

NIVELLS DE METALLS AL RIU EBRE EN LA COMARCA DE LA RIBERA D'EBRE

NÚRIA FERRÉ-HUGUET

JOSÉ L. DOMINGO

Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental (LTSM)

Centre de Tecnologia Ambiental Alimentària i Toxicològica (TecnATox)

Facultat de Medicina i Ciències de la Salut. Reus. URV

RESUM

Les quantitats absolutes de metalls dipositades al pantà de Flix són relativament elevades i podrien representar un perill potencial de contaminació de tot el tram de l'Ebre situat aigües avall.* En general, en els 9 punts de la Ribera d'Ebre estudiats, no es va observar contaminació puntual per metalls en l'aigua fluvial. Entre el pantà de Flix i la desembocadura del riu Ebre, es va detectar un augment dels nivells d'alguns metalls superiors als de Flix, i possiblement deguts a l'activitat humana. Molts dels compostos metàl·lics eren poc solubles en aigua i només es van dissoldre en una part molt petita o en episodis molt puntuals. La matèria fina particulada que provenia dels sediments, i en la qual es podien adsorbir els metalls, era transportada aigües avall, i es va considerar com la principal font de dispersió dels residus emmagatzemats a Flix. Els nivells en sediments indicaren que existia un cert escapament de mercuri procedent del pantà de Flix.

INTRODUCCIÓ

Els estudis de la qualitat de les conques hidrogràfiques han adquirit un gran interès en les últimes dècades, a causa de l'increment de la població en les seves riberes, al creixent grau d'industrialització i al ressorgiment del sector primari (CHE, 1998). La importància que té l'estudi dels metalls pesants i metal·loides en les conques dels rius és deguda, també, a l'elevada toxicitat

* Aquest article és un resum d'un treball més ampli titulat "Què li passa al riu de la Ribera d'Ebre?", presentat el 2007 a la XIII convocatòria del Premi d'Assaig Artur Bladé, el jurat del qual en va suggerir la publicació.

d'aquests elements, a la seva alta persistència i a la ràpida acumulació d'una gran part en els organismes vius (Ferré-Huguet, 2007). Les concentracions de metalls en les aigües estan directament relacionats amb les activitats humanes (agricultura, ramaderia, indústria) i les descàrregues dels afluents. Els metalls no s'eliminen generalment dels ecosistemes aquàtics per processos naturals, ja que no són biodegradables (Ocampo-Duque et al., 2006). D'entre els potencialment més tòxics caldria destacar: l'antimoni (Sb), l'arsènic (As), el beril·li (Be), el cadmi (Cd), el coure (Cu), el crom (Cr), el mercuri (Hg), el níquel (Ni), el plom (Pb), el seleni (Se) i el zinc (Zn).

Les aigües acostumen a ser el camí natural a partir del qual aquests contaminants s'integren al cicle global de l'ecosistema. És potser per aquesta raó que actualment han adquirit una gran importància com a indicadors de la qualitat ecològica dels rius (CHE, 1998). Els metalls tenen tendència a formar associacions amb substàncies de tipus mineral (carbonats, sulfats, silicats, etc.), i en menys grau amb substàncies orgàniques (Chapman et al., 2003). Totes aquestes associacions afavoreixen l'acumulació al medi, principalment en els sòls i els sediments dels llacs, rius i mars (Rosas, 2001). Poden transferir-se també fàcilment de fases sòlides (sediments, partícules en suspensió) a líquides (aigua) i viceversa, afavorits per variacions dels components ambientals i biòtics. Per tant, ni les aigües ni els sediments són compartiments estancs de metalls. Tot això pot incorporar-los a la flora i la fauna de l'ecosistema, i arribar finalment a l'home, ja sigui a través de la cadena tròfica o de l'aigua (Audry et al., 2004c).

Els efectes tòxics dels metalls no es detecten fàcilment a curt termini. La majoria dels organismes van incorporant lentament els metalls als seus teixits, i a causa de la naturalesa d'aquests contaminants, s'acumulen en els organismes, ja que molts són difícils d'eliminar (Kominkova i Benesova, 2004). Per tant, els metalls són elements que poden tenir un paper important en els organismes, alguns en ser part fonamental de les seves funcions fisiològiques. Alguns són oligoelements o micronutrients; és a dir, són elements imprescindibles per al manteniment dels sistemes bioquímics dels éssers vius, inclòs l'home (Chandra Sekhar et al., 2005). Existeixen evidències experimentals que han demostrat el grau d'importància biològica que els ions metàl·lics tenen sobre els sistemes vius, i que segueixen un patró similar a la seva biodisponibilitat en la naturalesa (Fergusson, 1990). Però poden actuar també com a tòxics potents, tant per als éssers humans com per a l'ecosistema, en funció de quines siguin les seves vies d'exposició, les dosis absorbides o la naturalesa química del metall. Les seves concentracions han de ser sempre inferiors a 0,01% de la massa total de l'organisme (Goel, 2006). Cal destacar el manganès (Mn), el crom, el zinc, el coure o el ferro (Fe). D'altres, acostumen a trobar-se en els éssers vius perquè estan àmpliament distribuïts en l'escorça terrestre (Boluda et al., 2002; Gil et al., 2004). Alguns exemples els trobem en el plom, el níquel, el vanadi (V), el mercuri, el cadmi i l'arsènic, entre altres (Bruce King, 1997). Petites variacions en les seves concentracions, tant disminucions com

augmentos, poden produir efectes nocius. Sempre en funció dels nivells als quals es trobin, poden arribar a ser tòxics i a vegades produir efectes greus i crònics, fins i tot letals en els éssers vius. Alguns metalls són considerats com cancerígens per l'Agència Internacional per a la Recerca del Càncer (IARC) (Batista et al., 1996).

L'any 2004, va sortir a la llum pública un estudi dut a terme pel Consell Superior d'Investigacions Científiques i la Universitat Autònoma de Barcelona (2004) que pretenia avaluar l'estat ambiental del riu Ebre al pantà de Flix (Ribera d'Ebre, Tarragona). Els investigadors van concloure que les quantitats absolutes de metalls dipositades al pantà de Flix eren degudes a l'activitat de la fàbrica electroquímica de Flix i presentaven valors molt elevats. Es va suposar, llavors, que representaven un perill potencial de contaminació massiva de tot el tram de l'Ebre situat aigües avall, fins a la seva desembocadura. En el cas del Hg s'havien calculat entre 10 i 18 tones emmagatzemades en els sediments del pantà, sota la influència de la seva aigua, adherits als sediments i a la matèria particulada.

Per tot el que s'ha exposat anteriorment, l'objectiu general de l'estudi va ser la diagnosi de la situació del riu Ebre a la comarca de la Ribera d'Ebre mitjançant la determinació de 20 metalls pesants i metal·loides —Al (alumini), As, Ba (bari), Be, Cd, Co (cobalt), Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo (molibdè), Ni, Pb, Sb, Se, Sn (estany), Tl (tal·li), V i Zn— en aigües superficials fluvials i en sediments fluvials superficials de poblacions riberenques de la zona d'estudi. Es pretenia elaborar una base de dades de concentracions d'aquests contaminants en aigua fluvial i sediments superficials, per tal de conèixer de forma més real i exacta els efectes potencials de les diferents fonts de contaminació sobre els ecosistemes i la població.

MATERIAL I MÈTODES

Zona d'estudi

L'àrea d'estudi va incloure 9 punts de mostreig situats al llarg de tota la comarca de la Ribera d'Ebre. La comarca es va dividir en tres trams diferents. En el primer tram es pretenien avaluar els nivells basals de contaminació del riu Ebre aigües amunt de l'electroquímica de Flix, cap a la frontera entre l'Aragó i Catalunya. Diferents investigadors ja havien apuntat anteriorment una important contaminació de les aigües i els sediments a l'Aragó (Ramos et al., 1999b; Terrado et al., 2006). Per aquest primer tram els punts de mostreig van ser: càmping de Riba-roja, presa de Riba-roja i el Club Nàutic de Riba-roja (fig. 1). En el tram 2, es va incloure l'anomenat "punt calent", i la zona potencialment més contaminada segons indicaven els estudis previs realitzats. Aquest tram va incloure les poblacions de Flix, Ascó i Garcia. Finalment, i per tal de veure si existia un transport de contaminants aigües avall, es van prendre mostres a Móra d'Ebre, Miravet i Rasquera, com a tram 3.

