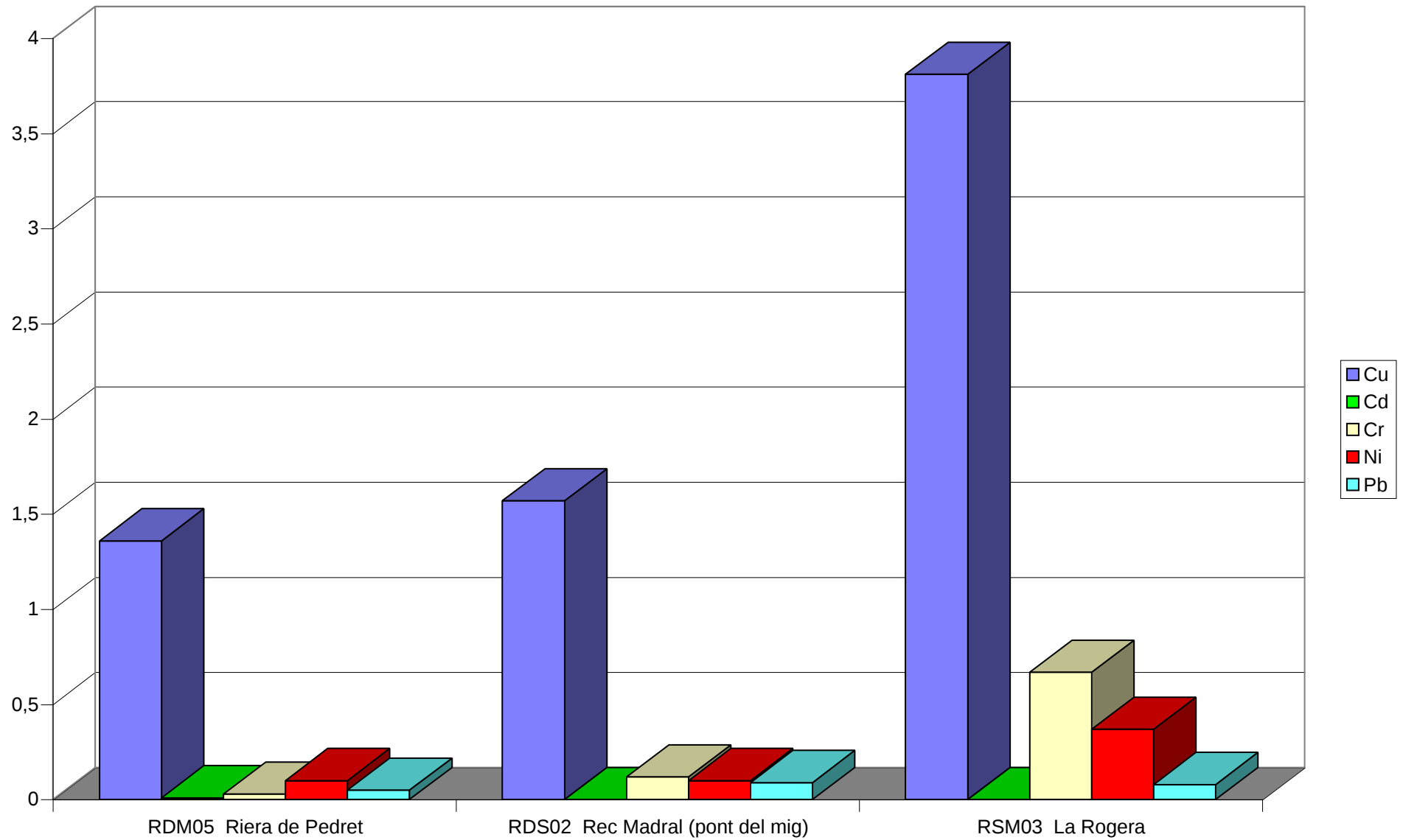
Metalls en teixit de peix

a) Punts de presa de mostra	Cu ng/g	Cd ng/g	Cr ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
RDM05 Riera de Pedret	1,36	0,01	0,03	0,1	0,05
RDS02 Rec Madral (pont del mig)	1,57	< 0,004	0,12	0,1	0,09
RSM03 La Rogera	3,81	< 0,004	0,67	0,37	0,08

b) espècies i punts de presa de mostra	Cu ng/g	Cd ng/g	Cr ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
Rec Madral (Liza ramada) A	1,57	< 0,0045	0,0961	0,1	< 0,0127
Rec Madral (Liza ramada) B	1,62	0,0075	0,0579	0,1194	0,0809
Rec Madral (Cyprinius carpio CCA) A	1,48	< 0,0045	0,0719	0,0875	0,0188
Rec Madral (Cyprinius carpio CCA) B	1,59	< 0,0045	0,2354	0,0986	0,2338
Rogera (Cyprinius carpio CCA) A	0,18	< 0,0045	0,9837	0,1309	0,1064
Rogera (Cyprinius carpio CCA) B	1,53	< 0,0045	0,1916	< 0,0625	0,062
Rogera (Liza ramada) 10	6,5	< 0,0045	1,5	0,6677	0,1414
Rogera (Liza ramada) 11	7,03	< 0,0045	< 0,013	0,6147	0,0155
R. Pedret (Cyprinius carpio CCA) A	1,61	0,0108	0,055	0,0332	0,0926
R. Pedret (Cyprinius carpio CCA) B	1,11	0,0106	< 0,013	0,1725	< 0,0127

Taula 2.7 Resultats de la determinació de metalls en peixos: a) segons el punt de presa de mostra (mitjana dels valors) i b) segons l'espècie analitzada i el punt de presa de mostra.

Metalls en teixit de peix



Taula 2.7. Concentracions en $\mu\text{g/g}$ de metall en teixit de peix (primavera del 1997).

La comparació amb altres indrets del món es fa molt difícil ja que els valors trobats depenen molt de l'espècie, de la zona i de la part del peix analitzada. En la bibliografia s'han trobat dades del Parc de Doñana (Espanya) on la concentració de Plom en múscul de peix era d'1 ppm, la concentració mitjana en peixos de les costes de Tenerife era d'1,22 ppm pel Pb, 0,08 ppm pel Cd i 1,54 ppm pel Cu, en un estudi realitzat a les costes de Castelló on es varen analitzar 94 peixos, la concentració mitjana de metalls en tots els teixits va ser de 0,08 ppm pel Pb, 0,02 ppm pel Cd i 0,04 ppm pel Cr. En una zona agrícola dels Estats Units, Otoucalofa Creek (Mississipí), l'anàlisi de peixos sencers va donar concentracions relativament altes de Crom (2,97 ppm), de Coure (5,45 ppm) i de Plom (1,55 ppm) i no es va detectar Cadmi. A Florida, en la Indian River Lagoon, es varen emprar almejas (*Mercenaria mercenaria*) com a bioindicadors de la contaminació, en la comparació de resultats, en aquest cas, cal tenir en compte el seu contacte directe amb els sediments. Les concentracions trobades es donen per gram de teixit humit, 0,05 ppm pel Cd, 0,03 ppm pel Cr, 1,8 ppm pel Cu, 0,4 ppm pel Ni i 0,4 ppm pel Pb. En les mostres pescades en les aigües del PNAE, les concentracions de coure i de plom serien similars a les trobades en altres indrets (Costes de Tenerife i Florida), en canvi els resultats pel crom són superiors als d'aquests llocs, per la resta de metalls analitzats les concentracions mitjanes són inferiors a les reportades en la bibliografia.

Amb la finalitat de comprovar si els peixos pescats al PNAE es poden destinar al consum humà s'han comparat les concentracions mitjanes amb les concentracions permeses per la legislació espanyola (Ministerio de Sanidad, 1991) que pel plom és de 2 ppm de pes fresc, pel Cd d'1 ppm i pel Cu de 20 ppm. Cap de les mostres analitzades ha superat aquests valors. Els metalls com s'ha esmentat anteriorment són bioacumulables per tant caldria establir el nivell màxim d'ingestió diari pels metalls més tòxics, la dosi permesa i el llindar de toxicitat per l'home establert per la FAO/OMS han estat emprats per a calcular aquesta dosi. Pel plom, els peixos no han de tenir més de 0,35 ppm i un valor de 0,80 ppm ja es pot considerar tòxic. En el cas del cadmi, els valors són de 0,07 ppm i 0,25 ppm, respectivament. Les mostres analitzades no han superat mai cap d'aquests valors per els dos metalls considerats.

2.5 Bibliografia

S. Manahan, "Environmental Chemistry", Lewis Publishers. Boston, 4^a Edició. 1991.

P. O'Neil, "Environmental Chemistry", 2^a Edició, Chapman and Hall.Londres.1993.

H.S. Stoker and S.L. Seager, "Química Ambiental, Contaminación del aire y del agua", Editorial Blume, 1^a edició. Barcelona. 1981.

I.L. Marr, M.S. Cremer i J.L. Gómez-Ariza, "Química Analítica del Medio Ambiente", International Textbook Company, Editorial Universidad de Sevilla, 1^a edició, Sevilla. 1990.

Deli Saavedra, Projecte Llúdriga, Universitat de Barcelona-PNAE, 1995.

J. Albaiges; J. Algaba; P. Arambarri; F. Cabrera; G. Baluja; L.M. Hernández i J. Castroviejo, "Budget of organic and inorganic pollutants in the Doñana National Park (Spain)", *The Science of the total Environment*, **63**, 13-28. 1987.

G. Baluja; J. González; C. Rico i L.M. Hernández, "Sources and transport of organochlorine compounds and heavy metals into waters of the National Park of Doñana", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **40**, 233-239. 1985.

G.W. Bryan i W.J. Langston, "Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review", *Environmental Pollution*, **76**, 89-131. 1992.

S.C. Knight i C.M. Cooper, "Insecticide and Metal contamination of a mixed cover agricultural watershed", *Water Science Technology*, **33 (2)**, 227-234. 1996.

R.P. Trocine i J.H. Trefry, "Metal concentrations in sediment, water and clams from Indian Lagoon, Florida", *Marine Pollution Bulletin*, **32 (10)**, 754-759. 1996.

R. Capriolli i S. Torcini, "Determination of copper, nickel, cobalt and manganese in seawater by chelation ion chromatography", *Journal of Chromatography A*, **640**, 365-369. 1993.

N. Cardellicchio, S. Cavalli i J.M. Riviello, "Determination of cadmium and lead at ng/l levels in aqueous matrices by chelation ion chromatography", *Journal of Chromatography A*, **640**, 207-216. 1993.

M. Betti i P. Papoff, "Trace elements: Data and Information in the characterization of an aqueous ecosystem", *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **19(4)**.1988.

Environmental Protection Agency. "Water quality criteria documents", *Fed. Reg.*, **45**, 79318. 1980.

R.F. Nolting i W. Helder, "Lead and Zinc as indicators for atmospheric and riverine particle transport to sediments in the Gulf of Lions", *Oceanologica Acta*, **14(4)**, 357-367.1991.

F.Voutsinou-Taliadouri i J.Satsmadjis, "Metals in polluted sediments from the Thermaikos Gulf (Greece)". *Marine Pollution Bulletin*, **14(6)**, 234-236. 1983.

G.A. Zachariadis, J.A. Stratis, I. Kaniu i G. Kalligas, "Critical Comparison of Wet and Dry Digestion Procedures for Trace Metal Analysis of Meat and Fish Tissues", *Mikrochimia Acta*, **119**, 191-198. 1995.

F. Hernández-Hernández, J. Medina, J. Ansuátegui i M. Conesa, “Heavy metals concentrations in some marine organisms from the Mediterranean Sea (Castellón, Spain): Metal accumulation in different tissues”, *Scientia Marina*, **54(2)**, 113-129. 1990.

F. García-Montelongo, C. Díaz, L. Galindo, M.S. Larrechi i X. Rius, “Heavy metals in three fish species from the coastal waters of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands)”, *Scientia Marina*, **58(3)**, 179-183. 1994.

Ministerio de Sanidad y Consumo. Orden del 2 de agosto de 1991 por la que se aprueban las normas microbiológicas, los límites de contenido en metales pesados y los métodos analíticos para la determinación de metales pesados para los productos de la pesca y de la acuicultura. *Boletín Oficial del Estado*, **195**, 27153-27155. 1991.

C.F. Mason i S.M. McDonald, “Otters: ecology and conservation”, Cambridge University Press. Cambridge. 1986.

Part 3: Anàlisi de microcontaminants orgànics.

3. 1 Introducció

La introducció de compostos químics per a combatre l'acció de les plagues naturals ha revolucionat l'agricultura d'ençà del segle passat. Actualment s'empren cap a vuit-centes molècules sintètiques diferents com a pesticides.

La definició de pesticida inclou qualsevol compost o mescla de compostos que s'apliquen sobre un conreu per a combatre l'acció dels fongs, insectes, herbes i microorganismes que puguin afectar el desenvolupament, el rendiment o la conservació de les plantes que es cultiven. Tot i que els beneficis obtinguts amb l'ús dels pesticides són, sens dubte, nombrosos, la utilització de grans quantitats d'aquestes substàncies ha originat un seguit de problemes que afecten al medi ambient i a la salut humana. La naturalesa química dels pesticides (compostos orgànics) facilita la seva acumulació en els greixos i els teixits dels animals i la seva introducció en l'organisme humà a través de la cadena tròfica. L'acumulació d'aquests compostos que són més o menys persistents al medi (aire, aigua i sòl) pot provocar interaccions químiques amb els components del medi, amb la formació, moltes vegades, de productes més tòxics que els compostos de partida.

Els pesticides es classifiquen en funció de l'acció específica que són capaços de desenvolupar contra els diferents tipus d'organismes perjudicials i es divideixen en herbicides, insecticides i fungicides.

En el nostre cas, s'han escollit per a la seva determinació un grup de compostos orgànics en funció de la seva acció específica i la seva toxicitat, tot tenint en compte l'activitat agrícola de la zona en estudi i el transport de microcontaminants orgànics procedents d'altres àrees a través de les aigües i de l'aire, així com les referències que sobre aquest tema apareixen en la literatura especialitzada.

Els components actius dels herbicides pertanyen a grups de compostos químics molt diferents. En aquest estudi s'han determinat compostos S-Triazínics (Atrazina i Simazina), que són herbicides d'espectre molt ampli que s'empren en les vinyes, les oliveres, els cítrics, etc. La Simazina i l'Atrazina són avui dia uns dels herbicides més utilitzats a Espanya.

Dins dels productes emprats com a insecticides s'han determinat compostos organoclorats (DDT, DDE, DDD, lindà, epòxid d'heptaclor, aldrin, dieldrin i endrin), compostos organofosforats (malatió, metil-paratió i temefos) i permetrina (compost piretroid).

Les estructures químiques d'aquestes substàncies s'han representat en la Figura 3.1.

Compostos Organoclorats

Són compostos químics formats per esquelets de carboni i hidrogen, als que s'uneixen àtoms de clor. Aquest tipus de pesticides han estat utilitzats en grans quantitats i degut a la

seva bioacumulació i a la seva baixa degradabilitat, són substàncies molt persistents en el medi ambient. El compost més conegut d'aquest grup és el DDT (diclorodifeniltricloroetà), que es va començar a fer servir després de la Segona Guerra Mundial.

Anys més tard es va veure que la gran quantitat de DDT emprada per al control de les plagues havia contaminat les aigües, malgrat la seva baixa solubilitat, i estava afectant a certes aus, peixos i altres espècies i s'acumulava en els sòls. La gran capacitat de plantes i animals per a concentrar el DDT en els teixits corporals, com a conseqüència de la seves propietats lipofíliques, constitueix el problema principal associat a la utilització d'aquest producte.

El DDT comercial és una barreja de varis isòmers: pp' DDT, op' DDT, pp' DDD, op' DDD, pp' DDE i op' DDE. Algunes d'aquestes substàncies com el DDE són productes de transformació del DDT. La transformació del DDT en DDE depèn del temps, per tant la relació entre les dos compostos permet determinar el temps relatiu transcorregut des de la seva aplicació. La determinació analítica del DDT es fa conjuntament amb el DDD i el DDE.

Un altre compost organoclorat és el lindà (g-HCH), un insecticida que es troba com a compost actiu en molts productes comercials que s'empren per a tractar els fruiters, les vinyes, els cereals d'hivern, l'usurda, etc. Dins d'aquest grup també es troben els ciclodien (aldrin, dieldrin i l'epòxid d'heptaclor), que tenen aplicacions similars a les del lindà.

Compostos Organofosforats

Són insecticides que actuen sobre moltes espècies. Les molècules d'aquests compostos contenen fòsfor i n'hi ha una gran varietat. Es degraden amb facilitat i no s'acumulen en els greixos com els organoclorats.

La seva estabilitat en el medi aquàtic és molt petita (de dies a setmanes) per aquesta raó només es poden determinar poc després de la seva aplicació. En el cas de que això no sigui possible, l'anàlisi s'ha d'estendre als seus productes de degradació que són, en molts casos, hidrosolubles.

Els més utilitzats en l'agricultura són el malatió, el metil-paratió i el temefos. Aquest últim, conjuntament amb el fenitotrió, és el compost actiu de molts dels productes que es fan servir en la fumigació de les zones pantanoses per a l'eradicació dels mosquits. En la zona en estudi, aquests productes són utilitzats de forma controlada pel SCM.

PCBs

Uns dels microcontaminants orgànics més importants en el medi ambient són els PCBs (Bifenils policlorats), que es formen per substitució d'1 a 10 àtoms de Cl en l'estructura aromàtica dels bifenils (Fig. 3.1). Les substitucions poden produir 209 compostos diferents que s'anomenen congèneres. Els PCBs són químicament molt estables, no són degradats

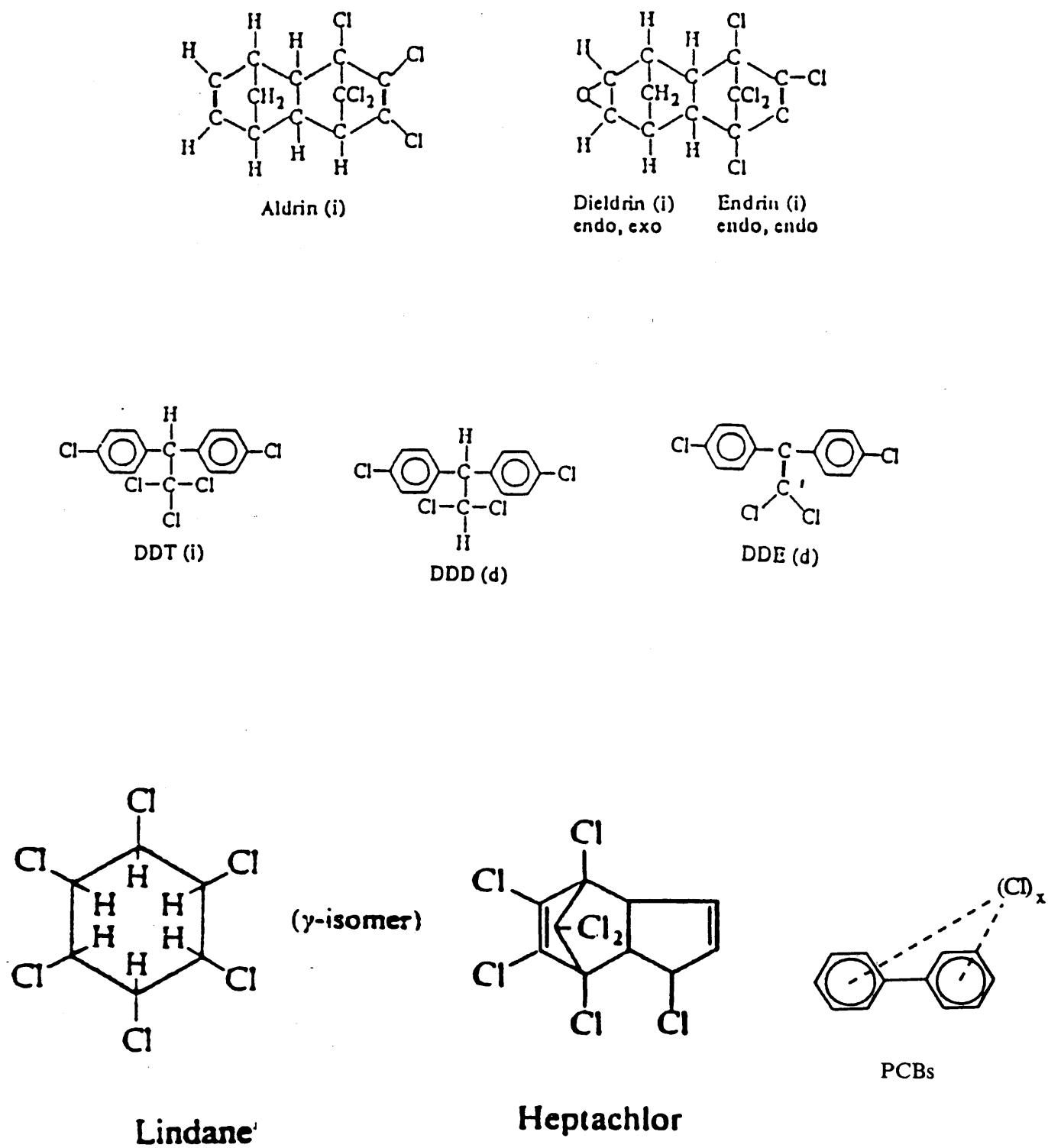
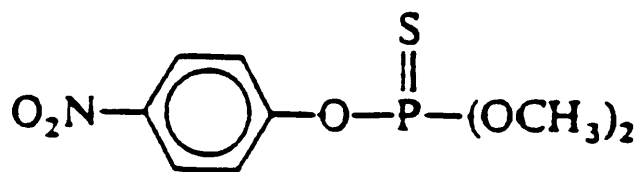
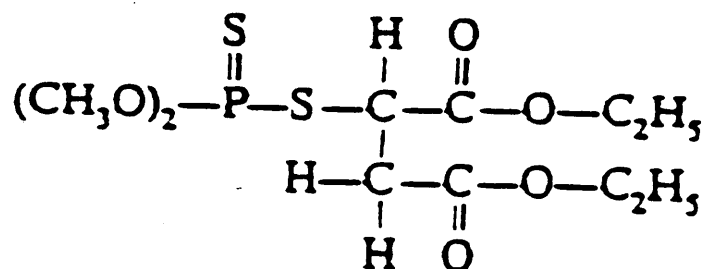


Fig. 3.1 Estructura química dels microcontaminants orgànics analitzats.

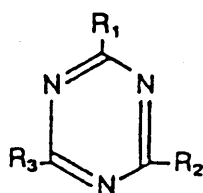
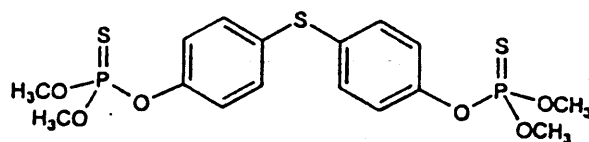
Methyl parathion



Malathion



Temephos



Producte	R ₁	R ₂	R ₃
ATRAZINE	-Cl	-NH-CHMe ₂	-NHEt
SIMAZINE	-Cl	-NHEt	-NHEt

Fig. 3.1 (cont.) Estructura química dels microcontaminants orgànics analitzats.

pels microorganismes ni tampoc tèrmicament. Aquestes substàncies es troben en el medi degut a l'activitat industrial i concretament com a resultat de la seva utilització, atesa la seva alta constant dielèctrica i la baixa pressió de vapor, com a fluids de transferència de calor, com a substàncies aïllants en grans condensadors i transformadors, com a plastificants, en la fabricació de pintures, adhesius, etc. La seva introducció en el medi ambient no és directa com en el cas dels pesticides sinó que procedeix de les fonts abans esmentades a partir de materials llençats als abocadors o de fuites accidentals de fluids industrials. Els fluids dielèctrics en transformadors s'anomenen genèricament "askarel" i contenen d'un 50-70 % de PCBs i entre un 30-50 % de Triclorobenzens (TCBs) que també són substàncies molt contaminants. La gran estabilitat dels PCBs fa que s'acumulin en el medi ambient i que des de l'any 1966 s'hagin pogut detectar arreu del món en sediments i teixits de peixos i aus. En les zones rurals, els PCBs poden dispersar-se a partir de les bombes hidràuliques, on s'empren com a lubricant.

Fig. 3.1 Estructura química dels microcontaminants orgànics analitzats.

Actualment la utilització de PCBs està molt restringida i aquests compostos estan prohibits en molts països. Malgrat això, encara es detecten quantitats importants de PCBs en diferents zones degut a que es poden dispersar fàcilment per via atmosfèrica.

La seva anàlisi és molt important en el cas de peixos i musclos, on es poden trobar concentracions de 1000 a 10000 vegades superiors a les de l'aigua. En l'home s'introdueixen per via alimentària i estan associades al desenvolupament del càncer i de lesions al fetge i a la pell. En el nostre cas, s'ha determinat l'Aroclor 1260, que és una barreja de PCBs. Malgrat la gran quantitat de mètodes analítics proposats per l'anàlisi dels PCBs, no és fàcil identificar i quantificar cada un dels congèneres individualment encara que es facin servir mètodes tant complerts com la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses. D'altra banda, en el medi natural degut a l'acció de diferents agents químics i microbiològics els congèneres es poden transformar i no mantenir les mateixes proporcions que en les dissolucions patró, el que fa difícil la seva quantificació.