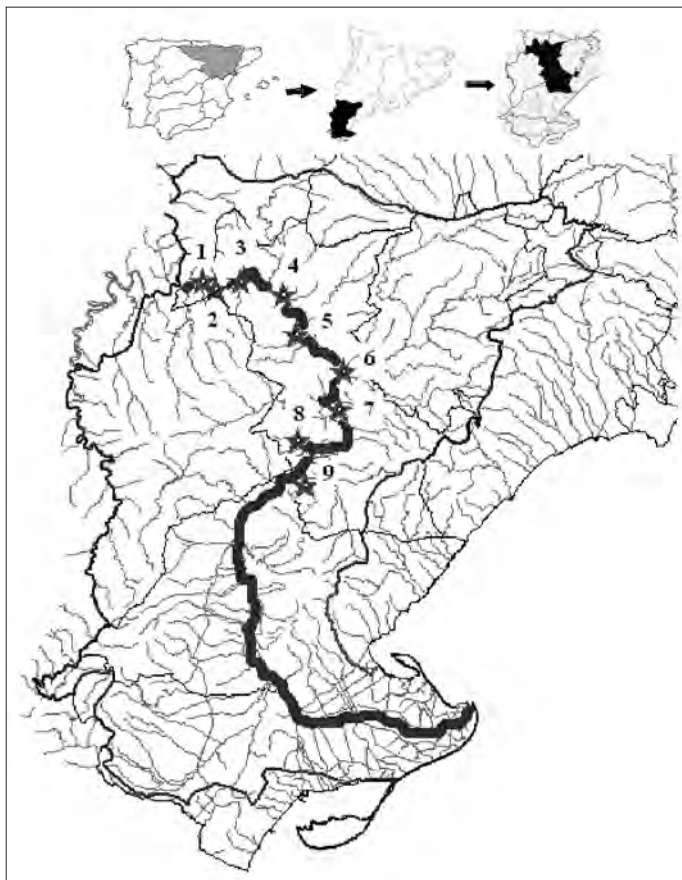


Fig. 1. Zona d'estudi.
Localització dels punts de mostreig i trams estudiats durant el 2005 i 2006. TRAM 1, els punts de mostreig van ser: 1) càmping de Riba-roja d'Ebre; 2) presa de Riba-roja; 3) Club Nàutic de Riba-roja. TRAM 2, mostres a: 4) Flix; 5) Ascó; 6) Garcia. TRAM 3, presa de mostres a: 7) Móra d'Ebre; 8) Miravet; 9) Rasquera

Mostreig d'aigua fluvial superficial

Per a la presa de mostra d'aigua fluvial superficial es va seguir la metodologia proposada per American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA-AWWA-WPCF, 2006). Es va efectuar a una distància d'uns tres metres de la llera del riu, l'embassament o el pantà. Les mostres van ser recollides, durant els mesos de març dels anys 2005 i 2006, aigües amunt de qualsevol descàrrega d'aigua residual urbana o industrial. El mostreig es va realitzar en la zona de màxim corrent de l'aigua dins d'aquesta distància màxima, tot intentant no agitar els sediments ni provocar un excés de partícules en suspensió, i sempre a una profunditat d'entre 0,25 i 1,50 metres (Ferré-Huguet, 2007). L'aigua superficial es va recollir amb una galleda de polietilè (PE) lligada a una corda, tal i com es mostra en la figura 2. Immediatament després del mostreig, es va acidificar l'aigua fins a un pH < 2,00, i es va homogeneïtzar i identificar la mostra. Posteriorment, les mostres es van transportar i conservar a 4°C aproximadament, fins a la determinació dels metalls (Tamasi i Cini, 2004).

Mostreig i pretractaments de sediments fluvials superficials

Els sediments són bons monitors quan es tracta d'estudiar la contaminació a llarg termini (Schuhmacher et al., 1995; SedNet, 2004), i es poden fer servir com a referència de la concentració de metalls (Rosas, 2001). Per als sediments superficials i de ribera, la distància màxima a la llera el riu havia de ser d'1 metre. Es va utilitzar un mostrejador (*corer*) de mà d'acer inoxidable, tot utilitzant únicament 250 cm³ de sediment superficial humit. Aquesta quantitat representava només els 5 primers centímetres superiors del sediment (Audry et al., 2004b; Kominkova i Benesova, 2004; Demirak et al., 2006). La tècnica de mostreig utilitzada es representa a la figura 2. Es van prendre entre 5 i 10 rèpliques de sediments per a cada punt. Les mostres es dipositaven en envasos de polipropilè (PP) amb tancament hermètic, i es conservaren entre 2 i 8°C, correctament identificades. Posteriorment es van assecar a 45°C, triturar, tamisar i digerir amb àcid nítric per a la determinació dels metalls (Mari et al., 2007; Ocampo-Duque et al., 2008).

Anàlisi de metalls

Les anàlisis i determinacions dels 20 metalls pesants i metal·loides es va dur a terme als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB). Es van utilitzar diferents tècniques específiques per a cada metall i cada matriu. Per a l'anàlisi de les seves concentracions van ser utilitzats: el plasma

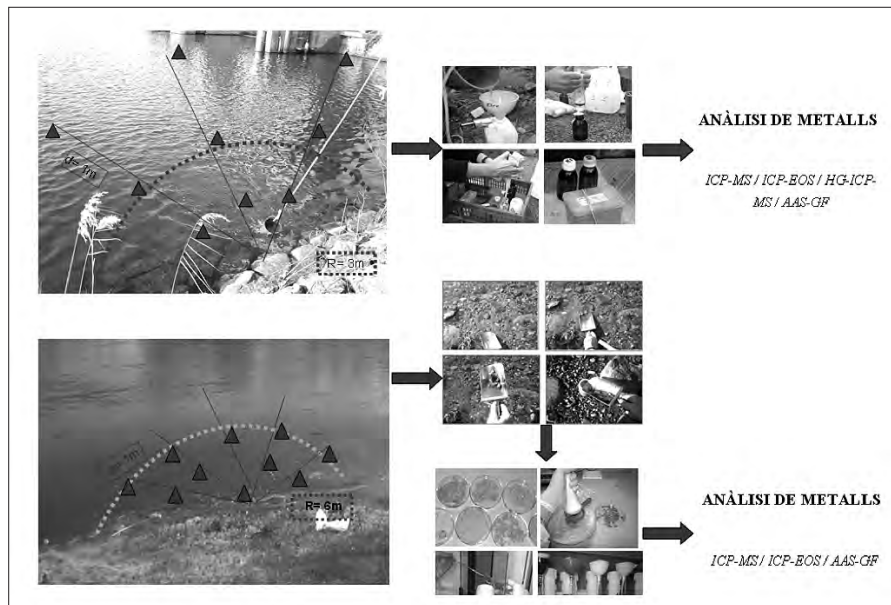


Fig. 2. Presa de mostra, pretractaments i anàlisi de metalls en mostres d'aigua fluvial i sediments superficials

d'inducció acoblat a espectrometria de masses (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000); l'espectròmetre d'ICP-MS Agilent 7500ce, amb cel·la de reacció per a eliminació d'interferències i generació d'hidrurs (HG-ICP-MS); l'espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 RL) i l'espectrofotometria d'absorció atòmica amb forn de grafit (AAS-GF, Varian Spectrophotometer, Spectra A-30). En tots els casos, les determinacions es van sotmetre als corresponents controls de qualitat interns i externs. S'utilitzaren els mètodes estandarditzats i materials de referència certificats per organismes internacionals de referència.

Anàlisi estadística i representació dels resultats

La significació estadística dels resultats es valorà amb l'anàlisi de la variança (ANOVA), el test estadístic de la *t* de Student, el de Kruskal-Wallis, o el de la *U* de Mann-Whitney, segons si les mostres seguien una distribució paramètrica o no. Es considera significativa una probabilitat igual o menor al 5% ($P < 0,05$). La distribució de les concentracions de cada metall pesant, s'estudià mitjançant anàlisi de variança (ANOVA). Tots els càlculs s'executaren mitjançant el *software* del programa estadístic SPSS-14.00.

Per tal de representar els resultats es va utilitzar Anàlisi de Components Principals (ACP); es tracta d'una eina estadística que permet simplificar i reduir la dimensionalitat d'un conjunt de dades amb nombroses variables (Schuhmacher et al., 2004). Un APC pot ser utilitzat com a eina o un tipus de classificador, ja que les dades transformades mantenen les característiques bàsiques de les dades inicials, la seva representació en dues o tres dimensions dóna una imatge del conjunt de dades inicial només amb una petita pèrdua d'informació. Com més properes es troben les dades en l'espai, major és la semblança entre aquestes. Una altra eina utilitzada és el Self-Organizing Map (SOM) de Kohonen. Un SOM consisteix a una xarxa neuronal, com si fos l'estructura d'una bresca d'abelles. Són necessàries dues figures per tal d'interpretar els resultats. La primera és una malla (sense color, per exemple la fig. 4A corresponent a l'aigua), on es classifiquen els punts de mostreig, com més propers es disposen en l'espai, més similars són. L'altra és el SOM pròpiament dit, on un color més fosc implica una menor concentració, i un color més clar una major concentració (vegeu escala numèrica de la dreta de cada metall, fig. 4A, gràfic de la dreta). Cal relacionar les dues representacions, buscant la cel·la que coincideix en ambdues. Tots els càlculs i representacions s'executaren mitjançant el *software* MatLab 6.1.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aigua fluvial

Els metalls, en general es detecten a concentracions baixes de forma natural en els rius i de forma variable durant el seu curs (Chandra Sekhar et al., 2005; Holemann et al., 2005). La naturalesa de les concentracions de metalls

acostuma a venir donada pels seus afluents, i per les diferents fonts naturals i antropogèniques que poden contaminar les aigües del riu (Gallo et al., 2006). L'evolució temporal de totes les concentracions de metalls en aigua fluvial es presenten a la taula I es per les campanyes de monitorització del 2005 i 2006 respectivament i per a cada tram de mostreig. Tots els metalls per sota del límit de detecció es mostren com a no detectats (ND).

Amb la finalitat de corelacionar els nivells dels diferents metalls en mostres d'aigua fluvial superficial amb potencials fonts emissores d'aquests compostos, es va realitzar una ACP. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial va permetre obtenir un model tridimensional que explicaria el 72,43% de la variança total. La majoria de les mostres del tram 3 presenten un comportament similar, tot formant una mateixa agrupació, a la part inferior a la dreta, envoltades per un cercle. Per tant, les concentracions de metalls detectades durant les dues campanyes de mostreig en aigua fluvial serien asimilars. En el centre de la figura 3A, però, es poden observar clarament dos grups que es diferencien de l'agrupació formada pel tram 1. Les mostres d'aigua fluvial dels trams 1 i 2, tant per les campanyes 2005 com 2006 s'han requadrat tot formant una agrupació, ja que la seva composició metàl·lica és similar. Les diferències entre els trams (tram 3, encerclat, i la resta dels punts de mostreig) a la figura 3, podrien ser degudes a la mobilització dels metalls des dels sediments de l'embassament sota certes condicions, com són les variacions del pH o el contingut de matèria orgànica de les aigües fluvials (Samecka-Cymerman et al., 2005; Rodríguez Martín et al., 2006). L'origen hidrogeològic de la conca influeix també en la presència dels metalls, ja que les aigües tenen la capacitat de dissoldre part de les roques amb les quals es troben en contacte i variar la composició química de les aigües dels rius (Miller et al., 2004; Gallo et al., 2006).

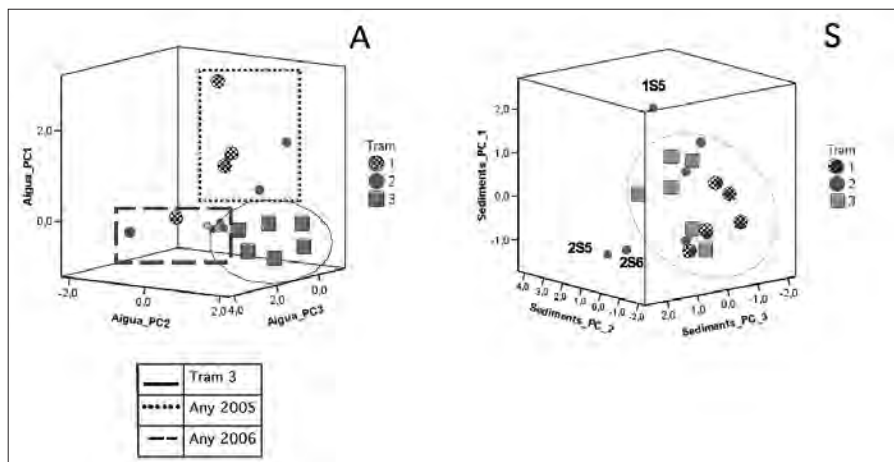


Fig. 3. Anàlisi de components principals per trams d'estudi en A (aigua fluvial superficial) i S (sediments superficials). Agrupacions dels diferents punts segons la semblança de les concentracions de metalls

TAULA I. CONCENTRACIONS DE METALLS EN AIGUA FLUVIAL DELS DIFERENTS TRAMS DE MOSTREIG. EVOLUCIÓ TEMPORAL ENTRE ELS MESOS DE MARÇ DEL 2005 I 2006

	Tram 1		Tram 2		Tram 3	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
Al	48,94 ± 19,96**	48,94 ± 19,96**	41,14 ± 9,40	15,82 ± 4,77**	18,08 ± 10,96	32,11 ± 11,53
As	3,25 ± 0,45	3,25 ± 0,45	2,38 ± 0,22	0,37 ± 0,46	2,05 ± 0,05	0,48 ± 0,03
Ba	29,85 ± 0,35	29,85 ± 0,35	29,79 ± 0,51	27,75 ± 0,57	27,68 ± 1,81	28,00 ± 0,80
Be	ND	ND	0,05 ± 0,02	ND	0,05 ± 0,02	ND
Cd	0,17 ± 0,08	0,17 ± 0,08	0,13 ± 0,05	ND	0,03 ± 0,01	ND
Co	0,37 ± 0,06	0,37 ± 0,06	0,30 ± 0,04	0,17 ± 0,01	0,24 ± 0,05	0,19 ± 0,01
Cr	13,02 ± 7,30	13,02 ± 7,30	9,57 ± 3,57	0,53 ± 0,02**	4,85 ± 5,30	1,05 ± 0,80
Cu	5,12 ± 0,88	5,12 ± 0,88	4,76 ± 0,74	3,47 ± 1,16	2,31 ± 0,93	3,68 ± 1,33
Fe	18,21 ± 7,44**	18,21 ± 7,44**	17,36 ± 3,10	ND	13,26 ± 7,09	ND
Hg	ND	ND	ND	ND	0,04 ± 0,06	ND
Mn	2,97 ± 0,89	2,97 ± 0,89	3,11 ± 0,28	4,67 ± 0,53	6,10 ± 4,91	11,17 ± 2,73
Mo	11,47 ± 6,65*	11,47 ± 6,65*	8,44 ± 3,42	0,60 ± 0,04	1,61 ± 0,13	0,59 ± 0,04
Ni	44,04 ± 24,72	44,04 ± 24,72	33,23 ± 11,93	7,25 ± 1,30*	7,00 ± 2,35	0,60 ± 0,06*
Pb	0,48 ± 0,00	0,48 ± 0,00	0,76 ± 0,49	0,07 ± 0,04	0,48 ± 0,00	0,48 ± 0,43
Sb	0,11 ± 0,06	0,11 ± 0,06	ND	ND	0,12 ± 0,07	ND
Se	0,32 ± 0,23	0,32 ± 0,23	0,57 ± 0,17	1,29 ± 0,72	0,61 ± 0,29	0,84 ± 0,58
Sn	0,34 ± 0,10	0,34 ± 0,10	0,50 ± 0,25	0,22 ± 0,08	0,56 ± 0,09	0,36 ± 0,22*
Tl	ND	ND	0,22 ± 0,06	ND	0,25 ± 0,01	ND
V	4,21 ± 0,75*	4,21 ± 0,75*	2,11 ± 2,09	6,71 ± 0,58*	2,38 ± 0,30	3,80 ± 3,22
Zn	17,35 ± 4,51*	17,35 ± 4,51*	32,9 ± 38,19	4,64 ± 3,98*	6,62 ± 5,15	2,60 ± 0,66*

Miijana i desviació estàndard de les concentracions de metalls en aigua fluvial, expressats en µg/L. ND: no detectat; * i ** indiquen diferències estadísticament significatives entre el 2005 i el 2006 amb una probabilitat de $P < 0,05$ i $P < 0,01$, respectivament.

Per trams de mostreig, el tram 1 (taula I), corresponent a la zona de l'embassament de Ribarroja d'Ebre i fins al Club Nàutic de Flix, a la població de Ribarroja, es va detectar una disminució en la concentració dels metalls durant l'any 2006, que va ser significativa només en el cas de l'Al, el Fe, el Mo i el V ($P < 0,001$). Es va produir només un augment significatiu en la concentració de Zn de $17,35 \pm 4,51$ a $21,70 \pm 22,78$ $\mu\text{g/L}$. A la taula I es recullen també les concentracions de metalls en aigua fluvial del tram 2, corresponents als punts aigües avall de la presa de Flix, i en el punt de desembocadura del riu Siurana a l'Ebre a l'altura de Garcia. Pel tram 2, les concentracions de Hg i Sb es van trobar per sota del límit de detecció (ND) durant les dues campanyes de monitorització. En general, es va notar una disminució dels nivells de metalls, que va ser significativa per l'Al, el Cr, el Fe o el Zn, i que va disminuir les concentracions de Be i Cd fins a situar-les per sota del límit de detecció. En comparar les concentracions obtingudes durant les campanyes del 2005 i 2006, amb els estudis de la CHE per l'estació d'aforament de Flix (ACA, 2006), es va observar que en general les concentracions obtingudes van ser similars, tot i que inferiors, entre els períodes de monitorització existia una diferència aproximada de quinze dies i un canvi en els cabals i punts de mostreig. Les concentracions de Be, Cd, Fe, Hg, i Sb, que durant el 2005 ja es trobaven molt properes al seu límit de detecció, van disminuir fins a situar-se per sota (taula I).