Un altre dels compostos analitzats ha estat la permetrina, un insecticida d'ampli espectre que pertany al grup dels compostos piretroids. L'ús d'aquestes substàncies s'ha incrementat en els darrers anys en tot el món degut a la seva selectivitat a que són ràpidament transformats pels bioorganismes i excretats pels mamífers, però alguns compostos piretroids són altament tòxics pels peixos i per les abelles de mel. La seva no persistència en el medi ambient, ja que alguns com la permetrina són relativament inestables en les aigües amb un temps de vida mitjana de 46 dies, fan més aconsellable la seva utilització que els organoclorats. A més de l'agricultura s'han aplicat a la silvicultura, en l'àmbit de la salut pública i en aplicacions domèstiques. La majoria dels piretroids són sintètics i es comercialitzen com a mescla d'isòmers el que implica emprar mètodes analítics per la seva determinació on es puguin separar el enantiomers.

3.2 Metodologia Analítica.

Els microcontaminants orgànics esmentats s'han analitzat en mostres d'aigües, en sediments i en teixit de peix.

3.2.1 Anàlisi de pesticides en mostres d'aigües.

En aquest estudi s'han determinat els pesticides en mostres d'aigües superficials, subterrànies, en aigües residuals abans i després del seu tractament i en aigües d'abastament.

En el cas de les aigües superficials, les mostres d'aigua de volums de 2,5 i de 2 litres (segons el mètode) es recollien en els 29 punts de presa de mostra en ampolles de vidre que es mantenien refrigerades a 4 °C fins la seva anàlisi.

L'aigua que contenia materials en suspensió es filtrava amb un filtre normal i després amb un filtre de fibra de vidre de 0,45 µm per a separar la matèria particulada de la dissolta.

L'extracció dels microcontaminants orgànics es dugué a terme mitjançant extracció en fase sòlida emprant discs de C18 (30 mg d'octadecilsilica). Prèviament, el disc es condiciona amb 5 ml del dissolvent que després es farà servir per l'elució. En la Taula 3.1 es troba la relació dels dissolvents emprats i dels volums de mostra analitzats.

Després d'assecar el disc s'hi afegeixen 5 ml de metanol, 5 ml d'aigua i tot seguit la mostra a la que s'addiciona metanol (fins a un 5%), per a facilitar la seva filtració. El flux de pas de la mostra pel filtre es controla amb una bomba de buit i cal que sigui de 30 ml/min. Un cop s'ha filtrat tota la mostra es deixa assecar completament el disc (fins que la pressió de la bomba és zero).

En el disc han quedat retinguts tots els compostos orgànics que contenia la mostra d'aigua. Aquests compostos s'elueixen amb dues porcions de 5 ml del dissolvent adequat (veure **Taula 3.1**).

La purificació d'aquest eluat (clean up), per a eliminar les substàncies que puguin interferir en l'anàlisi, es realitza fent-lo passar per una columna de florisil prèviament condicionada amb hexà. Els compostos retinguts s'elueixen amb 25 ml d'hexà:eter (24:1) i hexà:eter (15:10). L'eluat de la columna s'evapora fins a sequedat en un rotavapor i es redissol en 2 ml d'acetonitril. Un ml d'aquesta dissolució s'empra per l'anàlisi de la mostra per HPLC (cromatografia líquida) i la resta, s'evapora fins a sequedat i es redissol amb 0,5 ml d'hexà per la seva anàlisi per cromatografia de gasos.

El mètode analític a aplicar per a la determinació dels pesticides depèn de les propietats físico-químiques del compost. Els organoclorats: DDT, DDD, DDE, lindà, endrin, aldrin, dieldrin, epòxid d'heptaclor, els PCBs: Aroclor 1260 i la permetrina s'han analitzat per cromatografia de gasos amb detector de captura d'electrons (ECD) i els herbicides: atrazina i simazina i els organofosforats: malatió, metil-paratió i temefos per cromatografia líquida amb un detector UV-visible.

	Dissolvent	Volum
Novembre	CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ CN	2,5 l
Desembre	Hexà	2,5 l
Març	CH ₂ Cl ₂	2,5 l
Abril	CH ₂ Cl ₂	2,5 l
Maig	Acetat d'etil	2,0 l
Juny	Acetat d'etil	2,0 l
Juliol	Acetat d'etil	2,0 l
Agost	Acetat d'etil	2,0 l

Taula 3.1 Volums de mostres d'aigua i relació de dissolvents utilitzats en l'extracció de microcontaminants orgànics en aigües.

Anàlisi per cromatografia de gasos

Les condicions cromatogràfiques per a l'anàlisi dels compostos abans esmentats es varen optimitzar prèviament emprant dissolucions patró preparades a partir d'una barreja de pesticides (EPA 625/CLP Pesticides Mix, SUPELCO) de concentració 2000 mg/ml al que s'addicionava la permetrina i el patró intern. Les condicions emprades han estat:

Temperatura d'injecció: 225 °C i 275 °C

Temperatura final de la columna: 260 °C

Temperatura del detector (ECD): 300 °C

Programa de temperatures del forn: 70 °C (15 °C/min) 180 °C (5 °C/min) 225 (3 °C/min) 260 °C.

Gas N₂ a P= 140 KPa i Heli a P=100 KPa

Injecció Splitless amb t = 60 s. Volum d'injecció: 1 ml.

Columna DB5 (J&W Scientific) amb 0,25 mm de gruix de fase estacionària, 0,25 mm de diàmetre intern i 30 m de llargada.

Per a les determinacions analítiques s'ha utilitzat un cromatograf de gasos FISIONS HRGC de la sèrie 8000 amb un detector de captura d'electrons de ⁶⁵Ni.

La recta de calibratge per a cada un dels compostos analitzats se ha calculat a partir de la mesura de les àrees de pic de 5 dissolucions patró de 6, 15, 30, 45 i 60 ng/ml que contenen una barreja dels pesticides. El càlcul s'ha realitzat emprant Isodrin com a patró intern. En la Figura 3.2a es mostra un dels cromatogrames obtinguts pel patró de 45 ng/ml i els temps de retenció corresponents a les nostres condicions cromatogràfiques.

La quantificació de l'Aroclor 1260 és molt complicada degut a que es tracta d'una mescla d'isòmers que contenen un 60% de Cl. La seva identificació sí que és possible si comparem els cromatogrames de les dissolucions patró amb els cromatogrames de les mostres. La recta de calibratge per a aquests PCBs s'ha calculat emprant patrons de 200, 400, 600 i 800 ng/ml de la mescla d'isòmers Aroclor 1260. En totes les mostres on s'ha identificat l'Aroclor 1260 no s'ha pogut dur a terme la quantificació, ja que les àrees dels pics més característics de la mescla donaven concentracions molt diferents per a una mateixa mostra. En la Figura 3.2b es mostra un cromatograma corresponent a la mostra RSS02 del mes d'abril en la que s'han identificat els PCBs, temps de retenció > 24,5 minuts.

Fig. 3.2 Anàlisi per cromatografia de gasos. Cromatogrames corresponents a: a) una dissolució patró de 60 ng/ml on s'indiquen els noms dels pesticides i els seus temps de retenció i b) superposició del cromatograma d'una dissolució patró de 45 ng/ml i el cromatograma d'una mostra d'aigua amb el codi RSS02.

Anàlisi per cromatografia líquida.

La determinació d'Atrazina, Simazina i els compostos organofosforats: Malatíó, Metilparatíó i Temefos s'ha dut a terme per cromatografia líquida d'alta pressió emprant un instrument SHIMADZU amb dues bombes LC-9A, un injector manual Rheodyne i un detector UV-visible SPD-6AV amb un integrador C-R6A que ens permet enregistrar el cromatograma. La columna cromatogràfica és una Hypersil ODS de fase reversa amb partícules de 5 µm amb un radi intern de 0,46 cm i de 20 cm de llargada. El "loop" de l'injector utilitzat en aquest estudi és el de 20 µl i el flux de fase mòbil d' 1 ml/min.

Abans de procedir a l'anàlisi de les mostres d'aigua, es varen optimitzar les condicions cromatogràfiques de treball analitzant dissolucions patró que contenen aquestes substàncies. Els resultats d'aquests estudis previs assenyalen que per a l'anàlisi d'aquests pesticides s'han de fer servir dues metodologies analítiques diferents. Una metodica en gradient on es poden determinar alhora atrazina, simazina i malatíó i un altre mètode en isocràtic on es determinarien metilparatíó i temefos.

En el primer cas s'ha treballat a una λ de 220 nm i s'han utilitzat les dues bombes per a fer un gradient de fase mòbil de CH₃CN i aigua. El programa de gradient més emprat ha estat el següent:

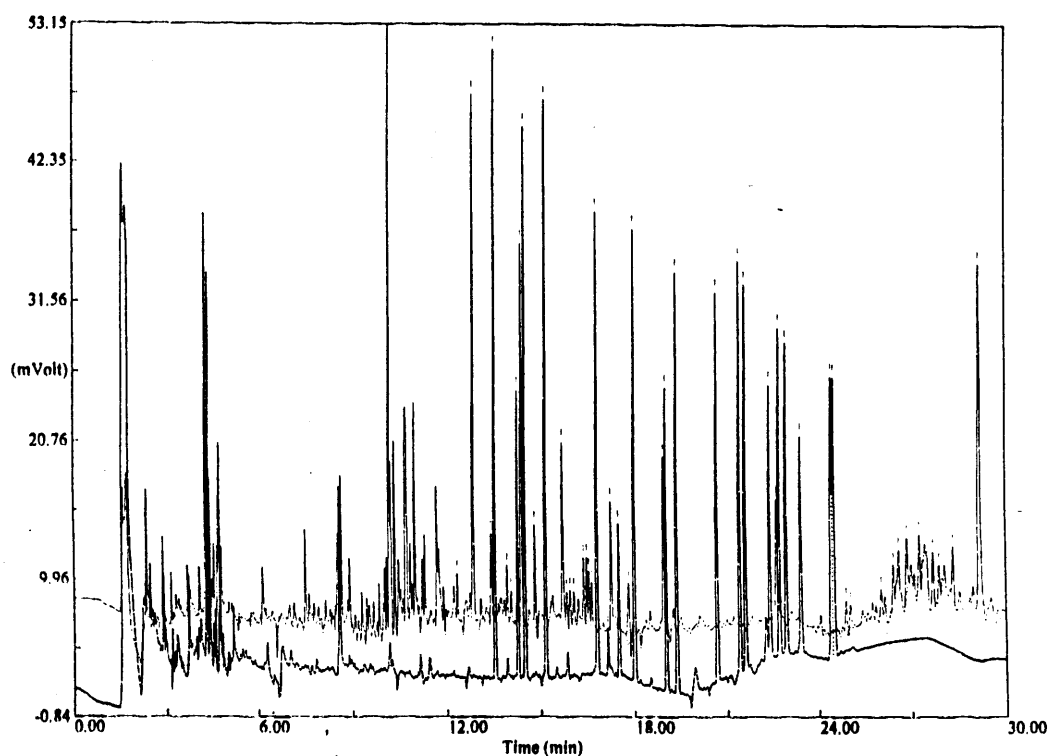
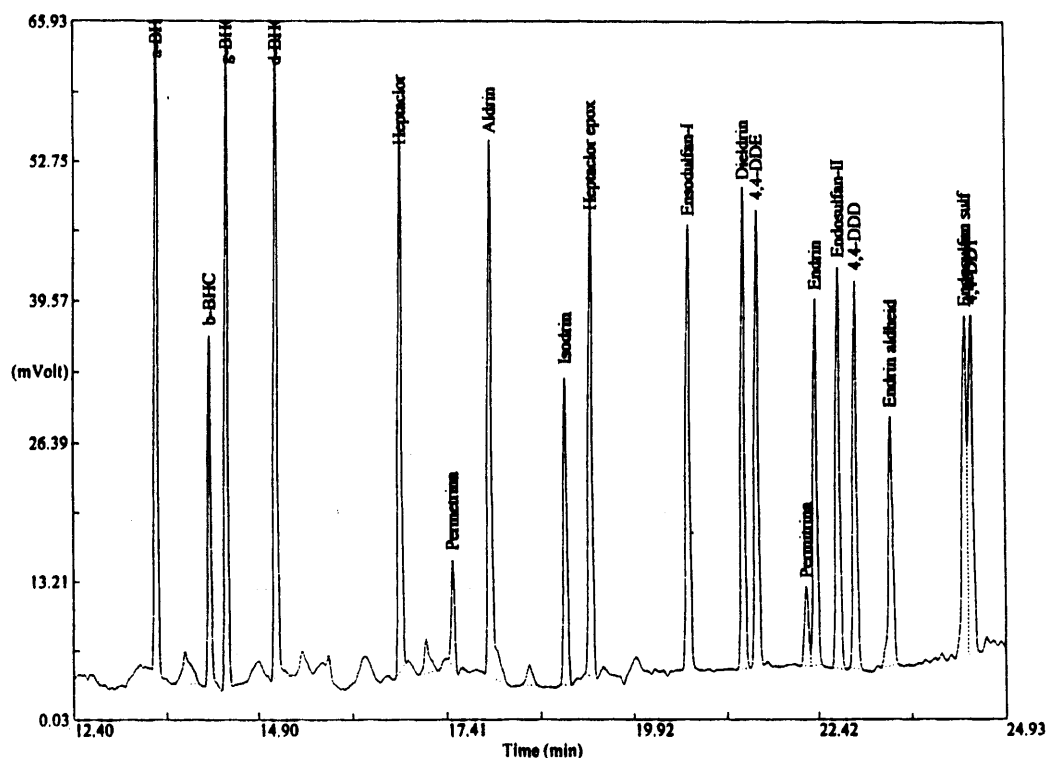


Fig. 3.2 Anàlisi per cromatografia de gasos. Cromatogrames corresponents a: a) una dissolució patró de 60 ng/ml on s'indiquen els noms dels pesticides i els seus temps de retenció i b) superposició del cromatograma d'una dissolució patró de 45 ng/ml i el cromatograma d'una mostra d'aigua amb el codi RSS02.

t (min)	% H ₂ O	% CH ₃ CN
0	60	40
10	60	40
12	40	60
22	40	60
25	0	100
30	60	40

Els solvents de qualitat HPLC eren prèviament filtrats i desgassificats en un bany d'ultrasons.

El càlcul de la recta de calibratge, en funció de l'àrea de pic i de les concentracions, es feia emprant dissolucions patró de 0,04 a 1,1 ng/ml en acetonitril per l'Atrazina i la Simazina. En el cas del Malatió, les concentracions estaven en l'interval de 0,4 a 2 ng/ml. La majoria de les mostres se han analitzat per duplicat.

Per l'anàlisi del metil-paratió i el temefos s'ha treballat a una λ de 254 nm, encara que pel metil-paratió la λ màxima sigui de 280 nm. En aquest cas, l'elució es feia amb dues dissolucions, la solució A, acetonitril-metanol (70:30), i la solució B, aigua Milli-Q. El programa de gradient era:

t (min)	% A	% B
0	4	96
10	10	90
11	45	55
40	45	55
70	90	10

El rang línia de la recta de calibrat era de 0,1 - 1,5 µg/l (després de preconcentrar la mostra amb els discs de C-18). S'injectaven 5 µl de mostra dissolta en acetonitril.

3.2.2 Determinació de pesticides en sediments.

Les mostres de sediments es varen recollir amb "cores" en els punts de presa de mostra escollits. Es varen agafar els primers 5 cm comptant des de la superfície de sediment. Una vegada recollides les mostres es congelaven a -20 °C.

Per a aquesta determinació es parteix de 5 g de sediment humit. Seguidament es fan tres extraccions successives amb 30 ml de CH₂Cl₂: hexà (1:1) a l'ultrasons. Les solucions

obtingudes de les tres extraccions es recullen en un embut de decantació i es fa una partició amb 50 ml d'acetonitril. Es recull la fase d'acetonitril i es repeteix l'operació amb 50 ml més d'acetonitril.

La solució obtinguda (fase acetonitril) es passa a un altre embut de decantació on s'hi addiciona 150 ml d'una solució salina al 5%. Seguidament es fan dues extraccions amb 100 ml d'hexà cada una. La fase hexà es recull en un baló i s'evapora fins a 5 ml.

La purificació (clean up) dels 5 ml es realitza fent-los passar per una columna de florisil prèviament condicionada amb hexà. L'elució es fa amb 25 ml d'hexà:eter (24:1) i hexà:eter (15:10).

L'eluat s'evapora a sequedat i es redissol en 2 ml d'acetonitril. 1 ml s'empra per l'anàlisi per cromatografia líquida i la resta s'evapora fins a sequedat i es redissol amb 0,5 ml d'hexà per a injectar al cromatograf de gasos.

Les condicions cromatogràfiques per a la determinació dels pesticides i dels PCBs són les mateixes que s'han aplicat per a la seva determinació en les aigües.

3.2.3 Determinació de pesticides en teixit de peix.

Partint de 10 g de múscul de peix humit es duu a terme el mateix procés de pre-tractament de la mostra que s'ha aplicat a l'anàlisi de pesticides en sediments.

3. 3 Resultats.

En les taules 3.2 - 3.9 es donen els resultats obtinguts en l'anàlisi de microcontaminants orgànics en les aigües superficials del PNAE en el període estudiat, novembre de 1996 a agost de 1997. Els valors en negreta corresponen els valors màxims enregistrats cada mes. En el cas de que la concentració del compost sigui inferior al seu límit de detecció, s'indica en la taula amb el símbol <. Els límits de detecció s'han calculat a partir del volum de mostra inicial i del límit de detecció de la recta de calibrat. Els valors corresponents a les aigües tractades procedents de les depuradores d'Empuriabrava i de Palau-Saverdera, abans i després del tractament, i de l'entrada i sortida de la potabilitzadora d'Empuriabrava, es donen a la Taula 3.10. Per les aigües subterrànies, els resultats es troben a la Taula 3.11.

Per les mostres de sediments, els resultats es donen en ng/g de sediment sec i es recullen en la Taula 3.12.

En el cas de l'anàlisi de teixit de peix, els resultats per a cada espècies es donen a la Taula 3.13 a i els valors mitjos obtinguts es troben en la Taula 3.13 b, i s'expressen com a ng de pesticida/ g de mostra humida.

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	10
RDM04	Rec Tort	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RDM05	Riera de Pedret	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RDM06	Madral Major	-	-	-	-	-
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	6,5
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	36,7
RDM09	Salins, Masnou	15	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RDM10	Salins, Camping	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	7,9
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	4,2
RDS02	Pont del Mig	7,2	<2,1	<2,8	<1,9	7,3
RDS03	Tercer pont	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	2,9
RSM01	Passera riera interior	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	4,2
RSM02	Passera riereta Mar	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RSM03	Rogera	-	-	-	-	-
RSM04	Bassa connectada	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	39
RSM05	Estany Túries interior	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RSM06	Comporta Almatà	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	14,4
RSS01	Rec Corredor	<2,3	17,2	<2,8	<1,9	<1,7
RSS02	Rec Muntanyeta	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	5,2
RSS03	Riereta	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	14,1
RSS04	Bassa Tamariu	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
RSS05	Estany d'en Túries	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
SPM01	Riu Muga	-	-	-	-	-
SPM02	Riu Fluvià	<2,3	<2,1	<2,8	<1,9	<1,7
SPM03	Rec Sirvent	-	-	-	-	-

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, valors màxims

Taula 3.2 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (novembre del 1996).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,3	<3,1	10,5	<40	98,6
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<2,3	<3,1	7,8	<40	27,3
RDM04	Rec Tort	<2,3	<3,1	9	<40	< 4
RDM05	Riera de Pedret	<2,3	<3,1	<1,2	<40	
RDM06	Madral Major	-	-	-	-	-
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,3	<3,2	6,5	<40	34,8
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,3	<3,1	80	<40	44,1
RDM09	Salins, Masnou	<2,3	<3,1	<1,2	<40	< 4
RDM10	Salins, Camping	<2,3	<3,1	9,12	<40	48,1
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,3	<3,1	<1,2	<40	60,3
RDS02	Pont del Mig	<2,3	<3,1	<1,2	<40	179,1
RDS03	Tercer pont	<2,3	<3,1	11,9	<40	38,5
RSM01	Passera riera interior	<2,3	<3,1	12,5	<40	70
RSM02	Passera riereta Mar	<2,3	<3,1	<1,2	<40	< 4
RSM03	Rogera	-	-	-	-	-
RSM04	Bassa connectada	<2,3	<3,1	9,7	<40	42,8
RSM05	Estany Túries interior	<2,3	<3,1	27,1	<40	306,9
RSM06	Comporta Almatà	<2,3	3,5	7,8	<40	139,5
RSS01	Rec Corredor	<2,3	9,9	<1,2	<40	97
RSS02	Rec Muntanyeta	<2,3	<3,1	9,9	<40	52,4
RSS03	Riereta	<2,3	<3,1	17,9	<40	52,4
RSS04	Bassa Tamariu	<2,3	<3,1	<1,2	<40	< 4
RSS05	Estany d'en Túries	<2,3	<3,1	6,6	<40	27,8
SPM01	Riu Muga	-	-	-	-	-
SPM02	Riu Fluvià	<2,3	<3,1	<1,2	<40	< 4
SPM03	Rec Sirvent	-	-	-	-	-

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, valors màxims

Taula 3.2 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (novembre del 1996).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina ng/l	Simazina ng/l	Malatió ng/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM04	Rec Tort	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM05	Riera de Pedret	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM06	Madral Major	-	-	-
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM08	Rec Molí, Edar	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM09	Salins, Masnou	0,05	< 0,15	< 0,46
RDM10	Salins, Camping	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDS02	Pont del Mig	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RDS03	Tercer pont	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSM01	Passera riera interior	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSM02	Passera riereta Mar	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSM03	Rogera	-	-	-
RSM04	Bassa connectada	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSM05	Estany Túries interior	<0,11	<0,15	<0,46
RSM06	Comporta Almatà	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSS01	Rec Corredor	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSS02	Rec Muntanyeta	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSS03	Riereta	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSS04	Bassa Tamariu	< 0,11	< 0,15	< 0,46
RSS05	Estany d'en Túries	< 0,11	< 0,15	< 0,46
SPM01	Riu Muga	-	-	-
SPM02	Riu Fluvià	< 0,11	< 0,15	<0,46
SPM03	Rec Sirvent	-	-	-

En negreta, valors màxims

Taula 3.2 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (novembre del 1996).

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	4
RDM04	Rec Tort	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM05	Riera de Pedret	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM06	Madral Major	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM07	Rec Molí, Castelló	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM08	Rec Molí, Edar	-	-	-	-	-
RDM09	Salins, Masnou	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM10	Salins, Camping	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDS02	Pont del Mig	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RDS03	Tercer pont	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM01	Passera riera interior	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM02	Passera riereta Mar	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM03	Rogera	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM04	Bassa connectada	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM05	Estany Túries interior	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSM06	Comporta Almatà	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSS01	Rec Corredor	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSS02	Rec Muntanyeta	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	23,3
RSS03	Riereta	-	-	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
RSS05	Estany d'en Túries	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
SPM01	Riu Muga	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
SPM02	Riu Fluvià	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8
SPM03	Rec Sirvent	<3,3	<2,0	<2,9	<2,2	<1,8

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.3 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (desembre del 1996).

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	8,2	<8	<1,9	Ident.	<4
RDM04	Rec Tort	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM05	Riera de Pedret	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM06	Madral Major	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM07	Rec Molí, Castelló	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM08	Rec Molí, Edar	-	-	-	-	-
RDM09	Salins, Masnou	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM10	Salins, Camping	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDS02	Pont del Mig	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RDS03	Tercer pont	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSM01	Passera riera interior	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSM02	Passera riereta Mar	<1,9	<8	<1,9	Ident.	<4
RSM03	Rogera	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSM04	Bassa connectada	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSM05	Estany Túries interior	<1,9	<8	<1,9	Ident.	<4
RSM06	Comporta Almatà	<1,9	<8	<1,9	Ident.	<4
RSS01	Rec Corredor	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSS02	Rec Muntanyeta	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSS03	Riereta	-	-	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
RSS05	Estany d'en Turies	<1,9	<8	<1,9	Ident.	<4
SPM01	Riu Muga	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
SPM02	Riu Fluvià	<1,9	<8	<1,9	<40	<4
SPM03	Rec Sirvent	<1,9	<8	<1,9	<40	<4

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Ident.=Identificat

Taula 3.3 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (desembre del 1996).