El Ni i el Zn són oligoelements àmpliament utilitzats com a fertilitzants, van disminuir significativament les seves concentracions durant l'any 2006 ($P < 0,05$). Durant el mes de març del 2006 es va produir, una setmana abans del mostreig, una nevada important en les comarques centrals de la conca, amb gruixos de fins a 15 cm de neu, que van retardar la fertilització dels camps de conreu de préssec i de vinya de la zona. Miller i col·laboradors (2004) van descriure augments en les concentracions d'Al, Ni, Fe, Cu i Zn en els rius durant períodes de fertilització dels camps a Bolívia, mentre que Zhao i col·laboradors (2006) van descriure comportament similars en sòls. Cal considerar que els camps de conreu dels trams 2 i 3, es troben en la zona de ribera, i que per efecte de l'erosió o de la pluja, podrien transportar molts dels metalls cap al riu (Ramos et al., 1999b; Miller et al., 2004). Altres investigadors han demostrat al riu Garona (França) que variacions en el període de mostreig suposen diferències importants entre les concentracions de certs metalls, a causa principalment de canvis de cabals o de propietats fisicoquímiques de l'aigua fluvial (Audry et al., 2004a). El punt de mostreig de la CHE a Flix és proper a la presa de Flix, mentre que en aquest estudi s'han presentat resultats de tot el pantà, des de la presa de Ribarroja fins a la presa de Flix, de manera que són mostres més representatives d'un tram. Investigadors xinesos van proposar metodologies de mostreig similar, a causa de la variabilitat existent entre els punts de mostreig i les fonts de contaminació (Ouyang et al., 2006).

El tram 3, que inclou les poblacions riberenques de Móra la Nova, Móra d'Ebre, Miravet i Rasquera, és una zona eminentment agrícola i ramadera. Aquesta és una àrea es conreen fruiters de secà i de regadiu, i conreus de tipus herbaci de regadiu o d'horta, amb una gran quantitat de granges que

apareixen prop de la zona de ribera, principalment de tipus oví, porcí i boví, i en menor mesura aviars (Ferré-Huguet et al., 2007). La taula I recull també les concentracions mitjanes de metalls en el tram 3 durant les campanyes de monitorització del 2005 i 2006. De manera similar al tram 2, les concentracions de Be, Cd, Fe, Hg, i Sb i Tl, que durant el 2005 ja es trobaven molt properes al seu límit de detecció, van disminuir fins a situar-se per sota d'aquest LOD. El Ni i el Zn van disminuir significativament les seves concentracions durant l'any 2006, tot i ser elements àmpliament utilitzats com a fertilitzants. La contaminació generada pel sector agrari o ramader de l'àrea estudiada és molt complexa i difícil de caracteritzar pels trams 1 i 3 (Mañosa et al., 2001). Els residus i subproductes procedents de les explotacions agràries, junt amb les pràctiques de ramaderia extensiva de la zona, es converteixen també en fonts difuses de diversos grups de contaminants metàl·lics (Mañosa et al., 2001; CHE, 2005; Causape et al., 2006). La contaminació de sòls amb dejeccions ramaderes per aplicació directa com a fertilitzants suposa una potencial transferència d'aquests contaminants cap a les aigües fluvials, subterrànies o les plantes (Lacalle Pareja et al., 2003). En molts dels casos, l'ús de purins (origen porcí) i gallinassa (d'origen aviar) té una justificació basada en el manteniment o increment de la producció i suposa un augment considerable en la concentració de certs contaminants en els camps de conreu (Franco et al., 2006; Margui et al., 2007), en els sòls de ribera i en els rius (Ramos et al., 1999b; Martínez et al., 2006). Així doncs, en aquest tram, no es va notar l'efecte de la contaminació puntual o difosa de l'agricultura en l'aigua fluvial.

Cal considerar també, en els trams 2 i 3, la presència de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs). El tractament terciari de les aigües residuals suposa processos de decantació terciària i tractaments específics depenent dels productes químics existents a l'aigua residual, que no eliminen eficientment els metalls (Vidal et al., 2000). Per tant, l'aigua que es retorna al riu té una gran càrrega metàl·lica (Atauri Mezquida et al., 2005).

La correlació entre les concentracions de tots els metalls en aigua es representa a la figura 4A mitjançant els algorismes Self-Organizing Map (SOM). La topologia es divideix en dos factors o figures: estructura local de la xarxa hexagonal o malla que representa les distribucions de les mostres en l'espai 3D (figura 4, esquerra). De manera similar a un APC, quan més properes es troben en l'espai, major és la semblança entre les concentracions de metalls. La posició de les mostres dins de la malla permet comparar la concentració de metall amb la resta de les mostres (figura 4, dreta) (Ferré-Huguet et al., 2006). A la figura 4A es poden observar diferents agrupacions de les mostres d'aigua fluvial. Encerclades amb una línia contínua s'ha agrupat les mostres del pantà de Flix, durant la primera campanya de mostreig al 2005, que presenten majors concentracions d'Al, As, Ba, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb i Zn (figura 4 dreta), ja que els hexàgons inferiors mostren una coloració més grisa clara. A la part superior dreta (figura 4A, esquerra), s'han agrupat els punts de tots els trams fluvials de la Ribera d'Ebre durant el 2006, amb concentracions inferiors

a les de la resta dels punts de mostreig durant el 2005, a excepció del Se i V (part central i superior dreta del SOM).

Les concentracions en aigua fluvial es van comparar amb els valors establerts per la legislació espanyola i la comunitat europea per a aigües destinades a ser utilitzades com a prepotables, segons els objectius de qualitat fixats per a determinades substàncies contaminants (DOCE, 1976; BOE, 1988; 2000), i totes van donar compliment, durant els diferents períodes de monitorització, als objectius de qualitat de certes substàncies contaminants del Reglament de domini públic hidràulic del RD 995/2000 (BOE, 2000). Totes les concentracions es van comparar amb les marcades pel RD 140/2003, per a aigües destinades a consum humà. La legislació actual no estableix valors màxims permissibles per a alguns metalls, però les aigües estudiades corresponents a les poblacions de la Ribera d'Ebre van donar compliment legal al RD 140/2003 i van ser considerades com a aptes per al consum humà quant als nivells dels metalls estudiats (BOE, 2003); per tant, podrien ser utilitzades com a aigües destinades al consum humà, ja sigui per captació directa o bé per recàrrega dels aquífers.

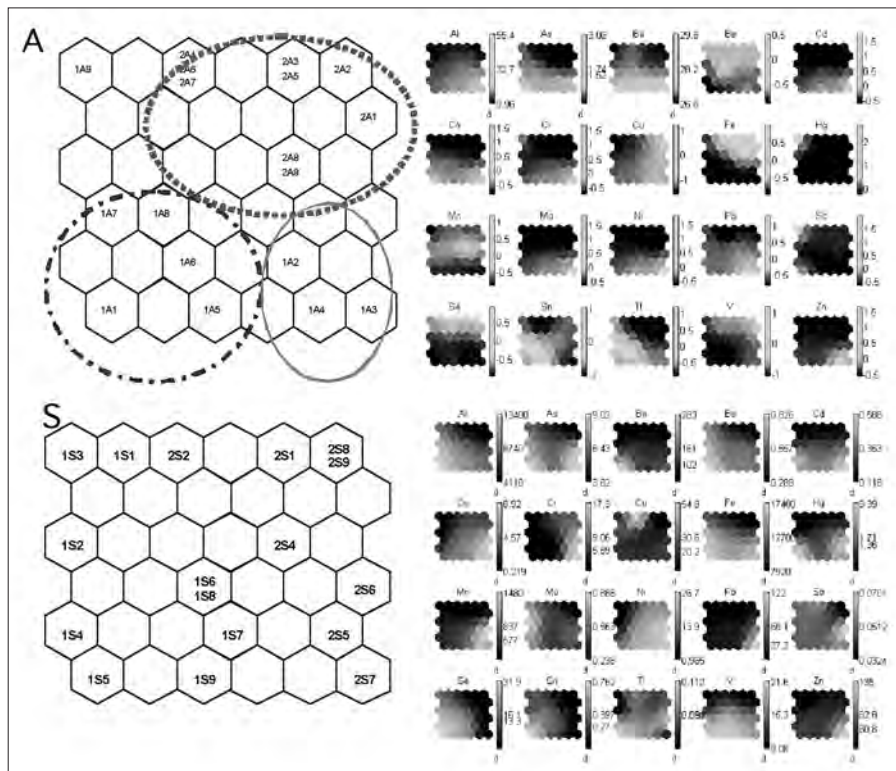


Fig. 4. Xarxa hexagonal i SOM (toroide) per tots els punts de mostreig de la Ribera d'Ebre. En la Xarxa hexagonal (esquerra): 1 (any 2005), 2 (any 2006), A (aigua fluvial superficial), S (sediments superficials), en els punts de mostreig de l'1 al 9. En el SOM es representen les concentracions de metalls, color més fosc indica menys concentració