MOSTRES		Atrazina ng/l	Simazina ng/l	Malatió ng/l
RDM01	Entrada Palau (1)	<0,05	<0,05	<0,4
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<0,05	<0,05	<0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<0,05	<0,05	<0,4
RDM04	Rec Tort	<0,05	0,07	<0,4
RDM05	Riera de Pedret	<0,05	<0,05	<0,4
RDM06	Madral Major	<0,05	<0,05	<0,4
RDM07	Rec Molí, Castelló	<0,05	<0,05	<0,4
RDM08	Rec Molí, Edar	-	-	-
RDM09	Salins, Masnou	<0,05	<0,05	<0,4
RDM10	Salins, Camping	<0,05	<0,05	<0,4
RDM11	Entrada Palau (2)	<0,05	<0,05	<0,4
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<0,05	<0,05	<0,4
RDS02	Pont del Mig	<0,05	<0,05	<0,4
RDS03	Tercer pont	<0,05	<0,05	<0,4
RSM01	Passera riera interior	<0,05	<0,05	<0,4
RSM02	Passera riereta Mar	<0,05	<0,05	<0,4
RSM03	Rogera	<0,05	<0,05	<0,4
RSM04	Bassa connectada	<0,05	<0,05	<0,4
RSM05	Estany Túries interior	< 0,05	<0,05	<0,4
RSM06	Comporta Almatà	< 0,05	<0,05	<0,4
RSS01	Rec Corredor	<0,05	<0,05	<0,4
RSS02	Rec Muntanyeta	<0,05	<0,05	<0,4
RSS03	Riereta	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	<0,05	<0,05	<0,4
RSS05	Estany d'en Turies	<0,05	<0,05	<0,4
SPM01	Riu Muga	<0,05	<0,05	<0,4
SPM02	Riu Fluvià	<0,05	<0,05	<0,4
SPM03	Rec Sirvent	<0,05	<0,05	<0,4

En negreta, els valors màxims

Taula 3.3 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (desembre del 1996).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Palau Nord	79	< 1,0	53,2	< 1,7	< 1,2
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	-	-	-	-	-
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2
RDM04	Rec Tort	< 1,5	< 1,0	< 2,7	6,8	11
RDM05	Riera de Pedret	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2
RDM06	Madral Major	< 1,5	< 1,0	< 2,7	3,6	8,8
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 1,5	< 1,0	< 2,7	3,4	14,4
RDM08	Rec Molí, Edar	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	16
RDM09	Salins, Masnou	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	25,4
RDM10	Salins, Camping	< 1,5	< 1,0	< 2,7	7,4	19
RDM11	Entrada Palau Sud	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	16
RDM12		-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	24,8
RDS02	Pont del Mig	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	30,4
RDS03	Tercer pont	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	25,2
RSM01	Passera riera interior	< 1,5	< 1,0	< 2,7	5	6,8
RSM02	Passera riereta Mar	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	5,6
RSM03	Rogera	< 1,5	< 1,0	< 2,7	4,8	14,8
RSM04	Bassa connectada	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2
RSM05	Estany Túries interior	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2
RSM06	Comporta Almatà	5	< 1,0	< 2,7	5	< 1,2
RSS01	Rec Corredor	< 1,5	< 1,0	< 2,7	5,6	5,6
RSS02	Rec Muntanyeta	< 1,5	< 1,0	< 2,7	5	17,8
RSS03	Riereta	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2
RSS04	Bassa Tamariu	3,4	< 1,0	< 2,7	5,5	25
RSS05	Estany d'en Túries	< 1,5	< 1,0	< 2,7	9,4	< 1,2
SPM01	Riu Muga	< 1,5	< 1,0	< 2,7	9,4	12,6
SPM02	Riu Fluvià	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	18,2
SPM03	Rec Sirvent	< 1,5	< 1,0	< 2,7	8,4	16,4

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.4 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (març del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Palau Nord	< 1,6	< 0,8	< 0,5	Ident.	< 4
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	-	-	-	-	-
RDM03	Rec entrada Vilaüt	8,2	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM04	Rec Tort	4	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM05	Riera de Pedret	6,6	< 0,8	2,4	< 40	< 4
RDM06	Madral Major	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM08	Rec Molí, Edar	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM09	Salins, Masnou	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM10	Salins, Camping	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM11	Entrada Palau Sud	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDM12		-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDS02	Pont del Mig	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RDS03	Tercer pont	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSM01	Passera riera interior	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSM02	Passera riereta Mar	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSM03	Rogera	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSM04	Bassa connectada	< 1,6	< 0,8	< 0,5	Ident.	< 4
RSM05	Estany Túries interior	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSM06	Comporta Almatà	< 1,6	< 0,8	< 0,5	Ident.	< 4
RSS01	Rec Corredor	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSS02	Rec Muntanyeta	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSS03	Riereta	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSS04	Bassa Tamariu	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
RSS05	Estany d'en Túries	< 1,6	< 0,8	< 0,5	Ident.	< 4
SPM01	Riu Muga	4,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
SPM02	Riu Fluvià	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4
SPM03	Rec Sirvent	< 1,6	< 0,8	< 0,5	< 40	< 4

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l

En negreta, els valors màxims

Taula 3.4 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (març del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina mg/l	Simazina mg/l	Malatió mg/l
RDM01	Entrada Palau (1)	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	-	-	-
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM04	Rec Tort	< 0,04	0,17	< 0,32
RDM05	Riera de Pedret	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM06	Madral Major	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM08	Rec Molí, Edar	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM09	Salins, Masnou	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM10	Salins, Camping	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM11	Entrada Palau (2)	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDS02	Pont del Mig	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RDS03	Tercer pont	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM01	Passera riera interior	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM02	Passera riereta Mar	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM03	Rogera	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM04	Bassa connectada	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM05	Estany Túries interior	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSM06	Comporta Almatà	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSS01	Rec Corredor	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSS02	Rec Muntanyeta	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSS03	Riereta	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSS04	Bassa Tamariu	< 0,04	< 0,04	< 0,32
RSS05	Estany d'en Túries	< 0,04	< 0,04	< 0,32
SPM01	Riu Muga	< 0,04	< 0,04	< 0,32
SPM02	Riu Fluvià	< 0,04	< 0,04	< 0,32
SPM03	Rec Sirvent	< 0,04	< 0,04	< 0,32

En negreta, els valors màxims

Taula 3.4 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (març del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,3	5,2	8,9	8,9	8,3
RDM03	Rec entrada Vilaüt	10,3	<2,6	11,3	5,3	14
RDM04	Rec Tort	10	<2,6	<2,9	31,6	<3,6
RDM05	Riera de Pedret	<2,3	<2,6	<2,9	11,6	<3,6
RDM06	Madral Major	<2,3	<2,6	<2,9	10,4	<3,6
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,3	<2,6	<2,9	15,5	<3,6
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,3	<2,6	<2,9	17,2	25,2
RDM09	Salins, Masnou	<2,3	<2,6	<2,9	15,1	<3,6
RDM10	Salins, Camping	<2,3	<2,6	<2,9	25,2	<3,6
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,3	<2,6	<2,9	10,5	13,4
RDS02	Pont del Mig	<2,3	<2,6	<2,9	<2,2	8,2
RDS03	Tercer pont	<2,3	<2,6	<2,9	6,5	4,7
RSM01	Passera riera interior	<2,3	<2,6	<2,9	4,5	<3,6
RSM02	Passera riereta Mar	<2,3	<2,6	<2,9	<2,2	<3,6
RSM03	Rogera	<2,3	<2,6	<2,9	7,4	<3,6
RSM04	Bassa connectada	<2,3	<2,6	<2,9	17,4	<3,6
RSM05	Estany Túries interior	<2,3	<2,6	<2,9	12,7	<3,6
RSM06	Comporta Almatà	<2,3	<2,6	<2,9	7,1	<3,6
RSS01	Rec Corredor	<2,3	<2,6	<2,9	11,7	<3,6
RSS02	Rec Muntanyeta	7,5	<2,6	<2,9	13,6	<3,6
RSS03	Riereta	<2,3	<2,6	<2,9	7,4	<3,6
RSS04	Bassa Tamariu	<2,3	<2,6	<2,9	12,2	5,4
RSS05	Estany d'en Túries	<2,3	<2,6	<2,9	18,1	<3,6
SPM01	Riu Muga	<2,3	<2,6	<2,9	26,9	9,9
SPM02	Riu Fluvià	<2,3	<2,6	<2,9	<2,2	<3,6
SPM03	Rec Sirvent	<2,3	<2,6	<2,9	17,7	<3,6
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<2,3	<2,6	<2,9	30,7	<3,6

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.5 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (abril del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<2,4	5,2	<2,7	<40	<4
RDM04	Rec Tort	12,8	<2,9	<2,7	<40	<4
RDM05	Riera de Pedret	<2,4	<2,9	<2,7	<40	16,6
RDM06	Madral Major	<2,4	<2,9	<2,7	<40	4,9
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,4	<2,9	<2,7	<40	8,7
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,4	<2,9	<2,7	<40	6,7
RDM09	Salins, Masnou	<2,4	<2,9	<2,7	<40	4,2
RDM10	Salins, Camping	4,9	<2,9	<2,7	Ident.	<4
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RDS02	Pont del Mig	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RDS03	Tercer pont	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RSM01	Passera riera interior	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
RSM02	Passera riereta Mar	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RSM03	Rogera	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RSM04	Bassa connectada	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RSM05	Estany Túries interior	<2,4	<2,9	<2,7	<40	10,4
RSM06	Comporta Almatà	<2,4	<2,9	<2,7	<40	3,9
RSS01	Rec Corredor	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
RSS02	Rec Muntanyeta	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
RSS03	Riereta	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
RSS04	Bassa Tamariu	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
RSS05	Estany d'en Túries	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
SPM01	Riu Muga	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
SPM02	Riu Fluvià	<2,4	<2,9	<2,7	Ident.	<4
SPM03	Rec Sirvent	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<2,4	<2,9	<2,7	<40	<4

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.5 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (abril del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina ng/l	Simazina ng/l	Malatió ng/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	0,07	0,06	<0,32
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<0,04	<0,04	<0,32
RDM04	Rec Tort	0,09	<0,04	<0,32
RDM05	Riera de Pedret	<0,04	<0,04	<0,32
RDM06	Madral Major	<0,04	<0,04	<0,32
RDM07	Rec Molí, Castelló	<0,04	<0,04	<0,32
RDM08	Rec Molí, Edar	<0,04	<0,04	<0,32
RDM09	Salins, Masnou	<0,04	<0,04	<0,32
RDM10	Salins, Camping	<0,04	<0,04	<0,32
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<0,04	<0,04	<0,32
RDS02	Pont del Mig	<0,04	<0,04	<0,32
RDS03	Tercer pont	<0,04	<0,04	<0,32
RSM01	Passera riera interior	<0,04	<0,04	<0,32
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-
RSM03	Rogera	<0,04	<0,04	<0,32
RSM04	Bassa connectada	<0,04	<0,04	<0,32
RSM05	Estany Túries interior	<0,04	<0,04	<0,32
RSM06	Comporta Almatà	<0,04	<0,04	<0,32
RSS01	Rec Corredor	<0,04	<0,04	<0,32
RSS02	Rec Muntanyeta	<0,04	<0,04	<0,32
RSS03	Riereta	<0,04	<0,04	<0,32
RSS04	Bassa Tamariu	<0,04	<0,04	<0,32
RSS05	Estany d'en Túries	<0,04	<0,04	<0,32
SPM01	Riu Muga	<0,04	<0,04	<0,32
SPM02	Riu Fluvià	<0,04	<0,04	<0,32
SPM03	Rec Sirvent	<0,04	<0,04	<0,32
SPM04	Riu Muga, EDAR	<0,04	<0,04	<0,32

En negreta, els valors màxims

Taula 3.5 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (abril del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	< 2,5
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	< 2,5
RDM04	Rec Tort	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	5,4
RDM05	Riera de Pedret	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	< 2,5
RDM06	Madral Major	< 5,6	< 1,8	< 3,6	9,4	10,3
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 5,6	< 1,8	< 3,6	6	5,5
RDM08	Rec Molí, Edar	< 5,6	< 1,8	< 3,6	9,9	14,3
RDM09	Salins, Masnou	< 5,6	< 1,8	< 3,6	13	< 2,5
RDM10	Salins, Camping	< 5,6	< 1,8	< 3,6	16	< 2,5
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 5,6	< 1,8	< 3,6	16,1	7,8
RDS02	Pont del Mig	-	-	-	-	-
RDS03	Tercer pont	< 5,6	< 1,8	< 3,6	5	< 2,5
RSM01	Passera riera interior	< 5,6	< 1,8	< 3,6	18,7	< 2,5
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	< 5,6	< 1,8	< 3,6	17,1	< 2,5
RSM04	Bassa connectada	< 5,6	< 1,8	< 3,6	10,7	< 2,5
RSM05	Estany Túries interior	< 5,6	< 1,8	< 3,6	14,9	< 2,5
RSM06	Comporta Almatà	< 5,6	< 1,8	< 3,6	5,7	< 2,5
RSS01	Rec Corredor	< 5,6	< 1,8	< 3,6	8,8	< 2,5
RSS02	Rec Muntanyeta	< 5,6	< 1,8	< 3,6	24,4	< 2,5
RSS03	Riereta	< 5,6	< 1,8	< 3,6	16,4	< 2,5
RSS04	Bassa Tamariu	< 5,6	< 1,8	< 3,6	10,1	< 2,5
RSS05	Estany d'en Túries	< 5,6	< 1,8	< 3,6	21,4	< 2,5
SPM01	Riu Muga	< 5,6	< 1,8	< 3,6	31,1	< 2,5
SPM02	Riu Fluvià	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	< 2,5
SPM03	Rec Sirvent	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	73,9
SPM04	Riu Muga, després EDAR	< 5,6	< 1,8	< 3,6	< 3,1	9,5

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.6 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (maig del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	5,7	< 3,4	< 3,8	< 40	< 5
RDM03	Rec entrada Vilaüt	8,5	< 3,4	< 3,8	< 40	4,7
RDM04	Rec Tort	< 3,6	< 3,4	< 3,8	Ident.	5,8
RDM05	Riera de Pedret	< 3,6	< 3,4	< 3,8	Ident.	13,1
RDM06	Madral Major	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	10
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	5,9
RDM08	Rec Molí, Edar	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	14,7
RDM09	Salins, Masnou	5,4	< 3,4	< 3,8	Ident.	10,4
RDM10	Salins, Camping	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	< 5
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	59,3
RDS02	Pont del Mig	-	-	-	-	-
RDS03	Tercer pont	< 3,6	< 3,4	< 3,8	Ident.	10,2
RSM01	Passera riera interior	9,4	< 3,4	< 3,8	< 40	4,3
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	7,6
RSM04	Bassa connectada	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	9,5
RSM05	Estany Túries interior	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	< 5
RSM06	Comporta Almatà	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	51,7
RSS01	Rec Corredor	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	< 5
RSS02	Rec Muntanyeta	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	25,1
RSS03	Riereta	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	27,1
RSS04	Bassa Tamariu	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	24,1
RSS05	Estany d'en Túries	5,7	< 3,4	< 3,8	< 40	6,1
SPM01	Riu Muga	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	3,4
SPM02	Riu Fluvià	< 3,6	< 3,4	< 3,8	Ident.	3,7
SPM03	Rec Sirvent	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	3,3
Punt Nou	Riu Muga, després EDAR	< 3,6	< 3,4	< 3,8	< 40	< 5

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l

En negreta, els valors màxims

Taula 3.6 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (maig del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina µg/l	Simazina µg/l	Malatión µg/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	0,08	< 0,08	< 0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	0,05	< 0,08	< 0,4
RDM04	Rec Tort	< 0,05	0,10	< 0,4
RDM05	Riera de Pedret	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RDM06	Madral Major	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RDM07	Rec Molí, Castelló	0,09	< 0,08	< 0,4
RDM08	Rec Molí, Edar	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RDM09	Salins, Masnou	0,11	< 0,08	< 0,4
RDM10	Salins, Camping	0,12	< 0,08	< 0,4
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	0,15	< 0,08	< 0,4
RDS02	Pont del Mig	0,06	< 0,08	< 0,4
RDS03	Tercer pont	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSM01	Passera riera interior	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-
RSM03	Rogera	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSM04	Bassa connectada	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSM05	Estany Túrries interior	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSM06	Comporta Almatà	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSS01	Rec Corredor	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSS02	Rec Muntanyeta	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSS03	Riereta	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSS04	Bassa Tamariu	< 0,05	< 0,08	< 0,4
RSS05	Estany d'en Túrries	< 0,05	< 0,08	< 0,4
SPM01	Riu Muga	1,28	< 0,08	< 0,4
SPM02	Riu Fluvià	< 0,05	< 0,08	< 0,4
SPM03	Rec Sirvent	0,42	< 0,08	< 0,4
SPM04	Riu Muga, EDAR	0,37	< 0,08	< 0,4

En negreta, els valors màxims

Taula 3.6 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (maig del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	23,6
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-	-	-
RDM04	Rec Tort	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	6,3
RDM05	Riera de Pedret	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RDM06	Madral Major	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RDM07	Rec Molí, Castelló	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RDM08	Rec Molí, Edar	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	8
RDM09	Salins, Masnou	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	63,9
RDM10	Salins, Camping	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	15,4
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	11,3
RDS02	Pont del Mig	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	4,5
RDS03	Tercer pont	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RSM01	Passera riera interior	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	10,9
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RSM04	Bassa connectada	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RSM05	Estany Túrries interior	-	-	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<1,3
RSS01	Rec Corredor	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	5,5
RSS02	Rec Muntanyeta	6,4	<1,2	<2,4	<2,3	56,9
RSS03	Riereta	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	10
RSS04	Bassa Tamariu	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	12,6
RSS05	Estany d'en Túrries	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<2,3
SPM01	Riu Muga	24,9	<1,2	<2,4	<2,3	8,1
SPM02	Riu Fluvià	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	11,2
SPM03	Rec Sirvent	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	25,1
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<6,5	<1,2	<2,4	<2,3	<2,3

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.7 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (juny del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	<5
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-	-	-
RDM04	Rec Tort	<2,6	<3,5	<2,6	<40	26
RDM05	Riera de Pedret	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RDM06	Madral Major	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	<5
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,6	<3,5	<2,6	<40	46,7
RDM09	Salins, Masnou	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RDM10	Salins, Camping	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	<5
RDS02	Pont del Mig	4,5	<3,5	<2,6	<40	9,1
RDS03	Tercer pont	5,6	<3,5	<2,6	<40	21,4
RSM01	Passera riera interior	<2,6	<3,5	<2,6	<40	12
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RSM04	Bassa connectada	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	<5
RSS01	Rec Corredor	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	8,7
RSS02	Rec Muntanyeta	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	6,1
RSS03	Riereta	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	18,2
RSS04	Bassa Tamariu	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	6,7
RSS05	Estany d'en Túries	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	8,4
SPM01	Riu Muga	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	8,7
SPM02	Riu Fluvià	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	<5
SPM03	Rec Sirvent	<2,6	<3,5	<2,6	Ident.	25,4
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<2,6	<3,5	<2,6	<40	<5

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l

En negreta, els valors màxims

Taula 3.7 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (juny del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina µg/l	Simazina µg/l	Malatió µg/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<0,05	<0,05	<0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-
RDM04	Rec Tort	<0,05	<0,05	<0,4
RDM05	Riera de Pedret	0,13	<0,05	<0,4
RDM06	Madral Major	<0,05	<0,05	<0,4
RDM07	Rec Molí, Castelló	<0,05	<0,05	<0,4
RDM08	Rec Molí, Edar	<0,05	<0,05	<0,4
RDM09	Salins, Masnou	<0,05	<0,05	<0,4
RDM10	Salins, Camping	<0,05	<0,05	<0,4
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<0,05	<0,05	<0,4
RDS02	Pont del Mig	<0,05	<0,05	<0,4
RDS03	Tercer pont	<0,05	<0,05	<0,4
RSM01	Passera riera interior	<0,05	<0,05	<0,4
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-
RSM03	Rogera	<0,05	<0,05	<0,4
RSM04	Bassa connectada	<0,05	<0,05	<0,4
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	<0,05	<0,05	<0,4
RSS01	Rec Corredor	0,13	<0,05	<0,4
RSS02	Rec Muntanyeta	<0,05	<0,05	<0,4
RSS03	Riereta	<0,05	<0,05	<0,4
RSS04	Bassa Tamariu	<0,05	<0,05	<0,4
RSS05	Estany d'en Túries	<0,05	<0,05	<0,4
SPM01	Riu Muga	<0,05	<0,05	<0,4
SPM02	Riu Fluvià	<0,05	<0,05	<0,4
SPM03	Rec Sirvent	<0,05	<0,05	<0,4
SPM04	Riu Muga, EDAR	<0,05	<0,05	<0,4

En negreta, els valors màxims

Taula 3.7 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (juny del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<1,5	18,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-	-	-
RDM04	Rec Tort	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDM05	Riera de Pedret	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDM06	Madral Major	<1,5	<0,6	<3,9	5,7	<3,3
RDM07	Rec Molí, Castelló	<1,5	<0,6	<3,9	6,2	<3,3
RDM08	Rec Molí, Edar	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDM09	Salins, Masnou	<1,5	8,7	<3,9	10,7	<3,3
RDM10	Salins, Camping	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RDS02	Pont del Mig	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	10,9
RDS03	Tercer pont	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSM01	Passera riera interior	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSM04	Bassa connectada	8,5	4,9	6,3	5,6	48,8
RSM05	Estany Túries interior	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSM06	Comporta Almatà	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	15,1
RSS01	Rec Corredor	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSS02	Rec Muntanyeta	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSS03	Riereta	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSS04	Bassa Tamariu	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
RSS05	Estany d'en Túries	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3
SPM01	Riu Muga	<1,5	5	<3,9	17,4	<3,3
SPM02	Riu Fluvià	<1,5	<0,6	<3,9	6,7	<3,3
SPM03	Rec Sirvent	<1,5	<0,6	<3,9	14,6	<3,3
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<1,5	<0,6	<3,9	<1,8	<3,3

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	18,4	<0,9	<0,5	<40	<5
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-	-	-
RDM04	Rec Tort	8,3	<0,9	<0,5	<40	12,7
RDM05	Riera de Pedret	<3,6	<,09	<0,5	<40	4,7
RDM06	Madral Major	16,2	<0,9	<0,5	Ident.	<5
RDM07	Rec Molí, Castelló	<3,6	<0,9	<0,5	<40	5,7
RDM08	Rec Molí, Edar	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RDM09	Salins, Masnou	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RDM10	Salins, Camping	<3,6	17	<0,5	<40	10,3
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	5,9	<0,9	<0,5	<40	<5
RDS02	Pont del Mig	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RDS03	Tercer pont	<3,6	<0,9	<0,5	<40	8,5
RSM01	Passera riera interior	<3,6	<0,9	<0,5	<40	9,9
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	4,8	<0,9	<0,5	<40	<5
RSM04	Bassa connectada	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RSM05	Estany Túries interior	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RSM06	Comporta Almatà	<3,6	<0,9	<0,5	Ident.	<5
RSS01	Rec Corredor	<3,6	<0,9	<0,5	Ident.	<5
RSS02	Rec Muntanyeta	6,8	12,7	<0,5	<40	68,9
RSS03	Riereta	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
RSS04	Bassa Tamariu	<3,6	<0,9	<0,5	<40	50,6
RSS05	Estany d'en Túries	<3,6	<0,9	<0,5	<40	8,9
SPM01	Riu Muga	<3,6	<0,9	<0,5	<40	20,4
SPM02	Riu Fluvià	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5
SPM03	Rec Sirvent	6,1	<0,9	<0,5	<40	<5
SPM04	Riu Muga, després EDAR	<3,6	<0,9	<0,5	<40	<5

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l

En negreta, els valors màxims

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina mg/l	Simazina mg/l	Malatíó mg/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<0,10	<0,08	<0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	-	-	-
RDM04	Rec Tort	<0,10	<0,08	<0,4
RDM05	Riera de Pedret	0,13	<0,08	<0,4
RDM06	Madral Major	<0,10	<0,08	<0,4
RDM07	Rec Molí, Castelló	<0,10	<0,08	<0,4
RDM08	Rec Molí, Edar	<0,10	<0,08	<0,4
RDM09	Salins, Masnou	<0,10	<0,08	<0,4
RDM10	Salins, Camping	<0,10	<0,08	<0,4
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<0,10	<0,08	<0,4
RDS02	Pont del Mig	<0,10	<0,08	<0,4
RDS03	Tercer pont	<0,10	<0,08	<0,4
RSM01	Passera riera interior	<0,10	<0,08	<0,4
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-
RSM03	Rogera	<0,10	<0,08	<0,4
RSM04	Bassa connectada	<0,10	<0,08	<0,4
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	0,14	<0,08	<0,4
RSS01	Rec Corredor	0,13	<0,08	<0,4
RSS02	Rec Muntanyeta	<0,10	<0,08	<0,4
RSS03	Riereta	<0,10	<0,08	<0,4
RSS04	Bassa Tamariu	<0,10	<0,08	<0,4
RSS05	Estany d'en Túries	<0,10	<0,08	<0,4
SPM01	Riu Muga	<0,10	<0,08	<0,4
SPM02	Riu Fluvià	<0,10	<0,08	<0,4
SPM03	Rec Sirvent	<0,10	<0,08	<0,4
SPM04	Riu Muga, EDAR	<0,10	<0,08	<0,4

En negreta, els valors màxims

Taula 3.8 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (juliol del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid Heptaclor
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	<2,3	<1,4	12	<3,7	86,2
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDM04	Rec Tort	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	5,8
RDM05	Riera de Pedret	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDM06	Madral Major	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDM07	Rec Molí, Castelló	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDM08	Rec Molí, Edar	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDM09	Salins, Masnou	<2,3	<1,4	<1,7	8,1	<2,6
RDM10	Salins, Camping	<2,3	<1,4	<1,7	9,7	<2,6
RDM11	Entrada Estany Palau (2)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<2,3	<1,4	<1,7	5,6	<2,6
RDS02	Pont del Mig	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RDS03	Tercer pont	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RSM01	Passera riera interior	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	7,1
RSM04	Bassa connectada	-	-	-	-	-
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RSS01	Rec Corredor	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
RSS02	Rec Muntanyeta	-	-	-	-	-
RSS03	Riereta	-	-	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	-	-	-	-	-
RSS05	Estany d'en Túries	-	-	-	-	-
SPM01	Riu Muga	<2,3	<1,4	<1,7	11,1	<2,6
SPM02	Riu Fluvià	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6
SPM03	Rec Sirvent	<2,3	<1,4	<1,7	<3,7	<2,6

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.9 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (agost del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Aroclor 1260	Permetrina
RDM01	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	9,8	<1,7	<2,5	Ident.	<5
RDM03	Rec entrada Vilaüt	<3,1	<1,7	<2,5	<40	25
RDM04	Rec Tort	<3,1	<1,7	10,2	Ident.	<5
RDM05	Riera de Pedret	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	10,17
RDM06	Madral Major	<3,1	<1,7	<2,5	<40	21,7
RDM07	Rec Molí, Castelló	<3,1	<1,7	<2,5	<40	<5
RDM08	Rec Molí, Edar	5,7	<1,7	43,6	<40	<5
RDM09	Salins, Masnou	<3,1	<1,7	<2,5	<40	49,8
RDM10	Salins, Camping	<3,1	<1,7	<2,5	<40	<5
RDM11	Entrada Estany Palau (1)	-	-	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	<5
RDS02	Pont del Mig	5,2	<1,7	<2,5	Ident.	57,5
RDS03	Tercer pont	<3,1	<1,7	<2,5	<40	<5
RSM01	Passera riera interior	<3,1	<1,7	<2,5	<40	<5
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-	-	-
RSM03	Rogera	<3,1	<1,7	<2,5	<40	<5
RSM04	Bassa connectada	-	-	-	-	-
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	11
RSS01	Rec Corredor	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	5,7
RSS02	Rec Muntanyeta	-	-	-	-	-
RSS03	Riereta	-	-	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	-	-	-	-	-
RSS05	Estany d'en Túries	-	-	-	-	-
SPM01	Riu Muga	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	<5
SPM02	Riu Fluvià	4,7	<1,7	<2,5	Ident.	<5
SPM03	Rec Sirvent	<3,1	<1,7	<2,5	Ident.	<5

Ident.=Identificats

Tots els valors estan donats en ng/l
En negreta, els valors màxims

Taula 3.9 Resultats de la determinació de pesticides en aigües superficials (agost del 1997).