TAULA II. CONCENTRACIONS DE METALLS EN SEDIMENTS SUPERFICIALS FLUVIAL DELS DIFERENTS TRAMS DE MOSTREIG. EVOLUCIÓ TEMPORAL ENTRE ELS MESOS DE MARÇ DEL 2005 I 2006

	Tram 1		Tram 2		Tram 3	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
Al	3956,7 ± 131,50	12155,3 ± 2768,1	7472,2 ± 1767,7	12155,3 ± 2768,1*	5508,0 ± 2750,8	10262,1 ± 1489,2
As	4,30 ± 0,31	8,03 ± 2,72*	8,13 ± 1,94	8,03 ± 2,72	5,30 ± 3,09	6,37 ± 0,44
Ba	34,4 ± 21,91	199,5 ± 208,4	87,90 ± 16,00	199,5 ± 208,4	90,23 ± 87,66	101,5 ± 17,74*
Be	0,31 ± 0,05	0,81 ± 0,09	0,58 ± 0,08	0,81 ± 0,09	0,35 ± 0,18	0,58 ± 0,05
Cd	0,11 ± 0,02	0,39 ± 0,27	0,36 ± 0,13	0,39 ± 0,27	0,35 ± 0,31	0,31 ± 0,02
Co	3,32 ± 0,35	2,30 ± 3,98*	7,57 ± 2,89	2,30 ± 3,98	4,73 ± 3,35	5,16 ± 0,76
Cr	7,97 ± 0,91	0,80 ± 0,35	14,74 ± 4,21	0,80 ± 0,35*	11,14 ± 5,79	0,75 ± 0,13*
Cu	54,87 ± 64,74	15,88 ± 3,86	17,26 ± 8,04	15,88 ± 3,86	10,53 ± 10,39	14,64 ± 0,48
Fe	8045,7 ± 230,97	15294,8 ± 3998,8	13016,9 ± 3315,6	15294,8 ± 3998,8	10869,4 ± 5460,8	14270,2 ± 1528,0
Hg	0,12 ± 0,04	0,42 ± 0,15*	3,10 ± 1,62	2,42 ± 2,15	0,66 ± 0,61	0,97 ± 0,36*
Mn	171,6 ± 18,87	376,0 ± 174,7	1362,0 ± 1073,9	376,0 ± 174,7	305,2 ± 191,2	730,5 ± 474,04
Mo	0,42 ± 0,13	0,75 ± 0,09	0,58 ± 0,13	0,75 ± 0,09	0,21 ± 0,06	0,43 ± 0,07*
Ni	15,59 ± 3,82	8,25 ± 14,20*	26,26 ± 3,33	8,25 ± 14,20	19,20 ± 3,74	20,58 ± 2,84
Pb	13,86 ± 3,81	26,06 ± 10,34	46,49 ± 53,87	26,06 ± 10,34	80,65 ± 97,82	27,66 ± 12,43
Sb	0,06 ± 0,01	ND	0,06 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,00
Se	0,51 ± 0,36	27,91 ± 8,77*	0,42 ± 0,30	27,91 ± 8,77*	0,59 ± 0,36	23,08 ± 1,83*
Sn	0,07 ± 0,07	0,60 ± 0,37*	0,07 ± 0,04	0,60 ± 0,37*	ND	0,43 ± 0,16
Tl	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,06	0,10 ± 0,05	0,08 ± 0,06	0,06 ± 0,08	0,09 ± 0,01
V	9,44 ± 0,95	15,31 ± 9,68	15,56 ± 2,72	15,31 ± 9,68	11,95 ± 5,66	19,24 ± 1,17
Zn	44,16 ± 13,10	52,63 ± 20,31	70,96 ± 30,16	52,63 ± 20,31	88,46 ± 76,36	59,55 ± 4,66

Mitjana i desviació estàndard de les concentracions de metalls, expressats en mg/kg. ND: no detectat; * i ** indiquen diferències estadísticament significatives entre el 2005 i el 2006 amb una probabilitat de $P < 0,05$ i $P < 0,01$, respectivament.

Sediments fluvials superficials

Els metalls, en general, es detecten a concentracions més altes en els sediments que no pas en biota o aigua fluvial (Hudson-Edwards et al., 2005). Ho fan de forma variable durant el curs del riu, i es troben clarament relacionats amb els sòls de la zona de ribera i amb les fonts puntuals de contaminació de metalls (Ramos et al., 1999b; Munk i Faure, 2004; Chandra Sekhar et al., 2005; Holemann et al., 2005). La naturalesa de les concentracions de metalls acostuma a venir donada per les partícules que han sedimentat, i que provenen principalment de l'erosió dels sòls de ribera, del transport de material particulat a partir dels seus afluents, considerades com a fonts naturals, però també d'abocaments d'origen antropogènic (Luque et al., 2003; Sadiq et al., 2003; Caeiro et al., 2005). Les concentracions de metalls, així com la desviació estàndard i les variacions temporals detectades en sediments superficials fluvials, es presenten a la taula II.

En general, en el tram 1, entre l'embasament de Riba-roja d'Ebre i el pantà de Flix, abans de la influència de la fàbrica, entre el 2005 i el 2006, es va produir un augment significatiu de les concentracions d'As, Hg, Se i Sn. Aquestes concentracions, però, van ser similars a les d'altres estudis publicats per la CHE (1998, 2003, 2005, 2006) i Ramos et al. (1999) per a l'embasament de Riba-roja. Per al tram 2, que inclou la principal zona potencial d'influència de la fàbrica, des de Flix fins a Garcia, les concentracions detectades en aquest tram van ser superiors a les presentades en el tram 1 i van ser similars a les d'altres estudis publicats per la CHE al pantà de Flix (1998, 2003, 2005, 2006), tot i que relativament superiors a les de Hg, Pb, Zn detectades per Ramos et al. (1999) per a Flix durant l'any 1998.

Per al tram 3, es van observar augments significatius dels nivells d'Al, Ba, Hg, Mo i Se ($P < 0,05$) durant el 2006, relacionats principalment amb la disminució dels cabals del riu. Altres investigadors havien correlacionat anteriorment els augments de les concentracions d'alguns metalls amb les reduccions dels cabals del riu (Luque et al., 2003; Sadiq et al., 2003; Caeiro et al., 2005). Destaca l'augment significatiu en els nivells de Hg detectats en aquest tram des del 2005 fins al 2006 (0,66 fins a 0,97 mg/kg de Hg; $P < 0,05$). L'ACA va detectar valors entre 0,07 i 2,30 mg/kg al llarg del tram català del riu Ebre. Els nivells naturals de Hg en fangs van oscil·lar entre 0,04 i 0,30 mg/kg (Ramos et al., 1999a).

L'ACP s'ha realitzat amb la finalitat de correlacionar els nivells de metalls en mostres de sediments fluvial superficial i de ribera, amb les fonts potencials de contaminació. L'aplicació d'aquesta anàlisi factorial ha permès obtenir un model tridimensional que explicaria el 66,70% de la variança. La figura 3S representa el resultat de l'aplicació de l'anàlisi multivariant que es du a terme amb totes les mostres recollides. La majoria dels sediments del riu Ebre presenten un comportament similar, tot formant una mateixa agrupació, en el centre de la figura, a excepció de les mostres 1S5 i 2S5 i 2S6 (primera campanya de monitorització a Ascó, i segona campanya al 2006, Ascó i Garcia,

respectivament). Aquests valors són propis d'erosió de zones de l'època del Cenozoic (conglomerats, lutites, argiles i llims) corresponents a la zona del pas de l'Ase, molt rics en fragments de roca granítica arrossegada per l'Ebre des del Pirineu (Fernández et al., 1999; CHE, 2005). Cal destacar que els nivells de Hg detectats en aquests punts de mostreig (1S5: 4,20; 2S5: 4,92 i 2S6: 2,56 mg/kg de Hg) van ser clarament superiors a la mitjana del riu, tant durant el 2005 (0,76 mg/kg de Hg), com el 2006 (0,58 mg/kg de Hg), segons Ferré-Huguet (2007). A l'estuari de Sado (Portugal), Caeiro et al. (2005) van detectar concentracions mitjanes en sediments de l'ordre de 0,50 mg/kg de Hg, clarament inferiors als nivells detectats en els punts d'Ascó i Flix, durant el 2005 i 2006. Els nivells de Mn van ser durant el 2006, els més alts de la comarca 2S5: 9390,9 (Ascó) i 2S6: 7116,0 mg/kg de Mn. Al riu Kocába i els seus afluents, a la República Txeca, un riu amb una gran quantitat de meandres, i amb una tipologia de sòls similar, es van detectar concentracions de Mn d'uns 5.000 mg/kg (Kominkova i Benesova, 2004).

A la figura 5 es representen un recull de resultats de sediments superficials al llarg de tota la conca del riu Ebre des del naixement fins a la desembocadura, realitzats a la dècada de 1990 per diferents investigadors. La mitjana de con-

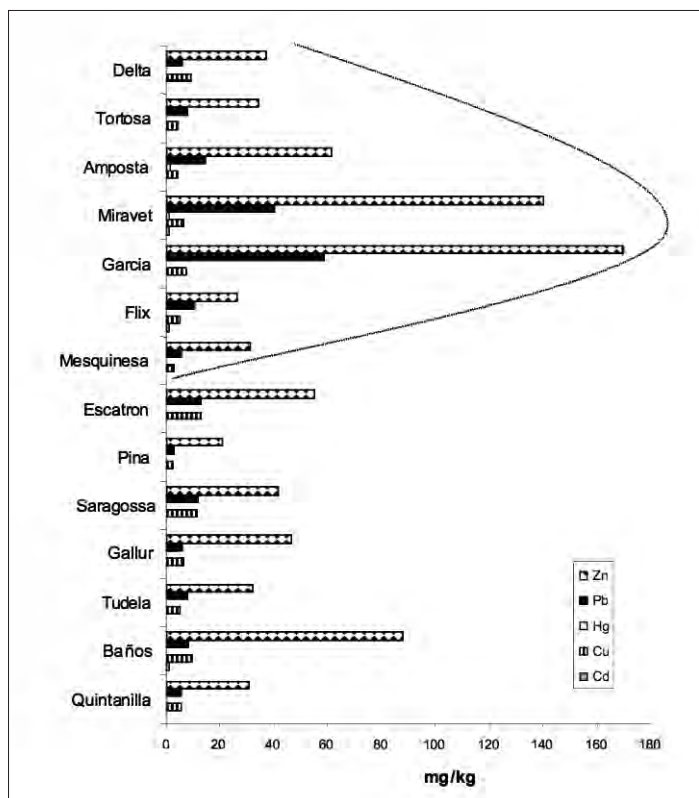


Fig. 5. Evolució temporal dels sediments a la conca del riu Ebre durant els anys 90

centració en sediments va ser: Cd: 0,61; Cu: 6,11 mg/kg; Hg: 0,54 mg/kg i Pb: 29,40 mg/kg (Schuhmacher et al., 1993; 1995; Ramos et al., 1999b). En general, es pot observar que la mitjana de les concentracions de Cd ha disminuït fins a 0,22 i 0,20 mg/kg, durant el 2005 i el 2006, respectivament. Pel que fa al Cu, l'augment de l'agricultura a la conca podria suposar un increment en la concentració d'aquest element, àmpliament utilitzat en l'agricultura de regadiu (Mañosa et al., 2001). Les concentracions de Hg van patir un creixement important des de 1995-1999 des de 0,54 mg/kg fins a una mitjana en la conca de prop de 0,76 mg/kg durant el 2005, tot estabilitzant-se a nivells propers durant el 2006 (0,58 mg/kg). Els metalls poden variar significativament en els sediments superficials a causa del transport de la matèria particulada (Palanques et al., 1999). Ramos i col·laboradors (1999b) va detectar pics de concentració en els nivells de Zn. Per exemple, a Mequinensa es trobaven propers als 30 mg/kg, i augmentaven fins a 169,4 mg/kg a Garcia, i tornaven a disminuir a Tortosa fins a 34,00 mg/kg, que van ser atribuïts a la hidrogeologia de la zona i a les pràctiques agrícoles (Ramos i col·l., 1999b).

L'ACA juntament amb la CHE i el Ministeri de Medi Ambient van analitzar durant el 2005 els nivells de metalls en sediments superficials del segment central del riu Ebre. L'estudi va concloure que el Hg i el Cd presentaven concentracions que indicaven una contaminació significativa en els sediments al llarg del riu procedents de Flix. El Pb i el Zn presentaven dos punts amb nivells alts clarament indicatius de contaminació (Flix i Amposta). Aquests episodis semblaven denotar problemes locals i no reflectien transport d'aportacions d'aquests metalls provinents d'aigües dalt com per exemple del pantà de Flix (ACA, 2005). En un altre estudi dut a terme en tota la conca catalana del riu Ebre per Ferré-Huguet (2007), l'As va mostrar nivells de concentració de $7,83 \pm 3,82$ i $6,09 \pm 1,91$ mg/kg (2005 i 2006, respectivament), mentre que en el dut a terme per l'ACA es van detectar concentracions superiors entre 8,60-20,00 mg/kg (ACA, 2005). Els nivells de concentració d'aquest element en sediments fluvials no contaminats són de l'ordre de 10,00-15,00 mg/kg (Ramos et al., 1999a). No es pot dir, per tant, que hi hagués un problema de contaminació per As en la conca. Aquest estudi va detectar concentracions mitjanes de Cr d' $11,07 \pm 4,32$ i $1,25 \pm 1,86$ mg/kg, durant el 2005 i 2006, respectivament, en sediments superficials de ribera del riu Ebre. Els nivells en sediments del segment central del riu es van trobar entre 29,00 i 68,00 mg/kg (ACA, 2005). Tots dins del marge de concentracions de sediments no contaminats industrialment: 34,00-50,00 mg/kg (Ramos et al., 1999a). Olivares-Rieumont i col·laboradors (2005) van descriure que els nivells mitjans mundials de Cr en sediments superficials fluvials es trobaven propers al 70 mg/kg.

La concentració de Cd en sediments fluvials no contaminats es va detectar de l'ordre de 0,10 mg/kg (Ramos et al., 1999a). La mitjana de concentracions al 2005 al llarg de tota la conca catalana del riu Ebre va ser de 0,22 mg/kg, mentre que al 2006 va ser de 0,20 mg/kg (Ferré-Huguet et al., 2007). En l'estudi de sediments del segment central de l'ACA, les concentracions de Cd es van trobar entre 0,37 i 1,60 mg/kg. Per tant, semblava que podia existir una

contaminació significativa per aquest metall, que probablement tingué el seu origen al pantà de Flix. Els nivells mitjans mundials de Cd en sediments superficials fluvials es troben propers als 0,20 mg/kg (Olivares-Rieumont et al., 2005). Altres investigadors han detectat nivells superiors als proposats per Ramos i col·laboradors (1999a). A Huelva, a les maresmes d'Odiel, es van detectar concentracions de 3,90 mg/kg, mentre que a Doñana es van arribar a detectar 70,20 mg/kg de Cd en els sediments del riu Guadiamar, pocs mesos després del desastre de les mines d'Aznalcóllar (Luque et al., 2003).