Determinació de microcontaminants orgànics

MOSTRES		Atrazina mg/l	Simazina mg/l	Malatió mg/l
RDM01	Entrada Palau (1)	-	-	-
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM04	Rec Tort	< 0,10	0,11	< 0,4
RDM05	Riera de Pedret	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM06	Madral Major	< 0,10	0,12	< 0,4
RDM07	Rec Molí, Castelló	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM08	Rec Molí, Edar	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM09	Salins, Masnou	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM10	Salins, Camping	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDM11	Entrada Palau (2)	-	-	-
RDM12	Canals de regadiu	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDS02	Pont del Mig	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RDS03	Tercer pont	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RSM01	Passera riera interior	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RSM02	Passera riereta Mar	-	-	-
RSM03	Rogera	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RSM04	Bassa connectada	-	-	-
RSM05	Estany Túries interior	-	-	-
RSM06	Comporta Almatà	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RSS01	Rec Corredor	< 0,10	< 0,08	< 0,4
RSS02	Rec Muntanyeta	-	-	-
RSS03	Riereta	-	-	-
RSS04	Bassa Tamariu	-	-	-
RSS05	Estany d'en Túries	-	-	-
SPM01	Riu Muga	< 0,10	< 0,08	< 0,4
SPM02	Riu Fluvià	< 0,10	< 0,08	< 0,4
SPM03	Rec Sirvent	< 0,10	< 0,08	< 0,4

En negreta, els valors màxims

Lindà

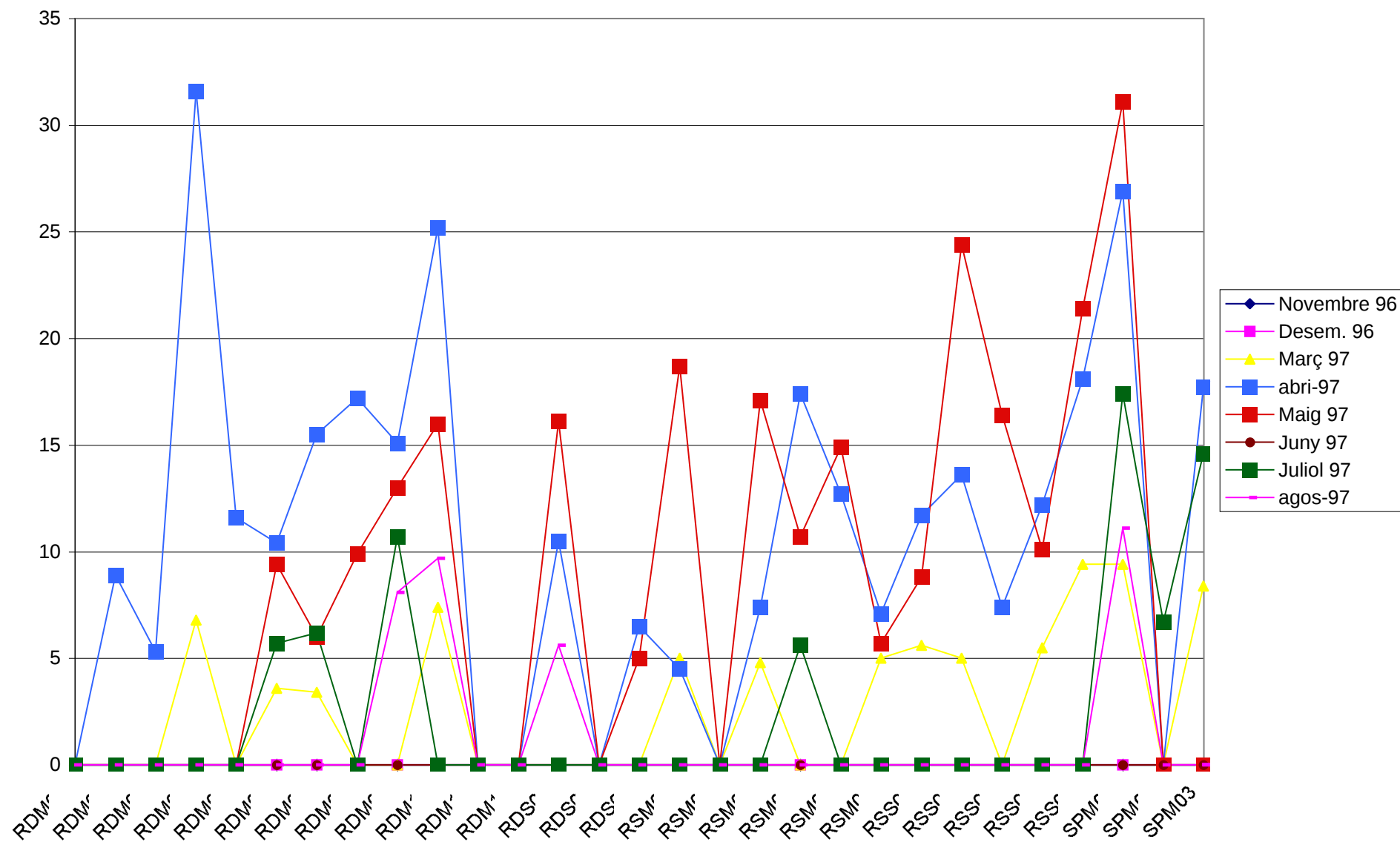


fig.3.3 Variació temporal de la concentració de Lindà (ng/l) en aigües superficials.

Epòxid d'Heptaclor

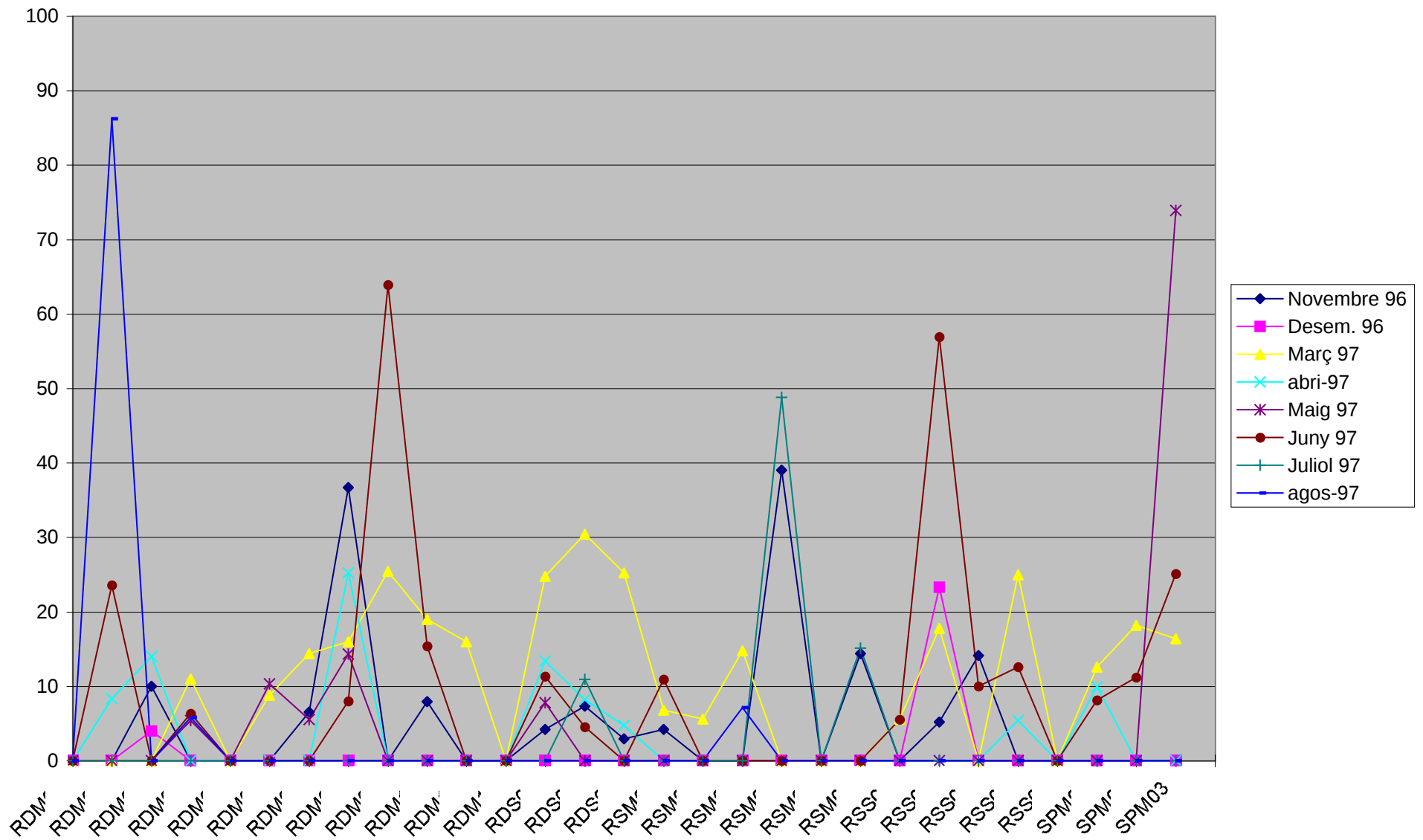


Fig. 3.4. Variació temporal de la concentració d'epòxid d'heptaclor (ng/l) en aigües superficials.

Permetrina

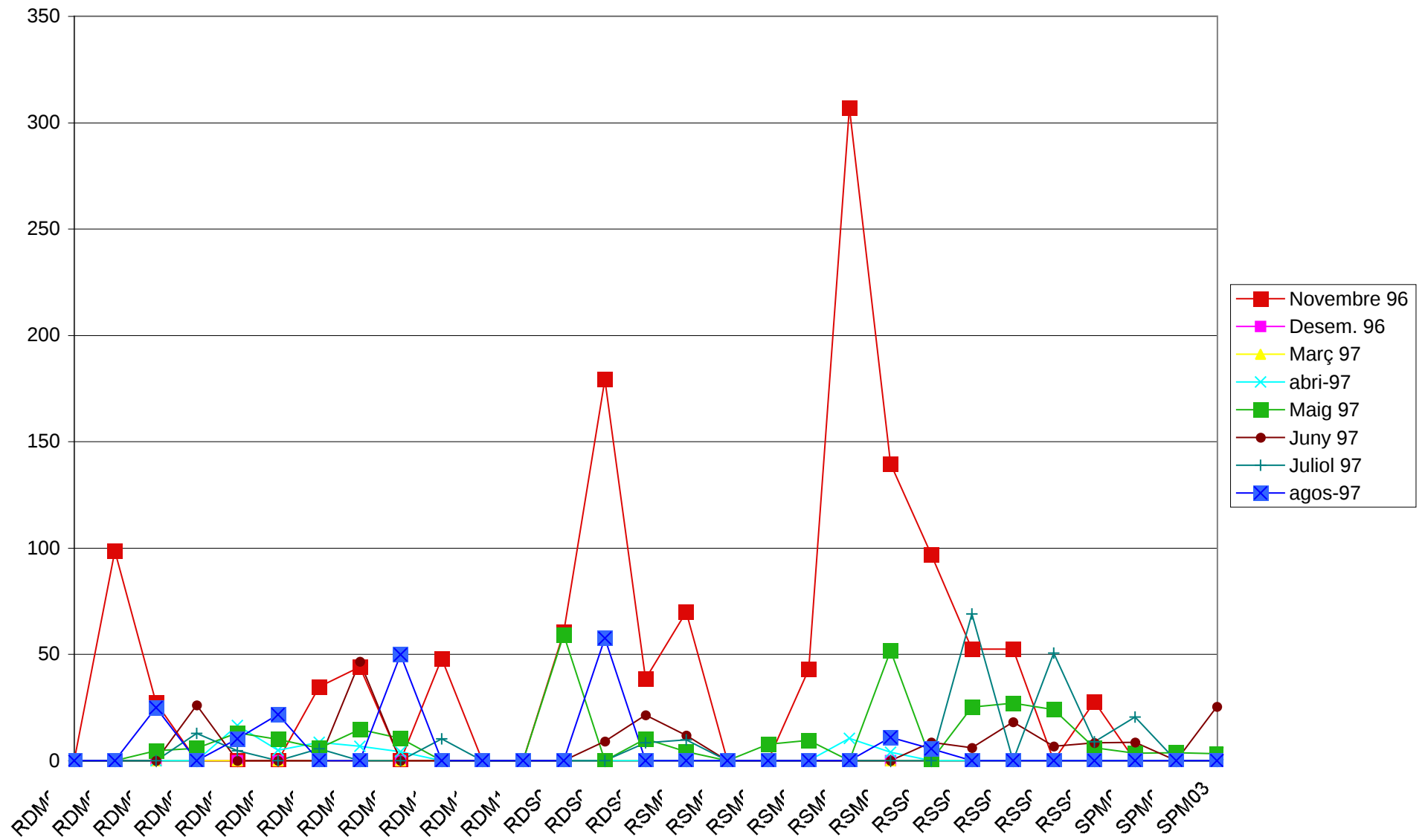


Fig.3.5. Variació temporal de la concentració de Permetrina (ng/l) en aigües superficials.

Atrazina

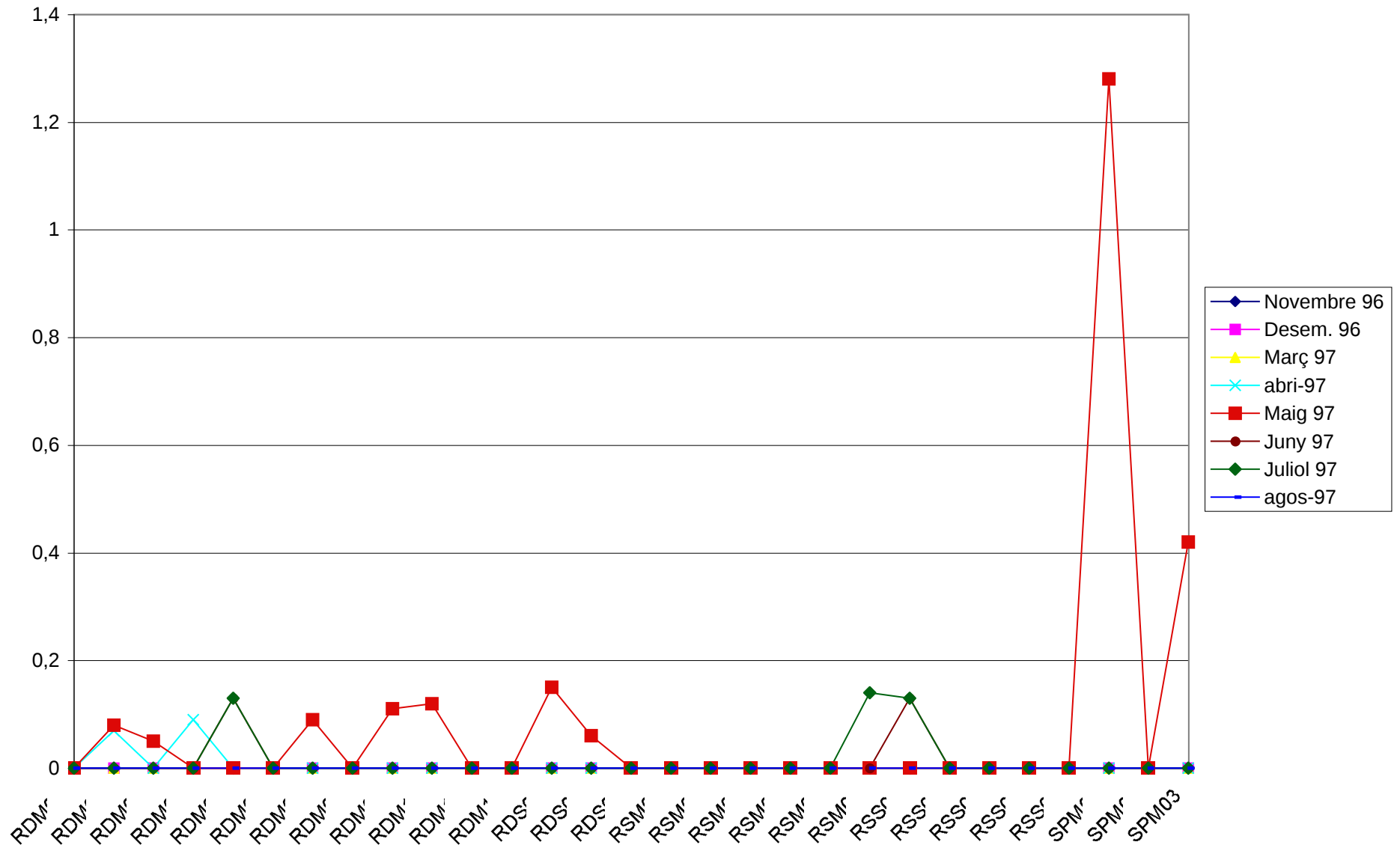
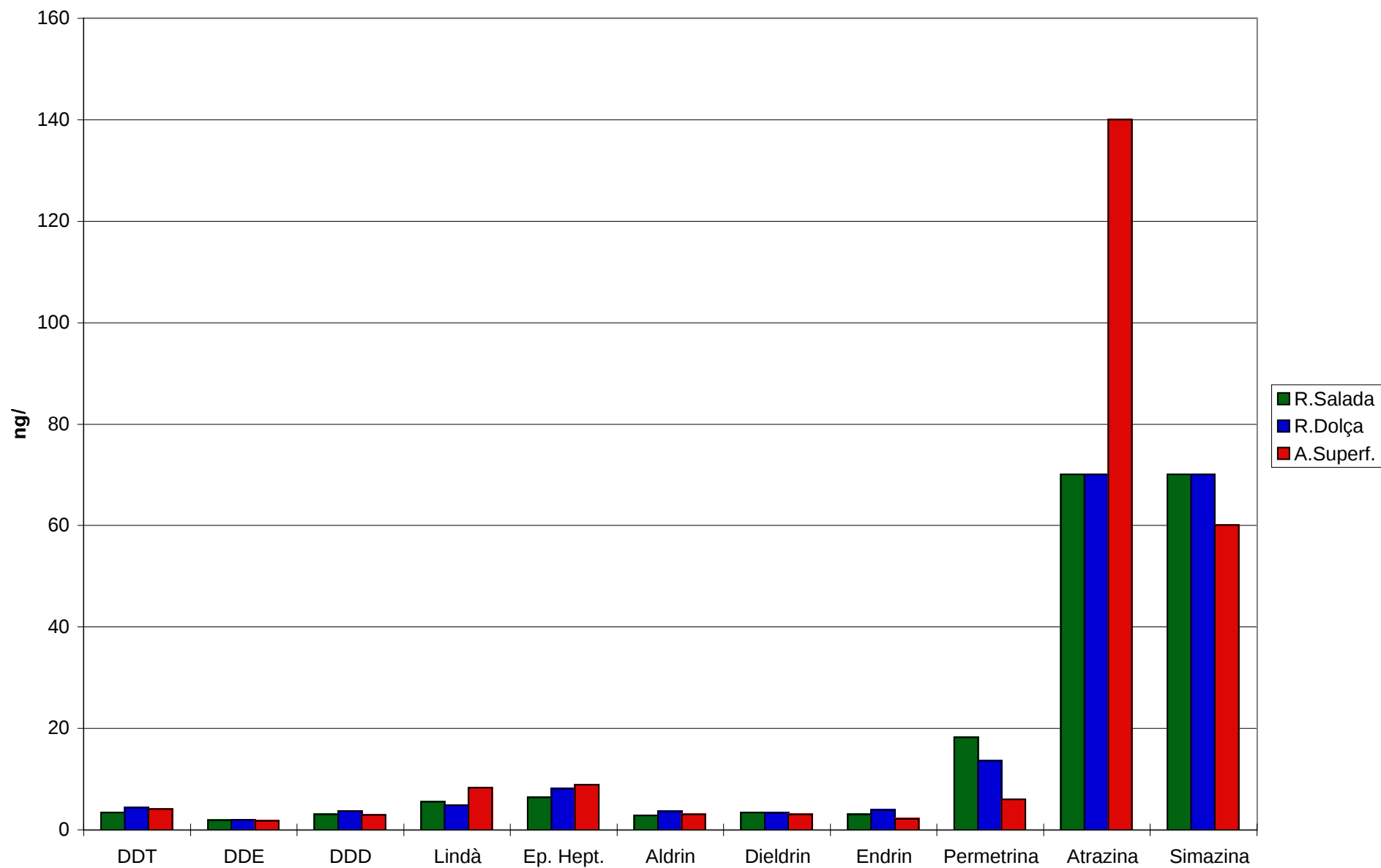


Fig.3.6. Variació temporal de la concentració d'Atrazina (mg/l) en aigües auperficials.



Taula 3.7 Concentracions mitjanes dels microcontaminants orgànics analitzats en les aigües del PNAE.

Les variacions temporals de la concentració d'alguns pesticides es poden observar en les Fig. 3.3 (Lindà), Fig. 3.4 (Epòxid d'heptaclor), Fig. 3.5 (Permetrina) i Fig. 3.6 (Atrazina). En la Fig. 3.8 es poden comparar les concentracions d'alguns microcontaminants orgànics a l'entrada i sortida de la depuradora de Palau-Saverdera (Fig. 3.8 a) i de la depuradora d'Empuriabrava (Fig. 3.8 b). En el cas de la potabilitzadora d'Empuriabrava, es poden comparar els valors en els mesos de febrer i juliol del 1997 (Fig. 3.9).

En la Fig. 3.10 es representen els nivells de pesticides en les mostres de sediments analitzades i en la Fig. 3.11, els valors corresponents a les anàlisis en teixit de peix.

En el cas de les aigües subterrànies mostrejades en el mes de febrer del 1997, els nivells de microcontaminants orgànics es donen en la Fig. 3.12.

3.4 Discussió.

En cap de les mostres analitzades s'han pogut determinar els pesticides organofosforats, malatió, metil-paratió i temefos. Segons la bibliografia, totes aquestes substàncies es perden en un 100 % al cap de 14 dies de la seva aplicació encara que es guardin les mostres a 4°C i en absència d'activitat biològica. La degradació es produeix per reaccions d'hidròlisi amb l'aigua a pHs entre 6,1 i 7,4. El temps de vida mitjana del malatió és d'una setmana en aigua de riu incrementant-se la seva degradabilitat amb la salinitat. El metil-paratió, en canvi, es degrada més ràpidament en aigües dolces que salades. El seu temps de vida mitjana és de 8 dies a l'estiu degut a que es degrada fotolíticament. El més inestable de tots els compostos organofosforats és el temefos, un pesticida moderadament tòxic, amb un temps de vida mitjana de 4 hores. Cap d'aquestes substàncies ha pogut ser detectada en les mostres analitzades, malgrat que els compostos s'extreien, com a màxim, una setmana després de la presa de mostra. Per la determinació analítica dels compostos organofosforats es recomana analitzar tan els compostos de partida com els seus metabòlics, en el nostre estudi només s'han analitzat les substàncies de partida atesa la complexitat de l'anàlisi de tots els possibles compostos formats durant el procés de degradació de les mateixes.

Aigües superficials:

A partir de les taules de resultats es pot observar que els nivells de pesticides en les aigües superficials en el PNAE són molt baixos i en molts casos estan per sota del seu límit de detecció, encara que els valors són molt variables en funció del punt de presa de mostra i del mes en que s'ha dut a terme.