El Hg va mostrar valors elevats, expressats en mg/kg, durant la primera campanya de mostreig al 2005 a Flix 3,03 mg/kg (1S4, Flix). Durant el 2006, es va notar un augment de les concentracions d'aquest metall a Flix (2S4) de 1,82 mg/kg, a Ascó (2S5) de 4,92 mg/kg, i a Garcia (2S6) de 2,56 mg/kg, i va disminuir lleugerament a Móra d'Ebre (2S7) fins a 1,36 mg/kg. L'ACA va detectar valors entre 0,07 i 2,30 mg/kg al llarg del tram català del riu Ebre. Els nivells naturals de Hg en fangs van oscil·lar entre 0,04 i 0,30 mg/kg (Ramos et al., 1999a). Això indica que existeix un cert escapament de Hg procedent del pantà. L'any 1999, Ramos i col·laboradors van detectar un escapament dels sediments contaminats de Flix aigües avall de la presa de Flix. Les concentracions de níquel van disminuir significativament passant de 19,36 mg/kg de mitjana a 13,32 mg/kg durant el 2006 ($P < 0,01$). L'interval detectat en les mostres de l'Ebre per l'ACA va ser de 14,00-37,00 mg/kg, semblant al detectat en diferents zones de la conca del riu Ebre (20,00 mg/kg; (Ramos et al., 1999a). Les concentracions detectades van ser de l'ordre de les presentades per Olivares-Rieumont i col·laboradors (2005) com a mitjana mundial (32,00 mg/kg). Amb aquestes concentracions no es pot considerar que existeix una contaminació significativa per aquest metall en sediments superficials de ribera. Es van detectar nivells alts de Pb en sediments a Garcia i a Móra d'Ebre (108,5 i 193,1 mg/kg, respectivament). La mitjana de les concentracions per tot el tram fluvial va disminuir de 31,93 a 15,87 mg/kg del 2005 al 2006. El Pb va presentar nivells que indicaven contaminació per aquest metall, ja que van ser clarament més altes que les típiques detectades en sediments fluvials no contaminats (17,00-30,00 mg/kg, Palanques et al., 1999). A la resta dels punts de mostreig, els nivells de Pb van ser més baixos i per tant no podia considerar-se que representessin exemples de contaminació per aquest metall. Els punts en els quals es va detectar contaminació per Pb probablement reflectien problemes locals, deguts a l'agricultura o a la tipologia dels sòls (Cruse i Lyons, 2004). La contaminació detectada en l'Ebre no és deguda al transport fluvial aigües amunt, com per exemple del pantà de Flix. Altres processos d'origen antropogènic, com els agrícoles, miners i ramaders, han de ser considerats també com fonts de Pb al riu Ebre. Recents estudis publicats així ho han afirmat (Chapman et al., 2003; Chandra Sekhar et al., 2005).

El zinc oscil·lava entre intervals de concentracions de 54,34 mg/kg a 37,76 mg/kg de mitjana durant el 2006. Ramos i col·laboradors (1999a) van establir que els nivells de Zn en zones agrícoles del trams fluvials de la conca de l'Ebre que oscil·laven entre 14,60 i 210,0 mg/kg, amb rangs similars en zones industrials de 56,80 a 226,0 mg/kg. Els nivells naturals en sediments fluvials

no contaminats poden ser entre 60,00 i 90,00 mg/kg (Ramos et al., 1999a). Les concentracions detectades indicaven un cert nivell de contaminació antropogènica en alguns punts del riu, ja siguin de tipus industrial o agrícola.

A la figura 4S, es pot apreciar que les mostres amb majors concentracions en sediments superficials d'Al, Fe, Hg, Se, Sn, Tl i V són les corresponents a les mostres de Flix i Ascó (1S4 i 1S5) durant el 2005. Els nivells de Cd i Hg van ser també elevats en els punts situats aigües avall del pantà de Flix durant el 2006 (2S5 a 2S7) detectats al tram alt del riu Ebre en zones properes a Flix, o aigües avall fins a Garcia, degudes principalment a la bioacumulació d'aquests metalls des dels sediments i l'aigua fluvial. Els trams alts del riu (tram 1), sense influència de la planta, presentaven concentracions de metalls inferiors a la resta dels trams de mostreig.

En general, per a tot el sistema aquàtic, inclosa la fauna i la flora, les altes concentracions detectades de Cd, Cu, Hg i Ni podrien afectar directament la biota (zooplàcton i plantes aquàtiques) i als organismes bentònics i peixos del riu (Lakatos et al., 2003; Ferré-Huguet, 2007). Els estudis de risc ambiental han de basar-se, doncs, en un coneixement exhaustiu dels perills reals que suposen les concentracions de metalls en els sediments, les partícules en suspensió i els metalls dissolts en aigua fluvial. Aquest estudi preliminar, hauria de complementar-se amb dades de concentracions en els organismes aquàtics de la xarxa tròfica del riu Ebre, i molt especialment en el fitoplàcton, zooplàcton i en algunes de les espècies bioacumuladores o filtradores del tram fluvial del riu Ebre (musclo zebra), aigües avall fins al delta de l'Ebre, on hi ha grans viviers de musclos i cloïsses, que podrien bioacumular algun dels metalls (Mañosa et al., 2001; Atauri Mezquida et al., 2005).

CONCLUSIONS

Després d'avaluar els resultats obtinguts en aquest estudi, es poden extreure les conclusions següents:

1. En l'evolució temporal de les concentracions de metalls en aigua en el tram fluvial del riu Ebre durant els anys 2005 i 2006, en general, es va observar una disminució en les concentracions de gairebé tots els metalls.
2. No s'han pogut correlacionar els augments en les concentracions de Cu i Hg en aigua superficial fluvial amb la possible contaminació generada pel sector agrari o ramader a la conca de l'Ebre.
3. Les concentracions de metalls detectades en les aigües fluvials fan que aquestes puguin ser destinades al consum, ja que donen compliment al RD 140/2003, i són aptes per al consum humà.
4. Les quantitats absolutes de metalls dipositades a l'embassament de Flix en els sediments suposen un escapament de material particulat i, per tant, de contaminació potencial del tram de l'Ebre situat aigües avall. S'han detectat acumulacions superiors als límits establerts pel Hg i el Cd fins a la ciutat de Tortosa.

5. Els sediments de l'Ebre entre l'embassament de Flix i la desembocadura mostren una contaminació important per Hg, Cd, Cu, i Pb. Els nivells de contaminació són molt més baixos que a Flix. La matèria fina particulada que pot absorbir els metalls s'ha considerat com el mecanisme de transport d'aquests contaminants aigües avall i es considera com la principal font de dispersió dels residus emmagatzemats a Flix.

En conclusió, la quantitat de metalls dipositats en el pantà de Flix, detectada durant el 2005 i el 2006, era elevada i podria arribar a representar un perill potencial de contaminació de tot el tram fluvial del riu Ebre, situat aigües avall. Els resultats indicaven que les concentracions de metalls en aigua fluvial i en els sediments eren similars a la d'altres estudis realitzats prèviament en l'Ebre i en altres rius tant nacionals com internacionals. Alguns punts concrets de la Ribera d'Ebre mostraven concentracions relativament més altes d'alguns metalls, que no necessàriament provenien dels sediments del pantà de Flix.

AGRAÏMENTS

Aquest projecte ha estat finançat per la Fundació Caixa Sabadell, mitjançant els dos Premis Estudis de l'any 2004 i 2006 obtinguts per la Dra. Núria Ferré-Huguet, i que van finançar una part de la seva tesi doctoral.

BIBLIOGRAFIA

ACA (2005): *Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants*. Agència Catalana de l'Aigua, Generalitat de Catalunya.

ACA (2006): *Rius, rieres i torrents: Consulta de la qualitat*. Agència Catalana de l'Aigua, Generalitat de Catalunya.

APHA-AWWA-WPCF (2006): *1060 Collection and Preservation of Samples. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington DC.

ATAURI MEZQUIDA, J.A.; DE LUCIO FERNÁNDEZ, J.V.; MUÑOZ YANGUAS, M.A. (2005): "A framework for designing ecological monitoring programs for protected areas: a case study of the Galachos del Ebro Nature Reserve (Spain)". *Environmental Management* 35: 20-33.

AUDRY, S.; BLANC, G.; SCHAFFER, J. (2004a): "Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) - Temporal variability and a model for flux estimation". *Science of the Total Environment* 319: 197-213.

AUDRY, S.; SCHAFFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J.M. (2004b): "Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France)". *Environmental Pollution* 132: 413-426.

AUDRY, S.; SCHAFFER, J.; BLANC, G.; BOSSY, C.; LAVAUX, G. (2004c): "Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France)". *Applied Geochemistry* 19: 769-786.

BATISTA, J.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L.; CORBELLA, J. (1996): "Mercury in hair for a child population from Tarragona Province, Spain". *Science of the Total Environment* 193: 143-148.

BOE (2000): *Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes*. Boletín Oficial del Estado.

BOE (2003): *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. Boletín Oficial del Estado.

BOLUDA, R.; QUINTANILLA, J.F.; BONILLA, J.A.; SÁEZ, E.; GAMON, M. (2002): "Application of the Microtox test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain)". *Chemosphere* 46: 355-369.

BRUCE KING, R. (1997): *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Ed. John Wiley and Son, Sussex.

CAEIRO, S.; COSTA, M.H.; RAMOS, T.B.; FERNANDES, F.; SILVEIRA, N.; COIMBRA, A.; MEDEIROS, G.; PAINHO, M. (2005): "Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach". *Ecological Indicators* 5: 151-169.

CAUSAPE, J.; QUILEZ, D.; ARAGUES, R. (2006): "Irrigation efficiency and quality of irrigation return flows in the Ebro River Basin: an overview". *Environmental Monitoring and Assessment* 117: 451-461.