Entre els pesticides organoclorats, el lindà i l'epòxid d'heptaclor són els que més sovint s'han pogut determinar en les mostres d'aigua. La variació estacional d'aquestes

substàncies es representa en les Fig. 3.3 i 3.4 i és molt diferent. L'origen agrícola de la contaminació per lindà es confirma amb els valors màxims trobats en els mesos d'abril i maig, període de gran activitat en els conreus. Com es pot observar en el gràfic, en tots els punts tan de la reserva dolça com de la reserva salada, els valors més alts corresponen al període esmentat. La variació temporal de l'epòxid d'heptaclor és molt diferent i depèn molt del punt mostrejat. El valor més alt correspon al punt RDM02 al mes d'agost, altres valors significatius són els dels punts RDM09 i RSS02 (dades del mes de juny) i el del punt SPM02 (riu Fluvià) al mes de maig. En general, no s'observen diferències entre els punts de la reserva dolça i de la reserva salada. La resta de pesticides organoclorats analitzats, presenten valors per sota dels límits de detecció excepte en alguns casos puntuals i mesos concrets. Per exemple, l'endrin en les dades del mes de novembre té un valor de 80 ng/l en el punt RDM08 i presenta valors relativament grans en altres punts (RSM05, RSS03, RSM01, RDM02,...), la resta de mesos no s'ha pogut determinar i en el mes d'agost, es troben valors de 43,6 i 10,2 ng/l en els punts RDM08 i RDM04, respectivament. L'aldrin només s'ha detectat en alguns punts, el valor màxim de concentració ha estat de 18,4 ng/l en la mostra RDM02 en el mes de juliol. Un comportament similar s'ha observat pel dieldrin, el seu valor màxim correspon al punt RDM10 en el mes de juliol.

L'ús del DDT està prohibit en molts països però atesa la seva persistència encara es pot determinar en mostres ambientals a l'igual que els isòmers que l'acompanyen el DDE i el DDD. En aquest sentit, cal remarcar els 24,9 ng/l de DDT determinats en el punt SPM01 (riu Muga) al mes de juny de 1997 i els 79 ng/l en el punt RDM01 del mes de març del mateix any, en aquest punt juntament amb DDD (53,2 ng/l). Les mostres RDM02 i RDM03 del mes d'abril i la mostra RDM02 del mes d'agost també contenen quantitats significatives de DDD. L'altre isomer del DDT, el DDE s'ha determinat en la mostra RDM02 del mes d'abril i en el mateix punt el mes de juliol.

La variació estacional de la permetrina es pot observar en la Fig.3.5, en aquest cas els valors més alts es troben al mes de novembre, amb un valor màxim de 306,9 ng/l, encara que pels mesos de maig, juny i juliol hi han punts que presenten valors relativament grans, al voltant dels 50 ng/l, d'aquest microcontaminant orgànic que s'empra com a insecticida. El producte comercial és una mescla dels isòmers *cis-trans* de la permetrina que donen dos pics en el cromatograma ja que tenen temps de retenció diferents, el que facilita la seva identificació. No obstant, el seu límit de detecció (4 ng/l) és superior al dels compostos organoclorats.

L'atrazina, un dels herbicides més utilitzats en l'agricultura, presenta una variació temporal molt relacionada amb les seves aplicacions i només s'ha pogut determinar en tots els punts de la reserva dolça, en el mes de maig. Els valors més alts corresponen als punts SPM01 (riu Muga) i SPM03 (rec Sirvent) també en el mes de maig. En el riu Muga, el valor de 1,28 µg/l determinat supera amb escreix el valor permès per la legislació comunitària per a aigües potables que és de 0,1 µg/l. Les concentracions d'atrazina en els punts SPM03, RDS01 i RDM10 són també superiors a aquest valor. L'altre compost triazínic, la simazina, que es relativament estable, amb un temps de vida mitjana de 30 dies, només s'ha determinat en el

punt RDM04 (rec Tort), els mesos de desembre del 1996, març, maig i agost del 1997 i en el punt RDM06, en el mes d'agost.

Els bifenils policlorats, dels quals l'Aroclor 1260 és el més representatiu, s'han identificat en moltes de les mostres analitzades, corresponent la majoria d'elles als mesos de desembre, abril, juny i agost. La quantificació dels PCBs no ha estat possible degut a la variabilitat de les àrees més representatives de cada compost. En tot cas, els valors estarien per sobre del límit de detecció estimat de 40 ng/l.

Les concentracions mitjanes dels vuit valors per a cada punt de presa de mostra i per cadascun dels pesticides analitzats es pot veure a la Taula 3.14. A més, en la taula es donen els valors de diferents paràmetres estadístics com la concentració mitjana, la mediana i els valors màxims i mínims per la Reserva Dolça, la Reserva Salada i els corrents d'aigua (rius Muga i Fluvià i rec Sirvent). Segons aquests paràmetres, no es poden observar diferències significatives entre les tres zones excepte per l'atrazina que presenta una concentració mitjana més gran, 0,14 mg/l, en els corrents d'aigua, concretament en el riu Muga, que en les dues reserves (0,07 mg/l). En el cas de la permetrina, els valors més grans es donen en la reserva dolça, 13,6 ng/l, i en la reserva salada, 18,2 ng/l, mentre que en les aigües dels rius, la seva concentració mitjana és de 5,9 ng/l.

Els valors trobats s'han comparat amb altres dades existents a la bibliografia sobre la zona estudiada. Com en el cas dels metalls, l'únic estudi realitzat en el PNAE sobre contaminació amb pesticides ha estat el Projecte Llúdriga. Dins d'aquest estudi es varen analitzar un gran nombre de microcontaminants orgànics, pesticides organoclorats, organofosforats, triazines i d'altres en aigües, sediments i peixos. El nombre de punts mostrejats era de set dins de la zona del PNAE. El lindà va ser l'únic pesticida organoclorat detectat només durant els mesos de maig-juliol del 1994. El mètode analític emprat per l'anàlisi dels compostos organoclorats va ser la cromatografia de gasos amb detector de captura d'electrons confirmant els resultats mitjançant l'acoblament de cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-EM). Els valors màxims trobats són molt semblants als que s'han obtingut en el present treball. També hi han coincidències en les concentracions de triazines, encara que els valors reportats i el nombre de punts que els presenten són superiors als del nostre estudi. Cal esmentar que en el Projecte Llúdriga s'analitzaren totes les triazines (atrazina, simazina i els seus metabòlics) i en el nostre cas només s'han determinat l'atrazina i la simazina. Tant en l'anterior treball com en aquest el punt que presenta els valors més grans és el riu Muga (SPM01). Cap de les altres substàncies havia estat detectada anteriorment.

Els resultats obtinguts s'han comparat amb altres zones d'Espanya, en un estudi publicat a l'any 1997, es van determinar tots els microcontaminants orgànics en les aigües superficials a partir de l'anàlisi de 97 mostres per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses. Les mostres es varen dividir en dues sèries, en la primera es va fer un seguiment de les concentracions dels pesticides en les conques hidrogràfiques per un període de 11 mesos (febrer-desembre del 1993). Les mostres de la segona sèrie es varen recollir en l'època de màxima activitat en l'aplicació dels pesticides (maig i juny del 1995) a Catalunya on es poden comparar els resultats de dues zones, una agrícola (conca del Riu Segre) i un altre

d'activitat industrial (conques dels Rius Llobregat, Tordera i Ter). En la primera sèrie de les 83 mostres analitzades, en 23 es varen determinar pesticides, seguint els més majoritaris, el lindà, l'atrazina, la simazina, el molinat i el diazinon. Les seves concentracions eren aproximadament de 0,01 mg/l (límit de detecció del mètode per aquestes substàncies), excepte pel molinat que variava entre 0,06-0,88 mg/l i pel diazinon, de 0,06-0,53 mg/l. El percentatge més alt de mostres amb pesticides es va trobar en els mesos d'abril (55%), maig (33%), juny (44%) i juliol (33%) que corresponen al període de màxima aplicació dels plaguicides en la primavera i a principis de l'estiu. Els nivells més alts es determinaren en el mes de juny en les conques dels rius Júcar i Segura.

En la segona sèrie es varen analitzar 14 mostres, 6 recollides a l'àrea de la conca del Riu Segre i 8 en l'àrea més industrial de les conques dels rius Llobregat, Tordera i Ter, totes elles contenien pesticides. El 100% de les mostres de la conca del Riu Segre contenien molinat, lindà i diazinon i en un 83% l'atrazina i el Clorpirifos. La simazina era present en un 67% de les mostres a l'igual que alguns pesticides organofosforats com el metil-paratí, i el fenitrotí. Les concentracions dels plaguicides no eren massa elevades i només el lindà excedia en una mostra la Directiva Europea per la qualitat de les aigües superficials (0,1 mg/l). Els compostos determinats són els recomenats pels Departaments d'Agricultura de Catalunya i Espanya pel tractament dels cultius majoritaris en la zona, arbres fruiters, oliveres i cereals. Les mostres recollides en la zona més industrialitzada presentaven una freqüència i unes concentracions inferiors dels pesticides que la zona del riu Segre, el molinat es va determinar en el 100% de les mostres analitzades seguit d'un 63% de diazinon i un 50% de lindà.

La concentració de microcontaminants orgànics en aigües superficials en altres llocs del món pot ser molt diferent de la trobada en les aigües del PNAE. En les grans àrees agrícoles dels Estats Units, com és la zona del riu Mississipí les quantitats de pesticides detectats són altes amb un valor promig de 3 mg/l d'atrazina durant tot l'any. Altres herbicides com la simazina i l'alaclor també s'han trobat en la majoria de les mostres. En la conca mediterrània també s'ha incrementat l'ús de les triazines, en un estudi de l'any 1993, s'havien determinat l'atrazina i la simazina en els rius Ebre, Roïna, Po i en rius de Grècia amb valors que oscil·laven entre 0,003-0,4 mg/l per l'atrazina i 0,006-0,440 mg/l per la simazina, els valors més alts trobats en aquest estudi corresponien a un punt de mostreig situat en un rec del riu Ebre. En el nostre cas, el valor mig més alt trobat en les aigües del PNAE (Fig. 3.7) és de 0,14 mg/l en el cas de les aigües superficials, que és inferior als valors màxims reportats en la conca mediterrània i també al valor màxim de 12 mg/l per l'atrazina del riu Illinois, Illinois (Estats Units) en dades de l'any 1991. Els valors màxims determinats pels herbicides corresponen als mesos de maig i juny coincidint amb el període d'aplicació dels herbicides als conreus, la detecció pot donar-se també en altres mesos en funció de la intensitat i del nombre de pluges enregistrades a l'estiu. En el cas de que aquestes siguin abundants, a mitjans de l'estiu la concentració d'aquestes substàncies pot arribar a disminuir tant que no poden ser determinades en les mostres d'aigua. En les aigües analitzades en aquest treball, s'han pogut determinar els herbicides, en alguns punts, els mesos de maig, juny, juliol i agost. En els punts que varen donar els valors màxims, SPM01, SPM03 i SPM04, en el mes de maig al tractar-se de rius, amb un gran volum

d'aigua en circulació, es produeix una disminució de la concentració d'atrazina en els mesos següents que fa que el seu valor es situï per sota del límit de detecció del mètode analític emprat en la seva determinació. L'atrazina i la simazina es varen determinar en un 90% i un 60 %, respectivament, d'un total de 50 punts on es varen monitoritzar les aigües superficials durant el període 1960-93, als Estats Units. Aquests percentatges no coincideixen amb els del seu ús agrícola, en el mateix període, que eren de l'ordre d'un 15% per l'atrazina i d'un 2% per la simazina. Les diferències detectades ens senyalen altres usos dels herbicides com poden ser les voreres de les carreteres, dels vials ferroviaris, en jardins urbans, etc.

Els pesticides organoclorats també s'han analitzats en diferents indrets del món. El lindà i el DDT i els seus isòmers el DDD i el DDE han estat els més estudiats en mostres ambientals malgrat que la seva utilització està prohibida en molts països. La majoria de treballs sobre aquests pesticides són dels anys 1960 i del 1970 però també s'estan detectant aquestes substàncies en estudis més recents, atesa la seva persistència en el medi. Concretament, en els Estats Units, el lindà s'ha detectat, entre els anys 1960-93, en un 25% dels punts analitzats, el DDT en un 22 % dels llocs, el dieldrin en un 45% dels punts, l'aldrin en un 10 % i l'endrin en un 18 % dels punts. A diferència dels cas dels herbicides, els percentatges de detecció obtinguts es poden correlacionar amb els percentatges d'utilització d'aquests productes en l'agricultura. En el text, ja s'han comentat els valors obtinguts pels pesticides organoclorats en el PNAE en un estudi anterior. La concentració mitjana de lindà determinada en el riu Strimon de Grècia (any 1992) de 4,6 ng/l és molt similar a les trobades en aquest estudi per la reserva dolça i la reserva salada (veure Taula 3.14) i és inferior a la de les aigües superficials (rius Muga, Fluvià i rec Sirvent). El valor màxim de 31,1 ng/l és molt més petit que les concentracions mitjanes d'altres indrets com: 129,6 ng/l en el Delta del Nil (Egipte), 100 ng/l en el llac Mcllwaine (Zimbabwe) i semblant a les concentracions mitjanes de Doñana, 30 ng/l, i el riu Guadalquivir, 54 ng/l, a Espanya. Pel DDT, s'han trobat valors molt grans de 400 ng/l al llac Mcllwaine (Zimbabwe) i de 200 ng/l a Doñana (Espanya), en el Delta del Nil (Egipte) les concentracions han estat més petites, 58 ng/l mentre que en el riu Guadalquivir (Espanya) es va determinar una concentració mitjana de 7 ng/l. Com es pot observar en la Taula 3.14, en el nostre cas les concentracions mitjanes de DDT són de 4,29 ng/l en la reserva dolça, 3,39 ng/l en la reserva salada i 4,06 ng/l en les aigües dels rius, punts SPM01, SPM02, SPM03 i SPM04. Cal esmentar que en l'estudi anterior realitzat en els PNAE, Projecte Llúdriga, no es va detectar el DDT ni cap dels seus isòmers i en el nostre cas s'han determinat tots tres (Fig. 3.7). En l'esmentat estudi tampoc es varen detectar dieldrin, aldrin i endrin. La primera substància ha donat nivells molt elevats al continent africà, 200 ng/l, en canvi a Europa no acostuma a trobar-se en les aigües. Els valors determinats en aquest treball, han sigut, en general, molt baixos (Taula 3.14). Comparant les dades pels pesticides organoclorats entre els valors trobats a Estats Units i Europa i els països africans es pot deduir que aquestes substàncies són encara utilitzades en els països en vies de desenvolupament.

Els bifenils policlorats (PCBs), uns dels compostos més perillosos i problemàtics, s'han identificat en les aigües superficials del PNAE per primera vegada i en algunes de les mostres. Per l'aspecte dels cromatogrames no sembla que les seves concentracions siguin massa elevades o que presentin nivells preocupants com succeeix en el cas de Doñana

(Espanya) on es donen concentracions mitjanes de 1035 ng/l, en canvi en el riu Guadalquivir, el valor és set vegades més petit, 141 ng/l. En altres indrets com el Delta del Nil (Egipte) es troben valors similars, 161,5 ng/l. Els PCB's tenen un origen antropogènic ja que s'empren en fluids hidràulics, en equipament elèctric i com a plastificants, en el PNAE es poden haver introduït a partir dels motors elèctrics que s'utilitzen per extreure les aigües subterrànies dels pous.

Aigües de tractament (Depuradores i Potabilitzadora):

Amb l'objectiu de completar la informació sobre la zona estudiada es varen analitzar els microcontaminants orgànics en les aigües residuals d'entrada a les depuradores d'Empuriabrava i Palau-Saverdera, en les aigües residuals tractades a la sortida de les dues depuradores i a l'entrada i la sortida de la planta potabilitzadora d'Empuriabrava. La presa de mostra en tots els punts abans esmentats es va realitzar dues vegades, als mesos de febrer i juliol, respectivament, per tal de detectar les diferències degudes a les condicions de treball de les depuradores i de la potabilitzadora a l'hivern i a l'estiu.

Les aigües residuals que es tracten a les depuradores d'Empuriabrava i Palau-Saverdera presenten, en general, una composició química respecte als microcontaminants orgànics, molt semblant a la de les aigües superficials com es pot veure en la Taula 3.10. Els pesticides determinats han estat lindà, epòxid d'heptaclor, aldrin, permetrina i DDT en les aigües d'entrada i també s'han identificat els PCBs en les mostres de juliol. A més en les aigües de sortida s'han determinat dieldrin, endrin, DDE i DDD.

Les concentracions dels pesticides en les aigües d'entrada a les depuradores són més grans i contenen més compostos que les aigües una vegada tractades en les dades del mes de febrer, però les mostres de les sortides de les dues depuradores del mes de juliol contenen més compostos que les mostres d'entrada. En general, les concentracions d'aquestes substàncies disminueixen en les aigües de sortida després del tractament, aquesta disminució es pot atribuir a l'adsorció de la majoria dels contaminants pels fangs de tractament; encara que en alguns casos els mateixos fangs poden aportar, degut a processos de desorció, més càrrega contaminant a les aigües. Els processos d'adsorció-desorció dels pesticides en els fangs depenen de la temperatura, per aquest motiu s'observen diferències de comportament en els mesos d'hivern (dades de febrer) i a l'estiu (dades de juliol), Fig.8 a i Fig. 8 b. Les temperatures més altes del mes de juliol semblen afavorir els processos de desorció dels compostos orgànics, fent que l'eliminació dels pesticides no sigui tant efectiva o bé alliberant compostos anteriorment retinguts. En la bibliografia no s'ha trobat gaire informació sobre l'anàlisi de la majoria dels pesticides en aigües residuals urbanes, només hi ha una referència d'un estudi realitzat a Suïssa l'any 1995 on es varen determinar triazines a l'entrada i sortida d'una planta de tractament d'aigües residuals, la majoria dels herbicides no es van detectar en les aigües d'entrada però la simazina, no detectada en l'influent, es va poder determinar en les aigües de sortida de la depuradora amb una concentració de 0,093 ppm. En canvi, si que hi han força referències bibliogràfiques referents a l'anàlisi de PCBs en aigües residuals. Aquestes substàncies només es poden detectar en aigües residuals urbanes de poblacions que tenen un nombre important d'indústries. Les dades trobades a la bibliografia corresponen a la Comunitat urbana de Montreal (Canadà), a Paris (França), a la

DETERMINACIÓ PESTICIDES EN MOSTRES DE DEPURADORA POTABILITZADORA. Febrer 97

	Lindà	Heptaclor epoxid	Aldrin	Dieldrin	Endrin	DDE	DDD	DDT	Aroclor	Permetrina
E.Palau Entrada	24,7	<0,9	45,2	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	<5
E. Palau Sortida	13	<0,9	<1,4	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	7,1
E. Empuriabrava Entrada	62,7	111	<1,4	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	57,3
E. Empuriabrava Sortida	33,9	<0,9	8	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	16,2
Potabilitzadora Entrada	<1,3	41	<1,4	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	<5
Potabilitzadora Sortida	<1,3	15,8	<1,4	<0,8	<0,3	<0,6	<0,3	<4,4	<40	9,2

DETERMINACIÓ PESTICIDES EN MOSTRES DE DEPURADORA I POTABILITZADORA. Juliol 97

Mostres	Lindà	Heptaclor epoxid	Aldrin	Dieldrin	Endrin	DDE	DDD	DDT	Aroclor 1260	Permetrina
E.Palau Entrada	53,9	62,6	<3,5	<1,9	<4,3	<4,4	<4,2	111,6	Ident.	<5
E.Palau Sortida	82,8	15,2	<3,5	9,47	26,7	14,8	16,8	14,8	<40	<5
E. Empuriabrava Entrada	<2,6	<2,9	<3,5	<1,9	<4,3	<4,4	<4,2	<4,2	<40	<5
E. Empuriabrava Sortida	8,9	40,5	<3,5	<1,9	<4,3	<4,4	<4,2	<4,2	Ident.	<5
Potabilitzadora Entrada	<2,6	38	<3,5	<1,9	<4,3	<4,4	<4,2	<4,2	<40	22,8
Potabilitzadora Sortida	<2,6	<2,9	<3,5	<1,9	<4,3	<4,4	<4,2	<4,2	<40	<5

* Tots els valors estan donats en ng/l

Taula 3.10 Concentracions de pesticides en les aigües d'entrada i sortida de les Depuradores de Palau-Saverdera i Empuriabrava i en la potabilitzadora d'Empuriabrava.

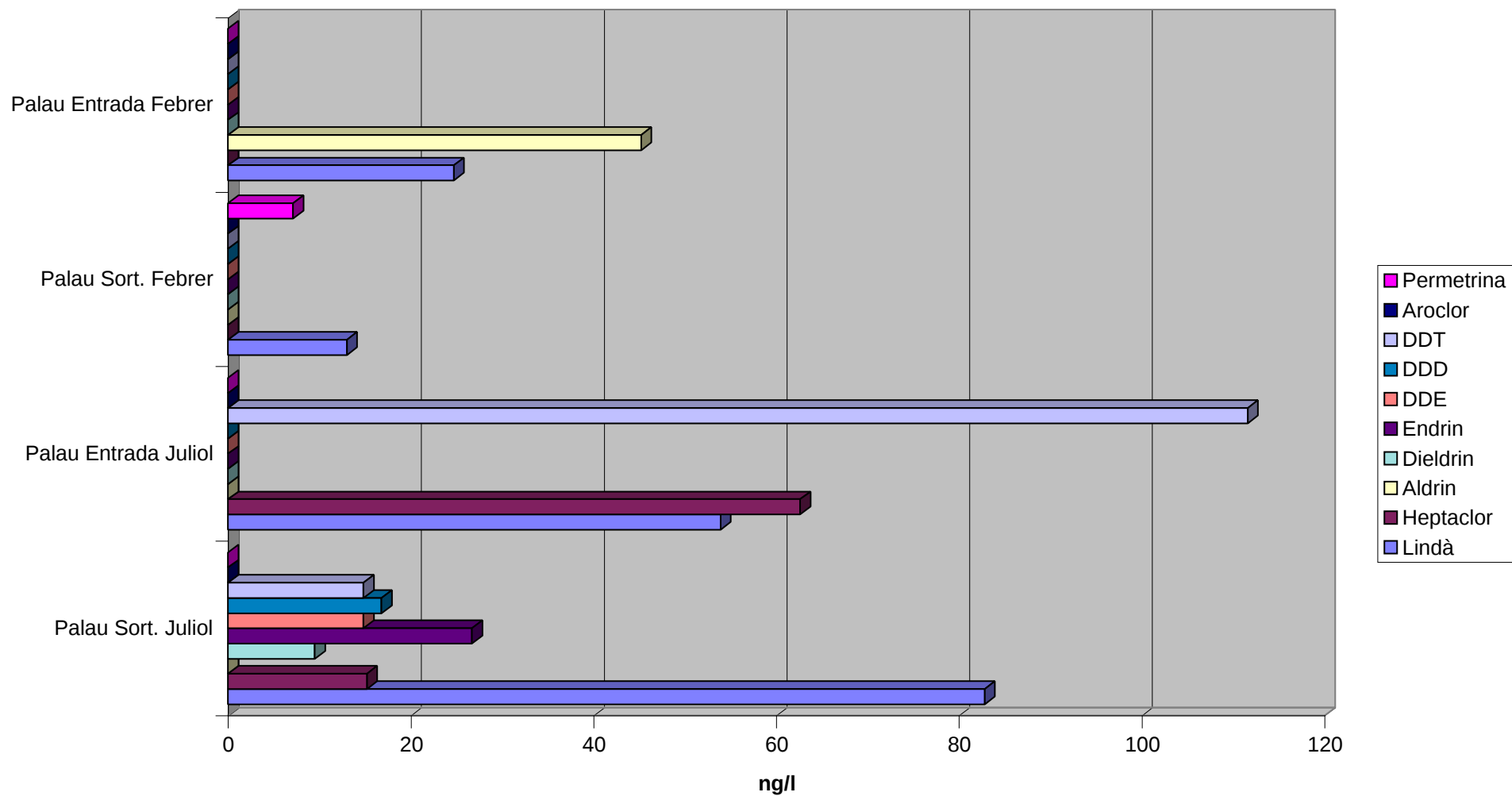


Fig. 3.8a Concentracions de pesticides a l'entrada i la sortida de l'EDAR de Palu Savardera als mesos de febrer i juliol del 1997.

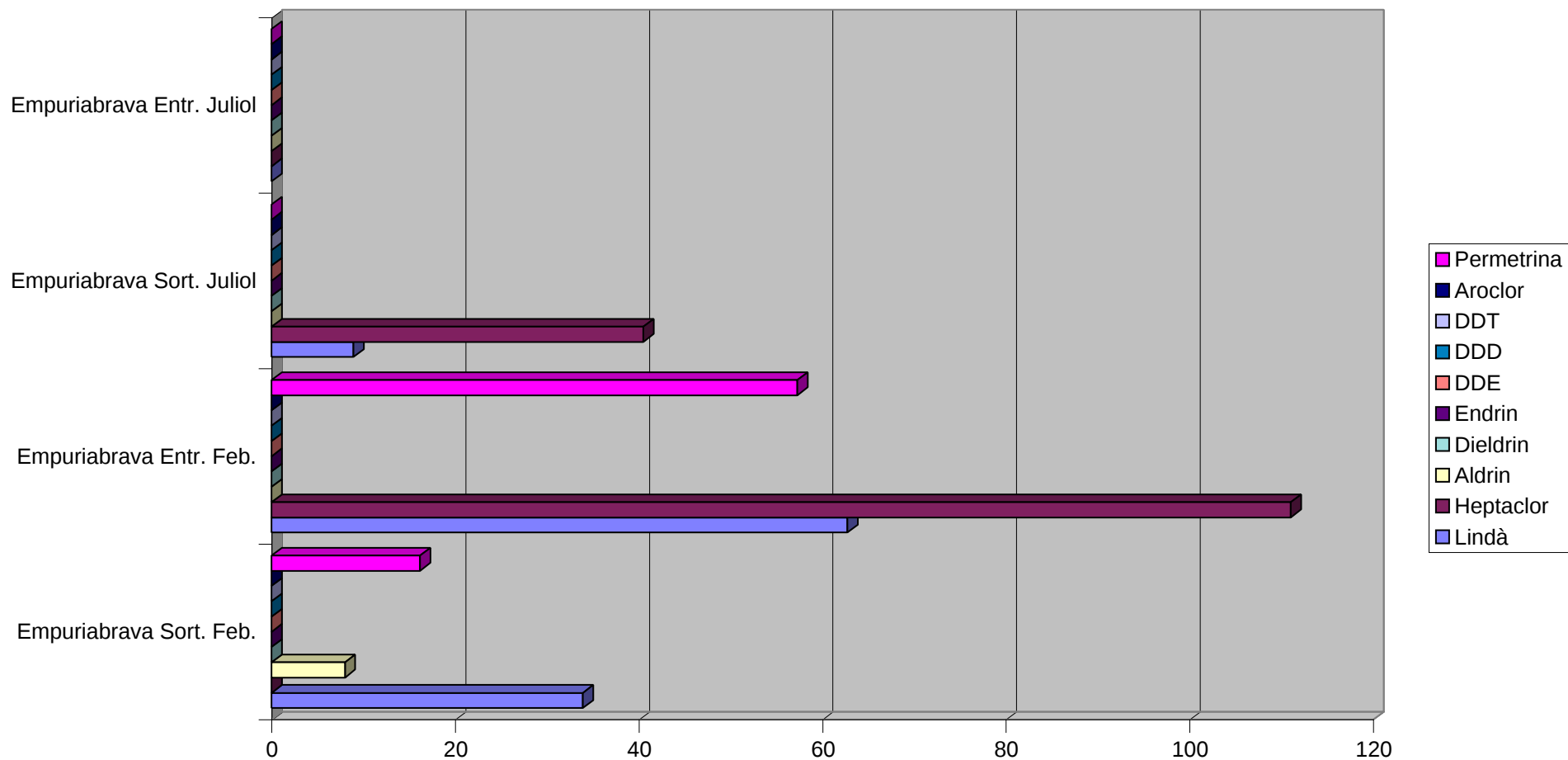


Fig.3.8b Concentracions de pesticides (ng/l) a l'entrada i la sortida de l'EDAR d'Empuriabrava als mesos de febrer i juliol del 1997.

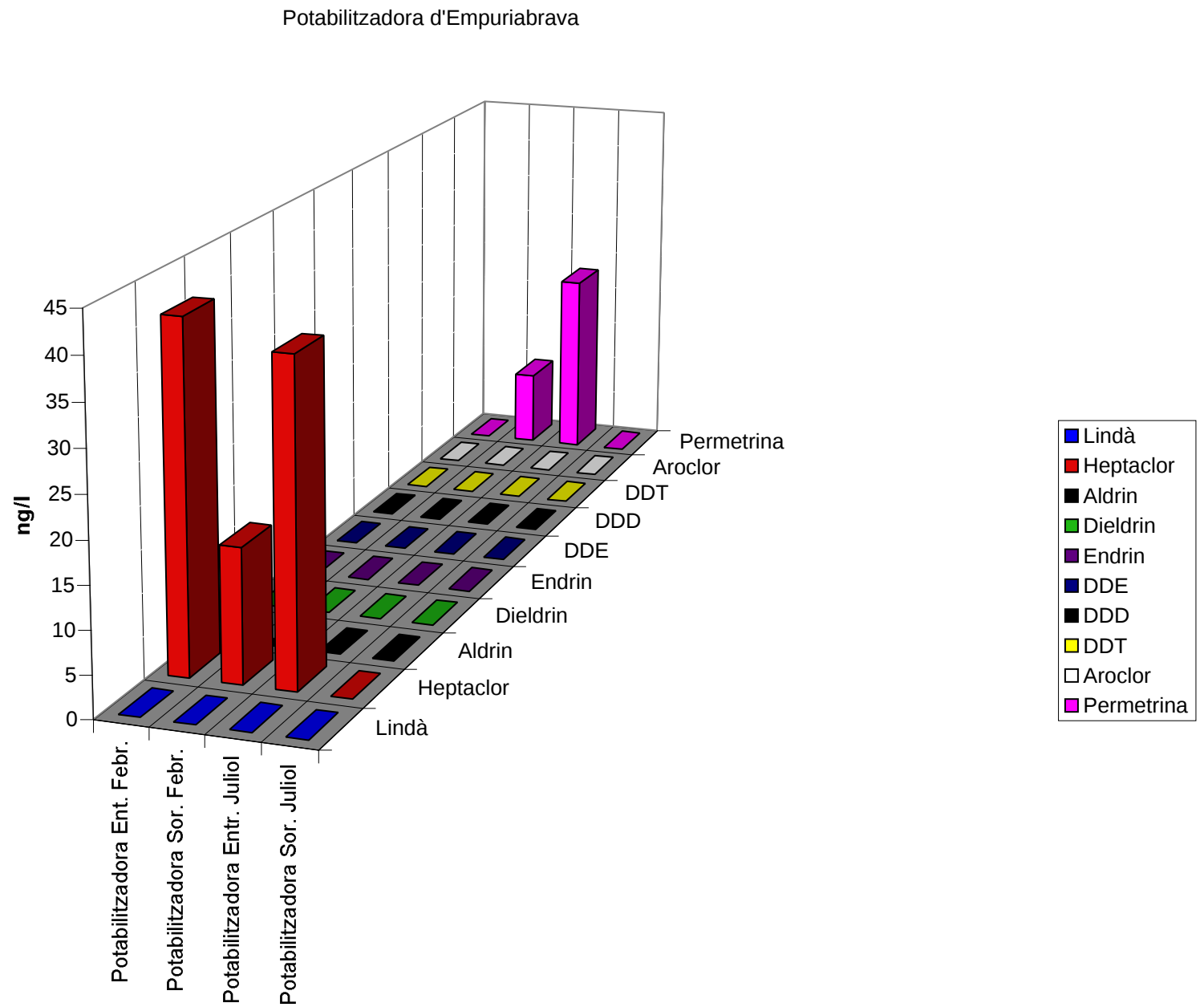


Fig.3.9 Concentracions de pesticides a l'entrada i a la sortida de la potabilitzadora d'Empuriabrava als mesos de febrer i juliol del 1997.

zona del llac Lemán (Suïssa) i d'altres. Malauradament no s'han pogut comparar els resultats dels estudis realitzats en els llocs esmentats amb els del nostre estudi per raons diverses. Un dels problemes ha estat l'impossibilitat de quantificar els PCBs presents en les aigües de les depuradores d'Empuriabrava i Palau-Saverdera, però encara que això fos possible, els congèneres que s'analitzen en els treballs són diferents i per tant no es poden comparar els resultats. En l'estudi realitzat al Canadà s'arriba a la conclusió que el tractament en la planta depuradora redueix en un percentatge mig del 67% la concentració dels PCBs en les aigües residuals i es demostra que l'eliminació dels compostos hidrofòbics és més efectiva que la dels compostos més solubles

En les aigües d'entrada a la potabilitzadora, només s'ha determinat epòxid d'heptaclor (mostres de febrer i juliol) i permetrina (mes de juliol). En les aigües de sortida s'han determinat epòxid d'heptaclor i permetrina en la mostra del mes de febrer (Fig. 3.9). Les concentracions trobades no arriben als valors màxims permesos, segons la legislació vigent (BOE 20/9/90), per a les aigües potables que són de 500 ng/l per la concentració total de microcontaminants orgànics i 100 ng/l per a cada compost individual. Les analítiques de pesticides en les aigües potables s'han de realitzar, segons la normativa vigent, una vegada a l'any. S'ha tingut accés als resultats d'aquestes anàlisis en els darrers anys i en cap cas s'han detectat pesticides en les aigües de la potabilitzadora d'Empuriabrava. En aigües potables de 4 ciutats de la zona de Castellà-Lleó es varen determinar a l'entrada de la potabilitzadora les concentracions de microcontaminants orgànics, 4 de les mostres contenien lindà i el seu isòmer α -HCH, a més de α -clordene i γ -clordene, tres d'elles contenien atrazina, heptaclor i PCB28 en dues, i DDE, α -endosulfan i dieldrin en una. A la sortida de la potabilitzadora, només es va detectar lindà en tres mostres i α -HCH, α -clordene i γ -clordene en una mostra. En totes les mostres tan a l'entrada com a la sortida del tractament de purificació les concentracions eren inferiors als valors reportats per la qualitat de les aigües de beguda.

Aigües Subterrànies:

En aquest estudi s'han analitzat mostres d'aigües subterrànies procedents de quatre pous existents en la zona del PNAE. Els codis dels punts de presa de mostra han estat P1, P2, P3 i P4 i la seva situació es pot observar en el Mapa nº 3.

Les mostres es varen recollir en dues campanyes realitzades als mesos de novembre del 1996 i febrer del 1997. En les mostres del mes de novembre s'analitzaren els pesticides organoclorats, l'atrazina, la simazina i el malatió, en canvi en les mostres del mes de febrer només es varen analitzar els pesticides organoclorats. Els resultats es donen a la Taula 3.11. Com es pot observar a la Taula, només en les mostres del mes de febrer s'han pogut determinar alguns dels pesticides en les aigües subterrànies. Els nivells d'aquestes substàncies es poden observar en la Fig. 3.12., on els valors més elevats, amb escreix, corresponen a l'epòxid d'heptaclor i a la permetrina. La darrera s'ha pogut determinar en

DETERMINACIÓ DE PESTICIDES EN AIGÜES SUBTERRÀNIES

Mostres del mes de novembre del 1996

	DDT	DDE	DDD	Lindà	Epòxid d'Heptaclor	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Permetrina
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Pou 1	< 3,3	< 2,0	< 2,9	< 2,2	< 1,6	< 1,9	< 0,8	< 1,9	< 4
Pou 2 (Can Comes)	< 3,3	< 2,0	< 2,9	< 2,2	< 1,6	< 1,9	< 0,8	< 1,9	< 4
Pou 3 (Mas Túries)	< 3,3	< 2,0	< 2,9	< 2,2	< 1,6	< 1,9	< 0,8	< 1,9	< 4
Pou 4 (Castelló, Gira-sol)	< 3,3	< 2,0	< 2,9	< 2,2	< 1,6	< 1,9	< 0,8	< 1,9	< 4
	Atrazina	Simazina	Temefos						
	ng/l	ng/l	ng/l						
Pou 1	< 50	< 50	< 40						
Pou 2 (Can Comes)	< 50	< 50	< 40						
Pou 3 (Mas Túries)	< 50	< 50	< 40						
Pou 4 (Castelló, Gira-sol)	< 50	< 50	< 40						

Mostres del mes de febrer del 1997

Pou 1	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	7,9	< 1,6	< 0,8	< 0,5	125,1
Pou 2 (Can Comes)	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2	< 1,6	< 0,8	12	128,6
Pou 3 (Mas Túries)	< 1,5	< 1,0	< 2,7	44,2 (d-HCH)	408	< 1,6	< 0,8	16	118,4
Pou 4 (Castelló, Gira-sol)	< 1,5	< 1,0	< 2,7	< 1,7	< 1,2	< 1,6	< 0,8	14,1	93,9

Taula 3.11 Determinació de pesticides en aigües subterrànies.

Pesticides en aigües subterrànies

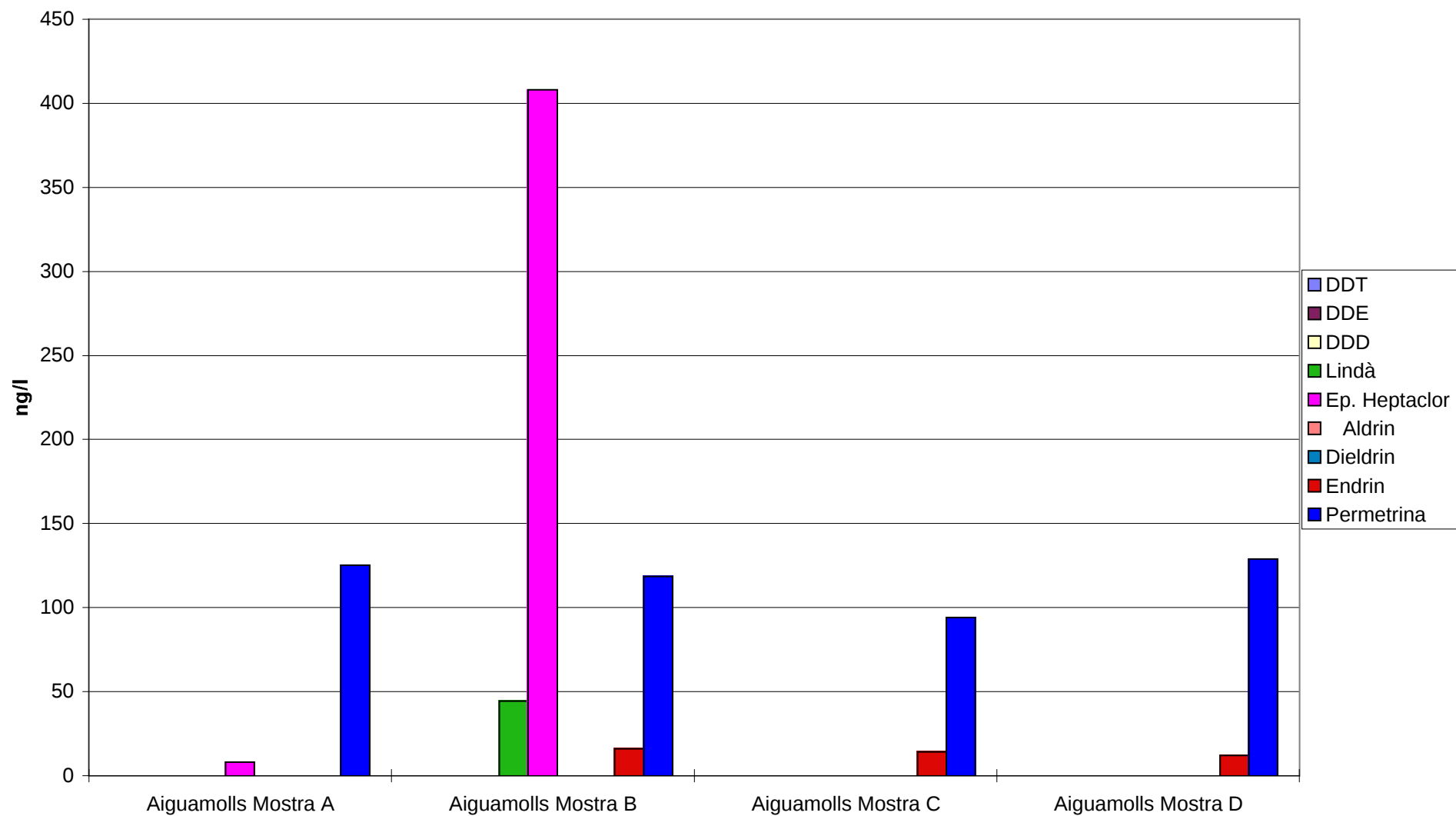


Fig. 3.12 Determinació de pesticides en aigües subterrànies del PNAE (mostres del mes de febrer de 1997).

tots els pous i amb valors de concentració propers o superiors al màxim que dona la legislació d'aigües potables (BOE 20/9/90) que és de 100 ng/l (per cada pesticida individualment). A més la mostra del Pou 3 conté 408 ng/l d'epòxid d'heptaclor i 44,2 ng/l de d-HCH, un isomer del lindà), el que implica que no seria apte pel consum humà. Les aigües superficials de la zona com s'esmentat anteriorment, contenen més varietat de substàncies, entre elles, la permetrina i l'epòxid d'heptaclor però no arriben a aquestes concentracions tant altes, la correlació entre els valors dels dos tipus d'aigües és difícil de determinar. En el mes de novembre del 1996, les concentracions de permetrina en alguns punts de la reserva dolça (RDM02, RDS02) i de la reserva salada (RSM05, RSM06 i RSS01) assolien els valors màxims de tot el període estudiat (veure Fig. 3.5), el pas de la permetrina al sòl i d'allí a les aigües subterrànies durant els mesos de desembre i gener, explicaria que en les mostres d'aigües subterrànies recollides a finals de gener- primers de febrer del 1997 es determinaren valors alts de permetrina. La contaminació deguda a l'epòxid d'heptaclor en el pou 3 sembla més deguda a un focus de contaminació puntual en el lloc on esta situat el pou.

No s'han trobat dades a la bibliografia d'anàlisi de pesticides en aigües subterrànies en la zona del PNAE, pel que es fa difícil la comparació amb el resultats obtinguts per nosaltres. En canvi, s'hi han dades d'altres zones d'Espanya com la Comunitat Valenciana i la zona agrícola d'Almeria, però els pesticides analitzats en aquestes zones on es practica l'agricultura intensiva no coincideixen amb totes les substàncies analitzats en el nostre estudi. En la Comunitat Valenciana es varen monitoritzar durant els mesos de gener a desembre del 1991, 30 compostos corresponents a pesticides organoclorats, organofosforats i piretroids. Els pesticides foren determinats en un 47% de les mostres, un 39,4% dels pesticides determinats pertanyien al grup dels organofosforats, molt emprats en el tractament de cítrics, i un 18% al compostos organoclorats. Dins del primer grup el compost més detectat va ser el fenitrotió i entre els segon, el tetradifon que excedia el màxim permès de 0,1 mg/l en dos mostres. Cal esmentar que en un pou de la localitat de Puçol (Castelló) el nivell d' heptaclor en el més de març era de 0,7 mg/l, les mostres amb més quantitat de pesticides corresponien als mesos de març i setembre. Les mostres d'aigües subterrànies analitzades a Almeria contenien concentracions més altes de pesticides, concretament per l'atrazina (2,4 mg/l), clorpirifos (2,7 mg/l), b-endosulfan (1,7 mg/l), però no es va determinar cap d'aquestes substàncies en l'aigua potable.

Altres indrets del món presenten concentracions molt diverses de microcontaminants orgànics depenen de la seva localització en zones agrícoles o industrials i dels pesticides analitzats. En pous situats a prop de Zürich (Suïssa), els nivells d'atrazina i simazina i els seus metabòlits eren superior als de les aigües superficials amb valors molt propers o per sobre (si sumen la concentració total de triazines) als màxims permesos per a aigües de beguda. En aigües subterrànies poc profundes dels Estats Units, situades a la península de Delmarva a la costa Atlàntica, els microcontaminants orgànics més detectats varen ser els herbicides: atrazina, simazina, cianazina, alaclor, metaloclor i dicamba. Normalment, es determinen combinacions que inclouen una o més triazines acompanyades d'alaclor, metaloclor o dicamba. L'estudi es va dur a terme a diferents profunditats en l'aquífer, i es

va poguer comprovar que estadísticament la contaminació per pesticides es localitza en la zona superficial i no sol afectar a l'aigua de beguda que s'extreu de l'aquífer profund.

Sediments:

L'anàlisi dels sediments permet, a diferència del de les aigües, determinar les concentracions dels contaminants acumulades durant els darrers anys. L'adsorció dels pesticides per part dels sediments depèn del contingut en matèria orgànica del sediment. Les substàncies húmiques són les que presenten una major capacitat de retenció de pesticides. Els pesticides poden degradar-se en aquest medi sobre tot si hi ha partícules d'argila que catalitzin l'oxidació dels pesticides organofosforats. Com en el cas de les aigües, els pesticides més estables en els sediments són els organoclorats i com a contaminants orgànics d'origen industrial, els bifenil policlorats (PCBs).

Les mostres de sediments recollides en els punts de la reserva dolça, RDM02 i RDS01, i de la reserva salada, RSM01, RSM02, RSM03 i RSS05 es varen analitzar per duplicat. Els resultats es donen, com a concentració mitjana en ng de pesticida per gram de sediment sec, a la Taula 3.12.

En el 100% de les mostres s'han detectat els pesticides organoclorats, lindà, DDT i Endrin, en un 83,3% de les mostres s'ha determinat l'epòxid d'heptaclor, en un 66,6% el DDD, en un 33,3 % el DDE, en un 50% l'aldrin i en un 16,6 % el dieldrin. Els PCBs donen positius en un 100% de les mostres. En la Fig. 3.10 es poden comparar els nivells de concentració d'aquestes substàncies en cada punt. Com es pot veure en l'esmentada figura, els valors més elevats corresponen a l'epòxid d'heptaclor. Comparant els resultats de l'anàlisi de sediments amb els de les aigües en els mateixos punts (Taula 3.14) observem que les concentracions són sempre superiors en el cas dels sediments. En la Taula 3.15 es donen els factors de concentració dels pesticides analitzats en els sediments.

		DDT	DDE	DDD	Lindà	Ep.Hep.	Aldrin	Dieldrin	Endrin
RDM02	Vilaüt	246	76	100	67	518	0	0	6
RDS01	Madral	609	0	0	131	463	715	0	10
RSM01	P.interior	303	170	59	108	1082	721	0	312
RSM02	Riereta	77	0	473	933	1687	0	0	13
RSM03	Rogera	55	0	286	437	2665	0	0	10
RSS05	E. Túries	192	0	0	109	0	1128	59	798

Taula 3.15 Factors de concentració dels pesticides en sediments.

Les variacions en els valors dels factors de concentració es deuen al diferent contingut en matèria orgànica dels sediments en funció de la localització del punt on es recollia la mostra. Aquestes diferències es podien veure ja en el moment de la presa de mostra, pel color que presentava el sediment que era molt fosc quan hi havia molta matèria orgànica. Tal com s'ha comentat en la introducció del treball, la matèria orgànica es la part activa del sediment en el procés d'adsorció dels pesticides. Els factors de concentració més alts els presenta l'epòxid d'heptaclor en els punts situats en la reserva salada. El lindà també presenta uns factors de concentració relativament elevats en la mateixa zona. En la interpretació d'aquests resultats cal recordar que els pesticides analitzats en els sediments estan relacionats amb la contaminació acumulada en els darrers temps i que els factors de concentració s'han calculat a partir dels resultats obtinguts recentment en les aigües superficials.

En el cas dels pesticides en sediments no hi han dades bibliogràfiques sobre la zona del PNAE ja que en el *Projecte Llúdriga*, possiblement degut a alguna errada, no es varen determinar els pesticides organoclorats. S'han trobat dades bibliogràfiques dels Riu Guadalquivir, on es va determinar lindà, DDT i PCBs en totes les mostres analitzades, les concentracions mitjanes per aquestes substàncies són similars a les del PNAE pel lindà i molts més grans (18,8 ng/g) pel DDT. En el parc nacional de Doñana la concentració de DDT era de 10,96 ng/g i es varen determinar PCBs en totes les mostres amb una concentració mitjana de 27,32 ng/g. En el Delta del Nil (Egipte) els nivells de pesticides determinats van ser més alts, 191 ng/g de lindà amb un 75% de mostres positives, 76,9 ng/g de DDT amb un 100% de mostres positives i 692,0 ng/g de PCBs, també amb un 100 % de deteccions. El llac Mcllwaine (Zimbabwe) esta menys contaminat per lindà i PCBs que el Delta del Nil, amb uns valors de 16 ng/g i 5 ng/g, respectivament, i un valor de concentració mitjana igual pel DDT, 76 ng/g. Les dades d'una zona agrícola dels Estats Units, Otoucalofa Creek en el nord de l'estat de Mississipí, mostren un contingut de pesticides en sediments molt baix, inferior al trobat en els sediments del PNAE, excepte pel Dieldrin que la concentració és similar (0,04 ng/g). En la Taula 3.16 es donen la concentració mitjana en Otoucalofa Creek i en el PNAE .

	Aldrin ng/g	DDT ng/g	DDE ng/g	DDD ng/g	Dieldrin ng/g	Endrin ng/g	Ep.Hept ng/g	Lindà ng/g	Malatió ng/g	Permetrina ng/g
Estats Units	0,04	4,92	1,90	1,55	0,04	0,00	0,01	0,04	0,07	0,03
PNAE	1,29	0,79	0,10	0,47	0,03	0,54	6,12	1,11	NA	NA

Taula 3.16 Comparació entre els resultats obtinguts en el PNAE per l'anàlisi dels pesticides en sediments i els d'una zona agrícola, Otoucalofa Creek dels Estats Units. NA=no analitzat.

MOSTRES		Lindà ng/g	DDT ng/g	DDE ng/g	DDD ng/g	Ep. heptaclo ng/g	Aldrin ng/g	Endrin ng/g	Dieldrin ng/g	Aroclor 1260 ng/g
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	0,23	0,84	0,35	0,52	9,44	ND	0,02	ND	Ident.
RDS01	Caseta de l'estany	0,69	1,93	ND	ND	4,01	2,09	0,02	ND	Ident.
RSM01	p. Riereta interior	0,54	0,96	0,27	0,17	4,83	2,43	1,05	ND	Ident.
RSM02	p. Riereta exterior	1,87	0,18	ND	1,34	5,36	ND	0,02	ND	Ident.
RSM03	Rogera	2,46	0,18	ND	0,82	13,1	ND	0,02	ND	Ident.
RSS05	Estany d'en Túries	0,89	0,63	ND	ND	ND	3,24	2,12	0,19	Ident.

N.D. no determinable

Ident. Identificat

Taula 3.12 Resultats de la determinació de pesticides en sediments del PNAE (mostres duplicades).