CHANDRA SEKHAR, K.; CHARY, N.S.; KAMALA, C.T.; SHANKER, F.H. (2005): "Environmental Pathway and Risk Assessment Studies of the Musi River's Heavy Metal Contamination - A Case Study". *Human and Ecological Risk Assessment* 11: 1217-1235

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; JANSSEN, C.R.; GOULET, R.R.; KAMUNDE, C.N. (2003): "Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status". *Human and Ecological Risk Assessment* 9: 641-697.

CHE (1998): *Estudio Ecológico Integral del río Ebro*. Limnos para el Área de Calidad de las Aguas de la Confederación Hidrográfica del Ebro.

CHE (2005): *Caracterització de la demarcació i registre de zones protegides. Implantació de la DMA*. Confederació Hidrogràfica de l'Ebre.

CRUSE, A.M.; LYONS, T.W. (2004): "Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales". *Chemical Geology* 206: 319-345.

CSI, UAB, ACA, CIRIT (2004): *Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants*. Agència Catalana de l'Aigua, ACA, del Departament de Medi Ambient i Habitatge amb el suport de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Tecnologia, CIRIT, Barcelona.

DEMIRAK, A.; YILMAZ, F.; LEVENT TUNA, A.; OZDEMIR, N. (2006): "Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey". *Chemosphere* 63: 1451-1458.

FERGUSON, J.E. (1990): *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, Anglaterra.

FERNÁNDEZ, M.A.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, M.J.; HERNÁNDEZ, L.M. (1999): "Ocurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain)". *Chemosphere*: 38 (1): 33-43.

FERRÉ-HUGUET, N. (2007): *Nivells de metalls pesants a la conca catalana del riu Ebre. Avaluació del risc per a la població i l'ecosistema*. Tesi doctoral. Universitat Rovira i Virgili, Reus, Tarragona.

FERRÉ-HUGUET, N.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L. (2006): "Environmental impact and human health risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a new hazardous waste incinerator: A case study". *Environmental Science & Technology* 40: 61-66.

FERRÉ-HUGUET, N.; NADAL, M.; MARÍ, M.; SCHUHMACHER, M.; BORRAJO, M.; DOMINGO, J.L. (2007): "Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 79: 130-134.

FRANCO, A.; SCHUHMACHER, M.; ROCA, E.; DOMINGO, J.L. (2006): "Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: Estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartment model". *Environment International* 32: 724-732.

GALLO, M.; TRENTO, A.; ÁLVAREZ, A.; BELDOMENICO, H.; CAMPAGNOLI, D. (2006): "Dissolved and particulate heavy metals in the Salado River (Santa Fe, Argentina)". *Water, Air, and Soil Pollution* 174: 367-384.

GIL, C.; BOLUDA, R.; RAMOS, J. (2004): "Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain)". *Chemosphere* 55: 1027-1034.

GOEL, S. (2006): "Health risk assessment for a contaminated site: A case study". *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 10: 216-225.

HOLEMANN, J.A.; SCHIRMACHER, M.; PRANGE, A. (2005): "Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet". *Global and Planetary Change* 48: 112-125.

HUDSON-EDWARDS, K.A.; JAMIESON, H.E.; CHARNOCK, J.M.; MACKLIN, M.G. (2005): "Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Rios Agrio-Guadiamar, Aznalcollar, Spain". *Chemical Geology*, 219: 175-192.

KOMINKOVA, D.; BENESOVA, L. (2004): "Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in the Kacoba Rives". *Acta Universitatis Carolinae, Environmentalica*, 18: 65-81.

LACALLE PAREJA, B.; FERNÁNDEZ DEL PINO, P.; GONZÁLEZ, P.; ROMERO LIMÓN, A. (2003): "Estudio de la variabilidad estacional en la movilidad de los metales pesados en suelos de cultivo mediante técnicas liximétricas". *Edafología*, 7-3: 55-64.

LAKATOS, G.; FLEIT, E.; MESZAROS, I. (2003): "Ecotoxicological studies and risk assessment on the cyanide contamination in Tisza river". *Toxicol. Lett.*, 140-141: 333-342.

LUQUE, C.; CASTELLANOS, E.; CASTILLO, J.; GONZÁLEZ, M.; VILCHES, M.; FIGUEROA, M. (2003): "Distribución de metales pesados en sedimentos de las Marismas de Odiel (Huelva, SO, España)". *Cuaternario y Geomorfología*, 12: 77-85.

MAÑOSA, S.; MATEO, R.; GUITART, R. (2001): "A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife". *Environment Monitor Assessment*, 71: 187-205.

MARGUI, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M.L.; HIDALGO, M. (2007): "Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features". *Environmental Pollution*, 145: 179-184.

MARÍ, M.; FERRÉ-HUGUET, N.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L. (2007): "Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: Human health risks". *Human and Ecological Risk Assessment*, 13: 447-472

MARTÍNEZ, G.; SENIOR, W.; MÁRQUEZ, A. (2006): "Heavy metal speciation in the surface water dissolved fraction of the low watershed and plume of the Manzanares River, Sucre State, Venezuela". *Ciencias Marinas*, 32: 239-257.

MILLER, J.R.; HUDSON-EDWARDS, K.A.; LECHLER, P.J.; PRESTON, D.; MACKLIN, M.G. (2004): "Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia". *Science of the Total Environment*, 320: 189-209.

MUNK, J.; FAURE, G. (2004): "Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County". *Applied Geochemistry*, 19: 1065-1074.

OCAMPO-DUQUE, W.; FERRE-HUGUET, N.; DOMINGO, J.L.; SCHUHMACHER, M. (2006): "Assessing water quality in rivers with fuzzy inference systems: a case study". *Environment International*, 32: 733-742.

OCAMPO-DUQUE, W.; SIERRA, J.; FERRÉ-HUGUET, N.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. (2008): "Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri*". *Chemosphere*, 72: 715-721.

OLIVARES-RIEUMONT, S.; DE LA ROSA, D.; LIMA, L.; GRAHAM, D.W.; D'ALESSANDRO, K.; BORROTO, J.; MARTÍNEZ, F.; SÁNCHEZ, J. (2005): "Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments - Havana City, Cuba". *Water Research*, 39: 3945-3953.

OUYANG, T.P.; ZHU, Z.Y.; KUANG, Y.Q.; HUANG, N.S.; TAN, J.J.; GUO, G.Z.; GU, L.S.; SUN, B. (2006): "Dissolved trace elements in river water: Spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China". *Environmental Geology*, 49: 733-742.

PALANQUES, A.; PUIG, P.; GUILLÉN, J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. (1999): "Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain)". *Science of the Total Environment*, 242: 211-220.

RAMOS, L.; FERNÁNDEZ, M.A.; GONZÁLEZ, M.J.; HERNÁNDEZ, L.M. (1999a): "Heavy metal pollution in water, sediments, and earthworms from the Ebro River, Spain". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 63: 305-311.

RAMOS, L.; FERNÁNDEZ, M.A.; GONZÁLEZ, M.J.; HERNÁNDEZ, L.M. (1999b): "Heavy metal pollution in water, sediments, and earthworms from the Ebro River, Spain". *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 63: 305-311.

RODRÍGUEZ MARTÍN, J.A.; ARIAS, M.L.; GRAU CORBI, J.M. (2006): "Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geo-statistical methods to study spatial variations". *Environmental Pollution*, 144: 1001-1012.

ROSAS, H. (2001): *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat*. UPC.

SADIQ, R.; HUSAIN, T.; BOSE, N.; VEITCH, B. (2003): "Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: an ecological risk assessment". *Environmental Modelling & Software*, 18: 451-461.

SAMECKA-CYMERMAN, A.; KOLON, K.; KEMPERS, A.J. (2005): "Bioaccumulation of heavy metals in aquatic bryophytes from streams in the Sudeten Mountains (Poland, Czech Republic) and the source area of the Ebro (Spain)". *Ecotoxicology and Hydrobiology*, 5: 205-213.

SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L.; LLOBET, J.M.; CORBELLA, J. (1995): "Variations of heavy metals in water, sediments, and biota from the delta of Ebro river, Spain". *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environ. Sci. Engin. Toxic Hazar. Subst. Contr.*, 30: 1361-1372.

SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L.; GARRETA, J. (2004): "Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood". *Environmental Research*, 95: 198-206.

SEDNET (2004): *The SedNet Booklet - Final Version: Contaminated Sediments in European River Basins*, in: EVK1-CT-2001-20002 (Ed.). SedNet - European Sediment Research. Network.

TAMASI, G.; CINI, R. (2004): "Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena". *Science of the Total Environment*, 327: 41-51.

TERRADO, M.; BARCELÓ, D.; TAULER, R. (2006): "Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems". *Talanta*, 70: 691-704.

VIDAL, M.; MELGAR, J.; LÓPEZ, M.; SANTOALLA, M. (2000): "Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater". *Journal of Environmental Management*, 60: 215-225.