Pesticides en sediments

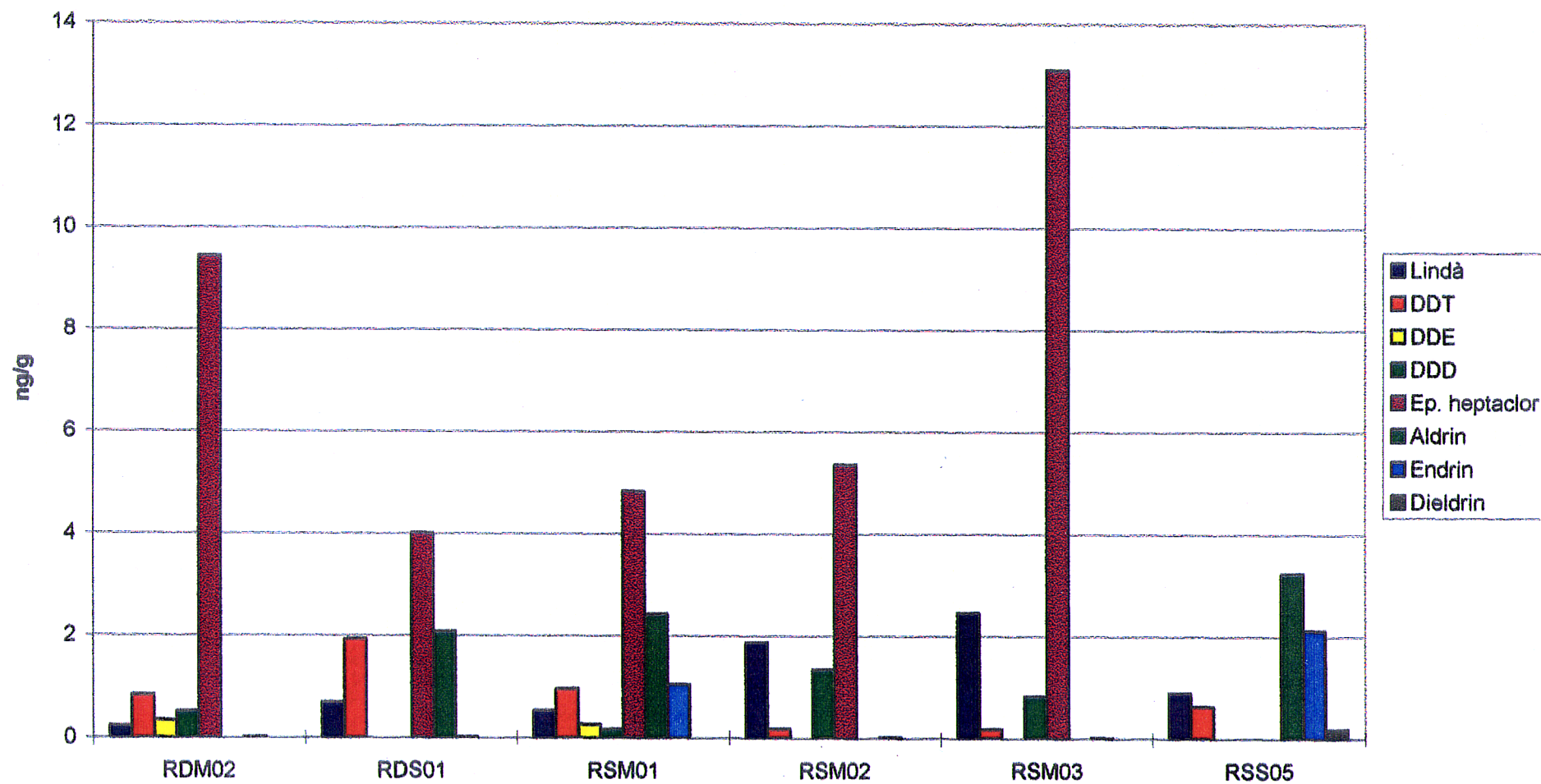


Fig. 3.10 Concentracions de pesticides en sediments del PNAE (febrer de 1997).

Com es pot observar en la taula, excepte pel DDT i els seus isòmers, el DDE i el DDD, les concentracions en els sediments del PNAE són més grans, encara que els valors trobats en la zona indiquen un nivell de contaminació molt baix inferior al del Parc Nacional de Doñana i al Riu Guadalquivir.

En altres indrets, com en la zona del Rio Palizada (Mèxic) els sediments estan poc contaminats, només hi ha una mostra que conté 0,57 ng/g de lindà i 17,67 ng/g de DDE i que es precisament la que presenta un major percentatge, un 6,52%, de carboni orgànic degut a la gran producció primària de la llacuna de Términos. La mateixa mostra va donar un valor molt alt de PCBs, 12,99 ng/g d'Aroclor 1260 i 258,6 ng/g d'Aroclor 1254.

Teixit de peix:

Un dels riscos més grans per la vida aquàtica és la bioconcentració dels compostos tòxics i persistents com els pesticides organoclorats en la biota. Aquesta propietat depèn de paràmetres ecofisiològics com ara el creixement, el cicle reproductor, la quantitat de teixit gras que conté l'espècie i la situació de l'espècie en la cadena tròfica. Els peixos constitueixen un dels esglaons intermedis en la cadena tròfica doncs consumeixen plàncton i són consumits per aus i mamífers superiors entre ells, l'home. Els microcontaminants orgànics presents en les aigües poden passar al plàncton, després al peixos i per últim a l'home. La bioacumulació del DDT ha estat molt estudiada, a partir d'una concentració de 0,02 mg/Kg de DDT en les aigües, s'ha trobat una concentració de 5,0 mg/Kg en el plàncton i de 40-100 mg/Kg en els greixos dels peixos no depredadors. Aquesta concentració s'incrementa entre 80-2500 mg/Kg en els lípids dels peixos depredadors per acabar amb un valor de 1600 mg/Kg en els greixos de les aus.

Els punts de presa de mostra en l'anàlisi de pesticides en teixit de peix han estat tres, en la reserva dolça, els punts RDM05 (riera de Pedret) i RDS02 (rec Madral, pont del mig) i en la reserva salada, el punt RSM03 (la Rogera). Les espècies de peixos emprats varen ser dues, *Liza Ramada* i *Cyprinius Carpio* en els punts RDS02 i RSM03 i *Cyprinius Carpio* en el punt RDM05. En aquestes mostres es varen analitzar tots els pesticides organoclorats, la permetrina i els PCBs en cada una de les mostres per duplicat. Els resultats obtinguts es donen a la Taula 3.13 com a concentració mitjana (ng/g de peix fresc) independentment de l'espècie analitzada. Les dades dels PCBs no figuren en la taula perquè no es varen identificar en cap de les mostres. En la Fig. 3.11 es representen els nivells de concentració per a cada un dels pesticides detectats en cada punt. El dieldrin i l'epòxid d'heptaclor es varen determinar en un 100% dels punts, l'aldrin en un 66,6 % i el lindà i el DDD en un 33,3 %. La permetrina, l'endrin, el DDT i el DDE no es varen detectar en cap de les mostres analitzades. Els valors de concentració mitjana són tots ells molt baixos (ppb).

A partir de les concentracions mitjanes dels pesticides en teixit de peix en cada punt i de la concentració mitjana del mateix pesticida en les aigües superficials, s'han calculat els factors de bioacumulació d'aquestes substàncies en els peixos. Els valors es donen a la Taula 3.17.

		DDT	DDE	DDD	Lindà	Ep.Hep.	Aldrin	Dieldrin	Endrin
RDM05	Pedret	0	0	0	0	235,5	211,7	506,6	0
RDS02	Madral	0	0	681,2	0	34,07	0	374,6	0
RSS05	Rogera	0	0	0	108,7	411,4	220,3	1224,4	0

Taula 3.17 Factors de bioacumulació dels pesticides en múscul de peix.

Els factors de bioacumulació només s'han pogut calcular per aquelles substàncies que s'han detectat en el múscul del peix analitzat. Els valors més grans en la Rogera es deuen al exemplar de *Liza Ramada* pescat en aquest punt (nº 10 de la Taula 3.13 a) que presentava una concentració relativament gran d'epòxid d'heptaclor i dieldrin.

A Catalunya es va dur a terme un estudi on es varen analitzar 187 mostres de múscul de peix, obtenint-se pel lindà una concentració mitjana de 17 ng/g, per l'epòxid d'heptaclor, 46 ng/g, pel total de DDT (suma de les concentracions de DDT, DDE i DDD) 81 ng/g i 181 ng/g pels PCBs. Tots aquests valors estan molt per sobre dels trobats en els peixos del PNAE. Hi han reportades algunes dades referides a l'anàlisi de pesticides en bivalvs en la zona del Delta de l'Ebre, en el 100% de les mostres analitzades es determinaren PCBs amb concentracions que variaven entre 1,4 i 596,8 ng/g en funció del tipus de mostra (musclo, ostra o almeja), del tamany i del lloc de presa de mostra. En les mateixes mostres es varen determinar els pesticides organoclorats. El 100% de les mostres contenien els productes de degradació del DDT, DDE i DDD, altres compostos freqüentment detectats eren el lindà, el dieldrin i l'endrin. Les concentracions d'aquestes substàncies són superiors a les determinades en les mostres de peixos analitzats per nosaltres.

Altres dades que es poden trobar a la bibliografia d'anàlisi de peixos a Espanya són les corresponents al Parc Nacional de Doñana i a rius de la província de Lleó. En el primer lloc, es varen analitzar 9 mostres de peixos amb l'objectiu de determinar la suma total de DDT i de PCBs, els valors obtinguts varen ser 140 ng/g i 310 ng/g, respectivament. El nombre de mostres en l'estudi dels rius de Lleó era superior, 22 mostres, en aquest cas, la concentració mitjana de lindà era 8 ng/g, la d'epòxid d'heptaclor, 7 ng/g, per l'aldrin es va determinar una concentració de 18 ng/g i el total de DDT va resultar ser de 673 ng/g. En els dos estudis es varen analitzar el múscul del peix.

En la literatura també s'han trobat dades d'altres indrets del món, que podem comparar amb les obtingudes en el nostre cas. Els rius del sud d'Itàlia, on es varen analitzar 273 mostres, presentaven una concentració mitjana de lindà de 6 ng/g, 8 ng/g d'epòxid d'heptaclor, 10 ng/g d'aldrin i 86 ng/g del total de DDTs. En el llac Mcllwaine (Zimbabwe),

Determinació de Pesticides en Peixos.

Mostres	Lindà ng/g	Ep.Hepta. ng/g	Aldrin ng/g	Dieldrin ng/g	Endrin ng/g	DDE ng/g	DDD ng/g	DDT ng/g	Permetrina ng/g
RDM05 (Riera de Pedret)	<0,39	0,32	<0,21	1,12	<0,76	<0,27	1,88	<1,08	<2
RDS02 (Rec Madral, Pont del Mig)	0,61	2,02	0,63	3,71	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2
RSM03 (La Rogera)	<0,39	0,53	0,69	1,54	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2

Taula 3.13a Concentracions mitjanes de pesticides en múscul de peix de mostres recollides en el PNAE (primavera del 1997)

Mostres	Lindà ng/g	Ep.Hepta. ng/g	Aldrin ng/g	Dieldrin ng/g	Endrin ng/g	DDE ng/g	DDD ng/g	DDT ng/g	Permetrina ng/g
Rec Madral (Liza Ramada)	<0,39	0,57	<0,21	0,6	<0,76	<0,27	1,88	<1,08	<2
Rec Madral (Cyprinius carpio CCA)	<0,39	<0,08	<0,21	1,64	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2
Rogera (Cyprinius carpio CCA)	<0,39	<0,08	0,56	3,33	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2
Rogera (Liza ramada) 10	<0,39	5,91	1,14	4,1	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2
Rogera (Liza ramada) 11	1,04	<0,08	0,18	3,7	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2
R. Pedret (Cyprinius carpio CCA)	<0,39	0,53	0,69	1,54	<0,76	<0,27	<0,30	<1,08	<2

Taula 3.13b Resultats de la determinació de pesticides en teixit de peix segons l'espècie i el punt de presa de mostra.

Anàlisi de pesticides en teixit de peix

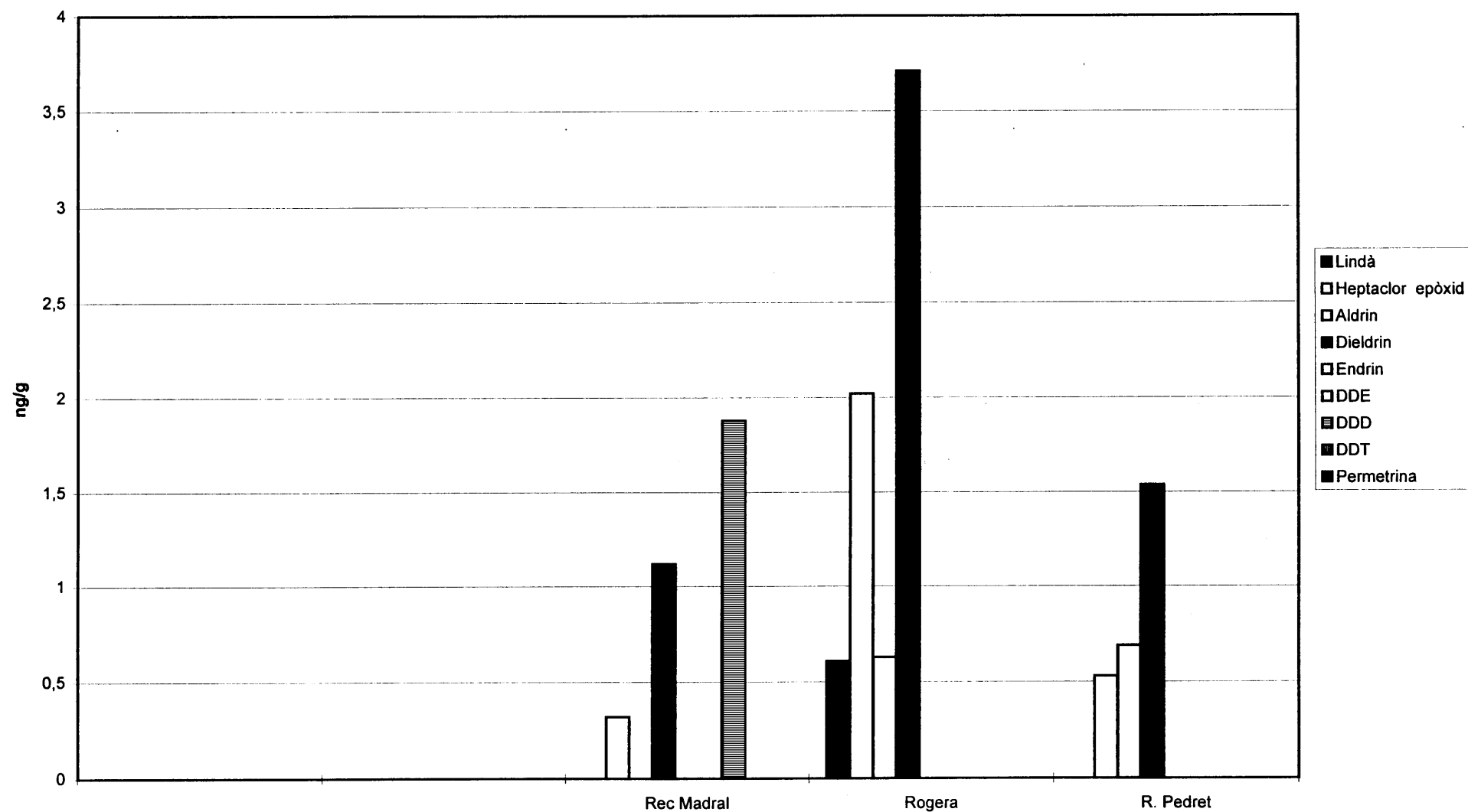


Fig. 3.11 Nivells de concentració de pesticides en teixit de peix.

les 56 mostres analitzades varen donar unes concentracions mitjanes de 57 ng/g per total del lindà i els seus isòmers i 66 ng/g pels PCBs.

Per a poder comparar les dades obtingudes en el nostre estudi per cada pesticida individualment, en la Taula 3.18 es donen les dades obtingudes en la conca de l' Outacalofa Creek (Estats Units).

	Aldrin ng/g	DDT ng/g	DDE ng/g	DDD ng/g	Dieldrin ng/g	Endrin ng/g	Ep.Hept ng/g	Lindà ng/g	Malatió ng/g	Permetrina ng/g
Estats Units	0,09	46,72	118	47,23	1,53	1,69	6,88	0,96	0	0,11
PNAE	0,51	<1,08	<0,27	0,83	2,12	<0,76	0,96	0,46	NA	NA

Taula 3.18 Comparació entre els resultats obtinguts en el PNAE per l'anàlisi dels pesticides en múscul de peix i els dels peixos pescats en una zona agrícola, Otoucalofa Creek dels Estats Units. NA=no analitzat.

Com es pot observar en la taula, les concentracions mitjanes dels microcontaminats orgànics són superiors, excepte per l'aldrin i el dieldrin, en els peixos de la zona de l'Outocalofa Creek. Cal esmentar que a l'igual que el PNAE, en aquesta zona no es varen detectar PCBs en peixos. Quan es comparen els resultats també cal tenir en compte la representativitat de les concentracions que es comparen. En el nostre estudi el nombre d'exemplars analitzats ha estat de 10 i en el treball dels Estats Units s'han analitzat 136 peixos. Com ja s'ha comentat anteriorment, els resultats que s'obtenen depenen de l'espècie, del seu tamany que està relacionat amb l'edat i la part del peix analitzada.

També s'han observat diferències en funció de l'any en que es varen realitzar els estudis. En general, en les dades anteriors al 1995, s'han identificat i determinat pesticides organoclorats i PCBs, en canvi en els estudis duts a terme més recentment aquests valors van disminuint fins a arribar a valors per sota dels límits de detecció dels mètodes emprats per la seva anàlisi. És clar que les diferències observades es poden deure a la situació dels punts de presa de mostra i a la seva proximitat a zones industrials o agrícoles, però en la majoria de casos, les diferències observades van més enllà d'aquests factors. De fet, sembla confirmar-se que la prohibició en la dècada dels 70, de l'ús del DDT en molts països i el control dels PCBs està donant els seus fruits.

Determinació de microcontaminants orgànics

Mitjanes dels 8 valors per a cada punt de mostreig

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Ep. Hept.	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Permetrina	Atrazina	Simazina	Malatió
Reserva Dolça		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	µg/l	µg/l	µg/l
RDM01	Entrada Palau Nord	41,15	1,5	28,05	1,95	1,5	1,75	4,4	1,2	4,0	0,05	0,05	0,36
RDM02	Vilaüt, bassa rodona	3,4	4,61	5,21	3,41	18,2	6,16	3,36	3,5	18,1	0,07	0,08	0,4
RDM03	Rec entrada Vilaüt	4,22	1,82	4,17	2,98	5,72	5,45	3,7	3,2	11,5	0,06	0,08	0,38
RDM04	Rec Tort	4,13	1,59	2,86	6,68	4,86	4,83	3,04	3,9	8,2	0,07	0,09	0,37
RDM05	Riera de Pedret	3,16	1,59	2,86	3,54	2,25	3,26	3,04	2,2	8,2	0,08	0,07	0,37
RDM06	Madral (Montmajor)	3,29	1,51	2,87	5,33	4,53	4,49	3,03	2,07	7,8	0,06	0,07	0,37
RDM07	Rec Moli, Castelló	3,16	1,59	2,86	5,15	4,88	2,5	3,04	2,63	9,1	0,07	0,07	0,39
RDM08	Rec Moli, Edar	3,14	2,69	2,86	5,5	15,2	3,11	2,33	19,1	18,0	0,07	0,07	0,38
RDM09	Salins, Mas Nou	4,75	1,59	2,86	6,88	13,1	2,86	3,04	1,96	10,8	0,07	0,07	0,39
RDM10	Salins, Camping	3,16	1,59	2,86	8,31	7,01	2,95	5,05	2,95	10,7	0,07	0,07	0,39
RDM11	Entrada Palau Sud	2,4	1,5	2,8	1,95	8,9	1,75	4,4	1,2	4,0	0,05	0,05	0,36
RDM12	Canal regadiu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RDS01	Caseta de l'Estany	3,16	1,59	2,86	5,26	8,65	2,93	3,04	1,96	18,3	0,08	0,07	0,39
RDS02	Pont del Mig	3,51	1,56	2,76	2,26	9,39	3,07	2,99	1,7	37,5	0,06	0,07	0,39
RDS03	Tercer pont	3,16	1,59	2,86	3,14	5,54	3,01	3,04	3,3	12,0	0,06	0,07	0,39
	Mitjana	4,29	1,9	3,65	4,82	8,05	3,59	3,28	3,83	13,6	0,07	0,07	0,38
	Mediana	2,3	1,8	2,9	2,3	3,3	2,6	3,1	2,5	5,0	0,05	0,05	0,4
	Màxim	79	18,6	53,2	31,6	86,2	18,4	17	80	179,1	0,15	0,17	0,46
	Mínim	1,5	0,6	1,7	1,7	1,2	1,6	0,8	0,5	4,0	0,04	0,04	0,32

Taula 3.14 Resum estadístic a partir dels resultats de la determinació de pesticides en aigües del PNAE.

Determinació de microcontaminants orgànics

Mitjanes dels 8 valors per a cada punt de mostreig

MOSTRES		DDT	DDE	DDD	Lindà	Ep. Hept.	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Permetrina	Atrazina	Simazina	Malatió
Reserva Salada		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSM01	Passera riera interior	3,16	1,59	2,86	5,01	4,46	3,36	3,04	3,38	14,2	0,07	0,07	0,38
RSM02	Passera riereta Mar	2,35	1,93	2,83	2	3,18	2,05	3,7	1,58	4,0	0,07	0,08	0,36
RSM03	Rogera	3,29	1,51	2,87	5,61	4,91	2,86	3,03	2,07	4,9	0,06	0,06	0,37
RSM04	Bassa connectada	4,29	2,23	3,37	5,97	14,03	2,57	3,23	3,1	10,6	0,07	0,07	0,38
RSM05	Estany Túrries interio	2,75	1,68	3,13	5,87	2,35	2,57	3,18	6,08	55,9	0,06	0,07	0,38
RSM06	Comporta Almatà	3,6	1,59	2,86	3,71	5,31	2,64	3,09	2,79	28,0	0,07	0,07	0,38
RSS01	Rec Corredor	3,16	3,48	2,86	4,75	3,33	2,64	3,89	1,96	16,7	0,08	0,07	0,39
RSS02	Rec Muntanyeta	4,01	1,61	3,03	7,31	16,09	3,03	4,91	3,13	23,5	0,06	0,07	0,39
RSS03	Riereta	3,28	1,55	3,05	5,25	5,78	2,68	2,43	4,67	18,5	0,07	0,07	0,38
RSS04	Bassa Tamariu	3,56	1,61	3,03	5,14	7,47	2,57	3,23	1,89	13,9	0,06	0,07	0,37
RSS05	Estany d'en Túrries	3,29	1,61	3,03	8,16	2,2	2,87	3,23	2,66	9,0	0,06	0,07	0,39
	Mitjana	3,39	1,87	2,99	5,44	6,39	2,75	3,36	3,01	18,2	0,07	0,07	0,38
	Mediana	2,3	1,8	2,9	2,3	3,3	2,4	3,1	2,5	5,0	0,05	0,05	0,4
	Màxim	8,5	17,2	6,3	24,4	56,9	9,4	12,7	27,1	306,9	0,14	0,15	0,46
	Mínim	1,5	0,6	1,7	1,7	1,2	1,6	0,8	0,5	3,9	0,04	0,04	0,32
Aigües Superficials													
SPM01	Riu Muga	5,91	2,14	2,87	14,34	5,83	3,11	3,03	2,07	7,1	0,26	0,06	0,37
SPM02	Riu Fluvià	3,29	1,51	2,87	4,09	5,91	2,91	3,03	2,07	4,4	0,06	0,06	0,37
SPM03	Rec Sirvent	3,64	1,52	2,9	8,28	21,7	3,56	2,48	2,42	8,5	0,15	0,06	0,38
SPM04	Riu Muga,EDAR	3,29	1,61	3,03	6,24	5,63	2,57	3,23	1,89	4,4	0,11	0,07	0,39
	Mitjana	4,06	1,71	2,92	8,23	8,85	3	2,98	2,09	5,9	0,14	0,06	0,38
	Mediana	2,3	1,6	2,9	3,1	3,3	2,6	2,9	2,5	4,0	0,05	0,05	0,4
	Màxim	24,9	5	3,9	31,1	73,9	6,1	8	3,8	25,4	1,28	0,15	0,46
	Mínim	1,5	0,6	1,7	1,7	1,3	1,6	0,8	0,5	3,3	0,04	0,04	0,32

Taula 3.14 Resum estadístic a partir dels resultats de la determinació de pesticides en aigües del PNAE.

3.5 Bibliografia.

X. Doménech , “Química del Suelo. El impacto de los contaminantes”, 1ª Edició, Miraguano Ediciones, Madrid. 1995.

E. Pramauro, “Els pesticides i el medi ambient”, Universitat de València, València. 1990.

S. Manahan, “Environmental Chemistry”, Lewis Publishers. Boston, 4ª Edició. 1991.

P. O’Neil, “Environmental Chemistry”, 2ª Edició, Chapman and Hall.Londres.1993.

H.S. Stoker and S.L. Seager, “Química Ambiental, Contaminación del aire y del agua”, Editorial Blume, 1ª edició. Barcelona. 1981.

I.L. Marr, M.S. Cremer i J.L. Gómez-Ariza, “Química Analítica del Medio Ambiente”, International Textbook Company, Editorial Universidad de Sevilla, 1ª edició, Sevilla. 1990.

D. Barceló, “Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water”, *Journal of Chromatography*, **643**, 117-143. 1993.

S.Hatrík i J. Tekel, “Extraction methodology and cromatography for the determination of residual pesticides in water”, *Journal of Chromatography A*, **733**, 217-233. 1996.

S. Lacorte, S. Lartiges, P. Garrigues i D. Barceló, “Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine waters”, *Environmental Science and Technology*, **29 (2)**, 431-438. 1995.

J.R. Dean, G. Wade i I.J. Barnabas, “Determination of Triazine herbicides in environmental samples”, review, *Journal of Chromatography A*, **733**, 295-335. 1996.

M. Martínez Galera, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich i M.D. Gil García, “Determination of cypermethrin, fenvalerate and *cis-trans*-permethrin in soil and groundwater by high-performance liquid chromatography using partial least-square regression”, *Journal of Chromatography A*, **727**, 39-46. 1996.

C. Planas, J. Caixach, F.J. Santos i J. Rivera, “Occurrence of pesticides in spanish surface waters, analysis by High Resolution Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry”, *Chemosphere*, **34 (11)**, 2393-2406. 1997.

J.W. Readman, T.A. Albanis, D. Barceló, S. Galassis, J. Tronczynski i G.P. Gabrielides, “Herbicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey”, *Marine Pollution Bulletin*, **26 (11)**, 613-619. 1993.

R.J. Gilliom, US National Water Quality Assessment. GS Pesticide National Synthesis Project, "Pesticides in Surface Waters", pàgina de Web, <http://water.wr.usgs.gov/pnsp/sw/sw4.html> .(1997).

J.K. Stanner i M.E. Wieczorek, "Pesticide distributions in surface water", *Journal AWWA*, november , 1996.

M. Berg, S.R. Müller i R.P. Schwarzenbach, "Simultaneous determination of Triazines including Atrazine and their major metabolites Hydroxyatrazine, Desethylatrazine, and Deisopropylatrazine in natural waters", *Analytical Chemistry*, **67**, 1860-1865. 1995.

Deli Saavedra, *Projecte Llúdriga*, Universitat de Barcelona-PNAE, 1995.

J. Albaiges; J. Algaba; P. Arambarri; F. Cabrera; G. Baluja; L.M. Hernández i J. Castroviejo, "Budget of organic and inorganic pollutants in the Doñana National Park (Spain)", *The Science of the total Environment*, **63**, 13-28. 1987.

G. Baluja; J. González; C. Rico i L.M. Hernández, "Sources and transport of organochlorine compounds and heavy metals into waters of the National Park of Doñana", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **40**, 233-239. 1985.

S.C. Knight i C.M. Cooper, "Insecticide and Metal contamination of a mixed cover agricultural watershed", *Water Science Technology*, **33 (2)**, 227-234. 1996.

S.D. Kilikidis, A.P. Kamarianos i X.N. Karamanlis, "Seasonal fluctuations of organochlorine compounds in the water of the Strimon River (N. Greece)", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **49**, 375-389. 1992.

K.S. El-Gendy, A.A. Abdalla, H.A. Aly, G. Tantawy i A.H. El-Sebae, "Residue levels of chlorinated hydrocarbon compounds in water and sediment samples from Nile branches in the Delta, Egypt", *Journal of Environmental Science and Health*, **B26(1)**, 15-36. 1991.

A.T. Mhalanga i T.J. Madziva, "Pesticide residues in Lake Mchlwaine, Zimbabwe", *Ambio*, **19(8)**, 368-372. 1990.

O. Hutzinger (Editor), "The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part B, Anthropogenic Compounds", Springer, Berlin. 1982.

T.T. Pham i S. Proulx, "PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St. Lawrence River", *Water Research*, **31(8)**, 1887-1896. 1997.

M.J. Fernández, C. García, R. García-Villanova i J.A. Gómez, "Evaluation of Liquid-solid extraction with a new sorbent and liquid-liquid extraction for multiresidue pesticides. Determination in raw and finished drinking waters", *J. Agric. Food Chem.*, **44(7)**, 1790-1795. 1996.

F. Hernández, I. Morell, J. Beltrán, F.J. López, "Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in ground-water: application to samples from the Comunidad Valenciana, Spain", *Chromatographia*, **37 (5/6)**, 303-312. 1993.

P. Parrilla i J.L. Martínez Vidal, "Determination of pesticide residues in water using LLE or SPE and HPLC/DAD detection", *Analytical Letters*, **30(9)**, 1719-1738. 1997.

M.T. Koterba, W.S.L. Banks i R.J. Shedlock, "Pesticides in shallow groundwater in the Delmarva Peninsular", *Journal of Environmental Quality*, **22**, 500-518. 1993.

F. Gold-Bouchot, T. Silva-Herrera i O. Zapata-Pérez, "Chlorinated pesticides in the Rio Palizada, Campeche, Mexico", *Marine Pollution Bulletin*, **26(11)**, 648-650. 1993.

J.M. López-Martín, J. Ruiz-Olmo, A. Borrell i J. Nadal, "Nivells de compostos organoclorats als peixos d'aigües continentals de Catalunya. DARP. Generalitat de Catalunya. 1993.

M.T. Galceran, F.J. Santos, J. Caixach i J. Rivera, "PCBs and Chlorinated Pesticides in shellfish of a Deltaic environment", *Chemosphere*, **27(7)**, 1183-1200. 1993.

M.T. Terán i M. Sierra, "Organochlorine insecticides in Trout, *Salmo trutta fario*, taken from four rivers in León, Spain", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **38**, 247-253. 1987.

M. Blanchard, M.J. Teil, A.M. Carru, A. Chesterikoff i M. Chevreuil, "Organochlorine distribution and monoorthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus Rutilus*) from River Seine", *Water Research*, **31(5)**, 1455-1461. 1997.

Conclusions

Dels resultats obtinguts de l'anàlisi de les aigües, dels sediments i dels peixos del Parc Natural dels Aiguamolls de l'Alt Empordà es poden extreure una sèrie de conclusions relacionades amb els objectius plantejats en aquest estudi.

1.- L'alcalinitat de les aigües superficials de la zona té un valor mig de 4,88 meq/l que és superior al valor d'1 meq/l reportat a la bibliografia per les aigües naturals. En general, els valors de l'alcalinitat són més grans a la Reserva Salada que a la Reserva Dolça. El pH de les aigües analitzades varia entre 5,5 i 8,5 per tant, l'espècie de carboni inorgànic majoritària a aquests valors de pH seria el bicarbonat.

2.- Les concentracions de clorurs i de sulfats varien molt al llarg del període estudiat. Evidentment les concentracions de clorurs són més grans en la Reserva Salada, els valors màxims es determinaren en el mes de maig i es deuen a la baixa pluviometria durant la primavera del 1997 i a fenòmens d'evaporació. Pels sulfats els valors també han estat superiors en la Reserva Salada que en la Reserva Dolça, superant en la quasi bé tots els punts el valor mig d'11 mg/l de les aigües continentals. La precipitació de sulfats procedents de l'aerosol marí seria la causa d'aquest increment.

3.- L'anàlisi dels cations i sobretot del calci i del magnesi ens ha permès determinar la gran duresa de les aigües de les aigües del PNAE. En la zona de la Reserva Dolça les concentracions dels cations segueixen l'ordre: $\text{Ca} @ \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$. En alguns punts d'aquesta reserva, concretament en el riu Fluvià, s'han obtingut valors relativament alts pel Na i el Ca degut a l'intrusió marina. En les aigües de la Reserva Salada, l'ió predominant és el sodi, seguit del magnesi. Els punts amb concentracions més altes de sodi presenten també concentracions altes de clorurs. La variació temporal de les concentracions d'anions i cations esta fortament influenciada per la meteorologia, quantitat de pluja caiguda, evaporació i temporals que provoquen l'entrada d'aigua salada.

4.- Les concentracions de metalls pesants (Ni, Cu, Cr, Cd i Pb) en les aigües superficials del PNAE són molt baixes (ng/l) i el nivell de contaminació per aquestes substàncies no és significatiu si comparem els valors mitjos trobats amb els permesos per la legislació d'aigües potables. L'única excepció és el crom que presenta un valor màxim, en alguns punts, 8 vegades superior. Al comparar els resultats obtinguts amb els d'altres indrets es confirma el baix nivell de contaminació. No obstant, la concentració de plom en les aigües s'ha incrementat en la zona en els darrers anys. En general, les concentracions mitjanes són superiors en la Reserva Salada que en la Reserva Dolça, excepte pel coure. Els nivells més baixos de concentració per a tots els metalls s'han obtingut en el mes d'agost.

5.- Les quantitats de metalls pesants en els sediments són, per a tots ells, superiors a les trobats en les aigües superficials. Els factors de concentració més grans corresponen a la reserva salada i el metall que més es concentra és el plom, encara que també el crom

presenta factors de concentració relativament elevats. Ambdós metalls presenten en els sediments processos de biometilació que afavoreixen la seva acumulació. Els nivells de metalls en sediments en el PNAE són similars als d'altres llocs, només en el cas del plom, els valors obtinguts són lleugerament superiors. Cal remarcar que s'ha detectat un petit increment de la concentració d'aquest metall en els sediments del PNAE des de l'últim estudi realitzat en la zona.

6.- Els resultats obtinguts en l'anàlisi de metalls pesants en múscul de peix confirmen la baixa contaminació per metalls pesants de la zona dels PNAE. Els peixos són bioindicadors mòbils i per tant els nivells de concentració dels metalls s'han de relacionar a més del punt de presa de mostra amb tota la zona. Les concentracions de metalls en els peixos analitzats són inferiors a les trobades en els sediments i superiors a les de les aigües superficials. Els factors de concentració que mesuren la bioacumulació dels metalls són inferiors als dels sediments. Els valors més alts corresponen al coure que és també el metall que presenta una concentració més gran entre els analitzats. Un exemplar de *Liza Ramada* pescat a La Rogera va donar concentracions relativament altes de coure, crom, plom i níquel. La comparació de resultats amb altres estudis que es poden trobar en la bibliografia es fa difícil ja que els valors que s'obtenen depenen de l'espècie i de la part del peix analitzada a més de la contaminació de la zona. En les mostres pescades en les aigües del PNAE, les concentracions de coure i plom són similars a les trobades en altres indrets, en canvi les concentracions de crom són superiors a les d'altres llocs, per la resta de metalls analitzats les concentracions són inferiors a les reportades a la bibliografia. Cap de les mostres analitzades ha superat les concentracions de plom, cadmi i coure que les farien no aptes pel consum humà.

7.- A partir de les dades d'anàlisi de pesticides en les aigües superficials del PNAE es pot observar que els nivells de pesticides en la zona són molt baixos i en molts casos estan per sota dels límits de detecció del mètode emprat per la seva anàlisi, encara que els valors són molt variables segons el punt de presa de mostra i el període de l'any. La variació estacional d'aquestes substàncies està relacionada amb l'origen agrícola de la contaminació per compostos orgànics. Entre els pesticides organoclorats, el lindà i l'epòxid d'heptaclor són els que més sovint s'han detectat en les mostres d'aigua. Pel lindà, els valors màxims corresponen als mesos d'abril i maig, època d'aplicació als conreus. L'atrazina, un dels herbicides més emprat arreu del món, s'ha pogut determinar en tots els punts de la reserva dolça en el mes de maig. Els valors més alts corresponen al riu Muga i al Rec Sirvent. En el primer, el valor de 1,28 mg/l determinat supera amb escreix el valor permès per la legislació comunitària per a aigües potables que és de 0,1 mg/l. Les concentracions d'atrazina en altres punts, SPM03, RDS01 i RDM10 han estat també superiors a aquest valor. Malgrat que el seu ús està prohibit, s'ha pogut determinar DDT i els seus isòmers DDD i DDE en algunes mostres. També s'han determinat altres pesticides organoclorats com l'aldrin, l'endrin i el dieldrin encara que en menys mostres que el lindà. La permetrina, un insecticida d'ampli espectre, va presentar un valor molt alt de concentració en el punt RSM05 en les dades del mes de novembre. Els bifenils policlorats s'han identificat en moltes de les mostres analitzades, corresponent la majoria d'elles als mesos de desembre, abril, juny i agost.

Aquestes substàncies són d'origen industrial i en les zones rurals es poden dispersar a partir de les bombes hidràuliques que s'empren per extreure l'aigua dels pous. Els resultats obtinguts s'han comparat amb un estudi anterior realitzat a la zona. Els valors pel lindà i l'atrazina són similars als reportats a l'any 1994, però en el nostre estudi s'han detectat més pesticides i PCBs. En general, si comparem amb altres dades de la bibliografia, les concentracions de pesticides i PCBs en les aigües superficials del PNAE són inferiors a les determinades en altres indrets.

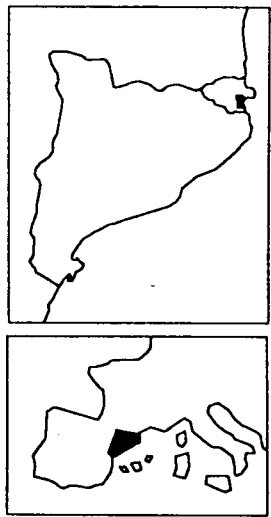
8.- Els pesticides determinats en les aigües d'entrada a les depuradores d'Empuriabrava i de Palau-saverdera i les seves concentracions són similars a les de les aigües superficials de la zona del PNAE. En general, les concentracions d'aquestes substàncies disminueixen en les aigües de sortida després del tractament. La disminució es pot atribuir a l'adsorció de la majoria dels contaminants pels fangs de tractament, encara que en alguns casos, els mateixos fangs poden aportar, degut a processos de desorció, més càrrega contaminant a les aigües. Temperatures més altes, a l'estiu, poden afavorir aquest procés de desorció. En les aigües d'entrada a la potabilitzadora d'Empuriabrava, només s'ha determinat epòxid d'heptaclor i permetrina, a l'igual que en les aigües ja tractades. Les concentracions trobades no arriben als màxims permessos, segons la legislació vigent (BOE 20/9/90), per les aigües potables. En les aigües subterrànies analitzades al mes de novembre no es van detectar microcontaminants orgànics, en canvi en les mostres recollides a finals de febrer es varen determinar, la permetrina en tots els punts, l'epòxid d'heptaclor en dos punts i un isomer del lindà, el d-HCH en un dels punts. En el Pou nº 3, la suma de les concentracions dels tres pesticides és superior al màxim permès per la legislació d'aigües potables (500 ng/l). Els nivells de permetrina trobats en tots els pous es podrien correlacionar amb les concentracions màximes d'aquesta substància determinades en el mes de novembre en les aigües superficials.

9.- A diferència de les aigües superficials, en el 100% de les mostres de sediments analitzats s'han detectat lindà, DDT i Endrin, en un 83,3 % de les mostres s'ha determinat epòxid d'heptaclor, en un 66,6 % DDD i amb percentatges menors, DDE, aldrin i dieldrin. Els PCBs donen positius en un 100% de les mostres. Els sediments contenen més contaminants que les aigües, els factors de concentració calculats a partir de les concentracions de pesticides en els mateixos punts són força elevats i molt variables. Els factors de concentració més grans corresponen a l'epòxid d'heptaclor en els punts de la reserva salada, RSM01, RSM02 i RSM03. El lindà també presenta uns factors de concentració relativament elevats en la mateixa zona. Les variacions en els valors dels factors de concentració es deuen al diferent contingut en matèria orgànica dels sediments en funció de la seva localització i de la seva homogeneïtat. Els resultats obtinguts s'han comparat amb els d'altres zones obtenint-se diferents resultats, comparat amb la zona de l'Otocalofa Creek dels Estats Units, els nivells de lindà, aldrin, endrin i epòxid d'heptaclor són superiors en el PNAE però el nivell de contaminació en aquesta àrea és inferior al del Parc Nacional de Doñana i al riu Guadalquivir.

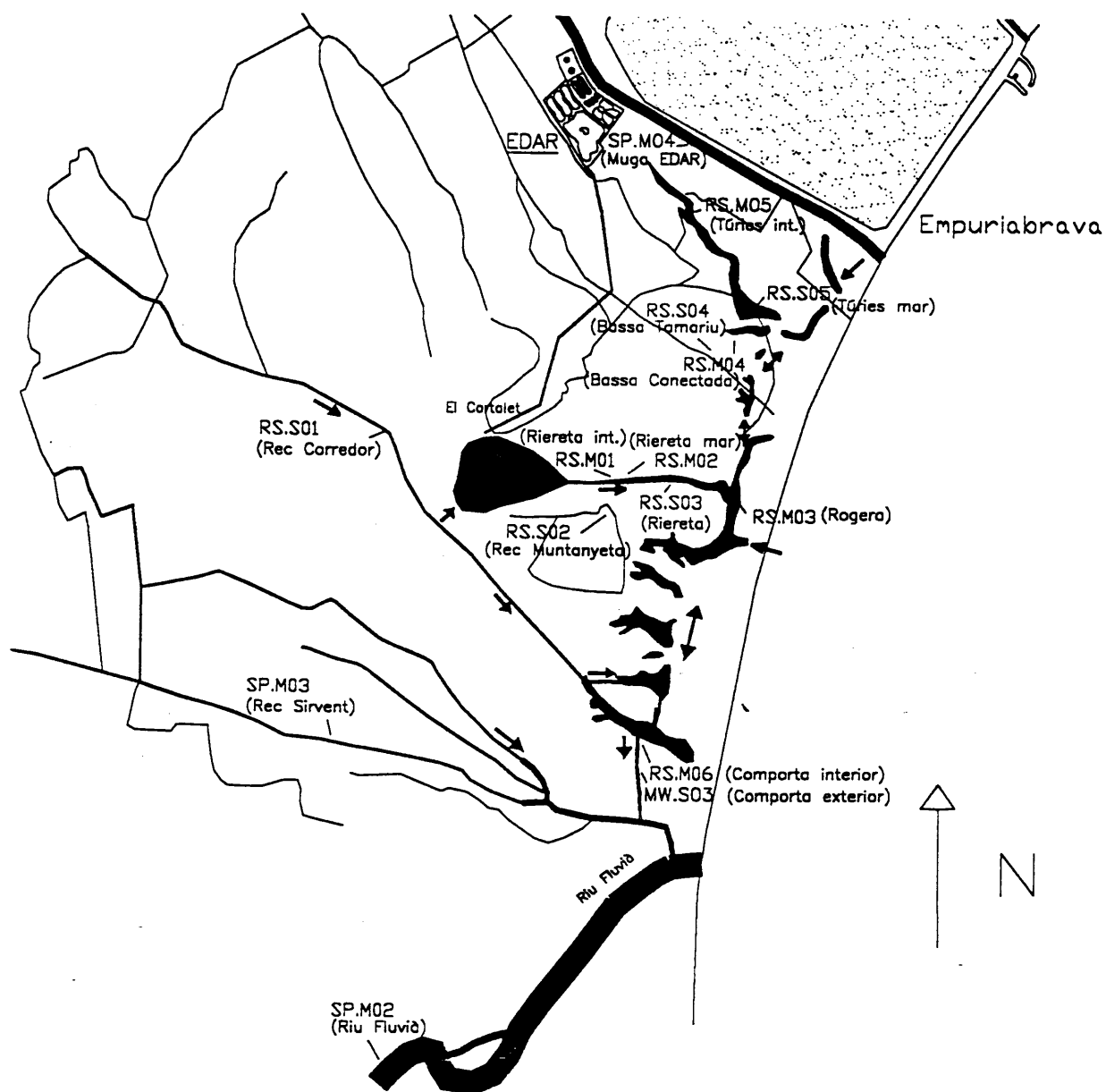
Conclusions.

10.- L'anàlisi de microcontaminants orgànics en múscul de peix d'exemplars pescats en tres punts del PNAE va donar com a resultat més important la no presència de PCBs en les mostres i les baixes concentracions de pesticides presents en les mateixes. Els pesticides determinats en el 100% de les mostres foren el dieldrin i l'epòxid d'heptaclor, en un 66,6% de les mostres, l'aldrin i en 33,3% de les mostres, el lindà i el DDD. Els valors de concentració mitjana són tots ells molt baixos (ppb).

11.- En conjunt la qualitat de les aigües, dels sediments i dels peixos de la zona del PNAE és bona respecte la contaminació química produïda per metalls pesants (Ni, Cu, Cr, Cd i Pb) i microcontaminants orgànics (pesticides i PCBs). Les concentracions de totes aquestes substàncies són molt baixes en les aigües i els peixos, però presenten valors més alts en els sediments. En el cas dels metalls, caldria monitoritzar el comportament del crom i del plom. El primer perquè presenta concentracions relativament altes en alguns dels punts (de l'ordre de les ppm) i el segon perquè s'ha incrementat la seva concentració en l'àrea en els darrers anys. Els nivells dels pesticides s'haurien de controlar més durant el període d'aplicació en els conreus (mesos de març a juny), sobretot en els rius Muga i Fluvià i en els canals de regadiu. En aquest cas les substàncies a monitoritzar serien, el lindà, l'epòxid d'heptaclor, la permetrina, l'atrazina i la simazina. Tant en el cas dels sediments com de les aigües s'hauria de fer un seguiment de les concentracions de PCBs atesa la seva persistència i ús.

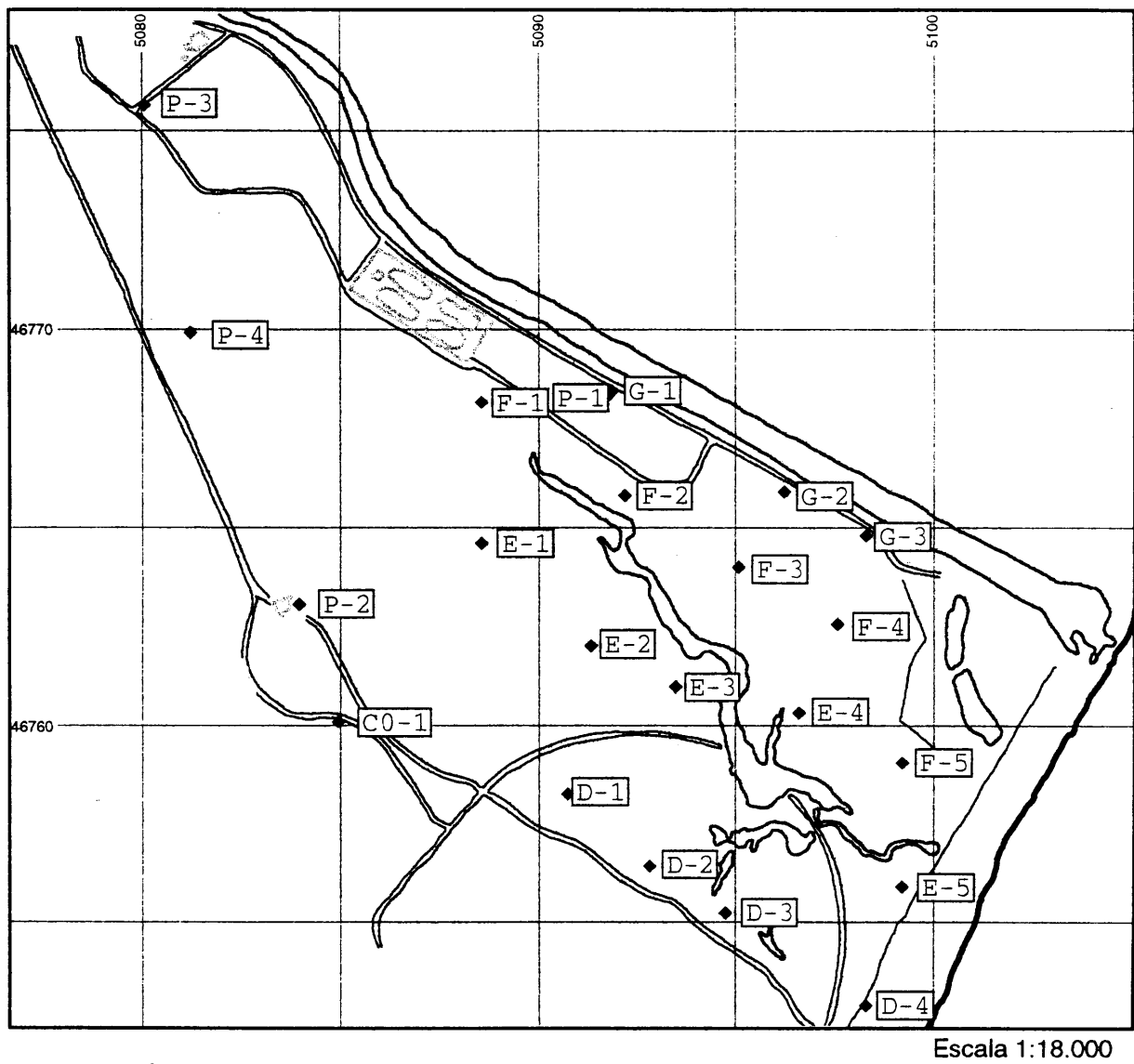


Mapa nº 1. Situació dels punts de mostreig en la zona del Parc Natural dels Aiguamolls de l'Alt Empordà. Reserva Dolça (RD) i Reserva Salada (RS).



Mapa n° 2. Localització dels punts de presa de mostra de la Reserva Salada (RS) i de les Aigües Superficials (SP).

Introducció.



Mapa n° 3. Localització dels punts de presa de mostra per l'anàlisi d'aigües subterrànies