

**CONTAMINANTS ORGÀNICS  
PERSISTENTS  
A LA CONCA MEDITERRÀNIA.  
EL CAS DEL DELTA DE L'EBRE**

Tesi doctoral

Anna Gómez Gutiérrez

Barcelona, octubre de 2008

**UAB**

**Universitat Autònoma de Barcelona**

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals

Doctorat en Ciència i Tecnologia Ambientals



CONSELL SUPERIOR D'INVESTIGACIONS  
CIENTÍFIQUES

Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals

Departament de Química Ambiental

Memòria presentada per optar al títol de  
Doctora en Ciència i Tecnologia Ambientals per

**ANNA GÓMEZ GUTIÉRREZ**

Directors:

Tutor:

**Dr. Joan Albaigés i Riera**

Professor d'Investigació  
Departament de Química Ambiental  
IIQAB-CSIC

**Dr. Josep M. Bayona i Termens**

Professor d'Investigació  
Departament de Química Ambiental  
IIQAB-CSIC

**Dr. Antoni Rosell i Melé**

Professor de recerca de la ICREA  
Institut de Ciència i Tecnologia  
Ambientals  
UAB

Barcelona, octubre de 2008

Aquest treball ha gaudit del suport del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya mitjançant una beca predoctoral per a la formació de personal investigador. Aquesta tesi ha estat també possible gràcies al projecte del Ministeri de Ciència i Tecnologia amb referència 2001-1117, el projecte RBA PTS (Programa de Nacions Unides per al Medi Ambient, UNEP, GF/XG/1030-00-85) i el projecte europeu ELME (GOCE-CT-2003-505576).

# AGRAÏMENTS

Tot i que aquest apartat encapçala la tesi, per a mi és la última part que escric. Mirant enrere, em sembla increïble que hagi arribat aquest punt. Si ara és el moment de fer una valoració del temps de recerca al IQAB, diria que han estat uns anys fantàstics. No només m'he format en el món de la recerca, sinó que també he après molt d'altres aspectes i he pogut conèixer a gent meravellosa. És segur que aquests anys han canviat la meua vida. Són moltes les persones que han contribuït d'alguna manera o altre a aquest treball, espero no deixar-me cap. En qualsevol cas, quedeu tots agraits.

En primer lloc voldria agrair molt sincerament als meus directors de tesi, el Prof. Joan Albaigés i el Prof. Josep M. Bayona el fet d'haver-me donat l'oportunitat de treballar al seu grup de recerca, així com tota la seva ajuda. Sempre que els he necessitat han estat accessibles per donar-me un cop de mà i posar el seu coneixement al meu abast. Agraeixo molt que hagin confiat en mi i en el meu treball, així com els dono també les gràcies per animar-me i encoratjar-me a continuar sempre endavant. Gràcies per les seves directrius, els consells, la paciència en les correccions i el seu afecte personal.

Vull agrair també al Dr. Antoni Rosell per accedir a ser el tutor d'aquesta tesi i per atendre'm i ajudar-me en tot moment.

A la Dra. Imma Tolosa li agraeixo també l'oportunitat de realitzar l'estància en el IAEA de Mònaco, així com tota la seva ajuda i comprensió. Gracias también a Marianela por compartir conmigo aquellos días y los posteriores.

A la Dra. Eva Garnacho le agradezco también su acogida y ayuda durante la estancia en Inglaterra. Maëlla, also thank you for sharing with me the Lowestoft experience.

I would like also to thank Dr. Bodineau for conducting POC analysis and all his help.

També voldria agrair a altres investigadors del departament de Química Ambiental que en algun moment o altre també m'han ofert la seva ajuda. Gràcies també als membres del tribunal per accedir a formar-hi part.

A tots els companys del laboratori (lab. 312) els agraeixo especialment els moments tan bons que hem passat (dins i fora del labo...) i la seva ajuda i suport. L'Eric mereix una menció especial perquè són moltes les coses que li he d'agrair. La seva ajuda durant la tesi ha estat clau. Moltes gràcies per compartir amb mi el mostreig i el processament de les mostres, pels apunts tècnics, per les lectures pacients i per ajudar-me a fer front a les incerteses de la recerca! La Laura mereix també un profund agraiement perquè sempre estava disposada a ajudar-me. Amb ella he après molt a la vegada m'ho he passat genial! A la Carmen Salgado, gràcies també pels bons moments durant les seves estades i per la seva amistat. Agraeixo també a la Núria Jiménez, Luis, Alex i Patrícia per les seves converses i el seu suport. Gràcies també a la Gemma Janer per tots els anys compartits al CSIC i per les sempre interessants reflexions que hem tingut. No m'oblido tampoc dels que fa temps que no són al CSIC però que també m'han ofert la seva ajuda: Núria García, Jasmina, Joan i Núria Salas. Gràcies també a Roberto Alzaga i el seu bon tracte durant la meua estada

a Anglaterra. També vull agrair a la resta de companys del departament els moments i converses compartides: Sabino, Cons, Naiara, Elena, Sara, Belen, Lourdes, Carme, Montse, Eva, Mònica, Íngrid, Roser, Dori,...

Vull agrair molt especialment a la Rosa Mas tot el seu suport, la seva estima, així com l'alegria i positivitat que sempre em transmet. És un exemple a seguir per tots. A ella i a Pablo els agraeixo el bon tracte que sempre m'han tingut, així com la seva confiança.

Als meus amics de sempre, mil gràcies! Chari, gràcies per la nostra amistat que dura ja tants anys i per ser una de les persones claus a la meva vida. També moltes gràcies a Sandra i el seu suport incondicional, són també molts els anys que hem compartit. Montse, no m'oblido de tu, gràcies també per tot! Miguel i Rafa, moltes gràcies per ser uns grans amics. Inma i Ana us agraeixo també que sempre esteu al meu costat. I ja que no puc nombrar a tothom, envio un GRÀCIES general a la resta d'amics amb els que he compartit moments únics i que sempre estan presents.

Desgraciadament aquests agraiments han de tenir un toc trist en el record i la memòria de Sonia que va veure tallades totes les seves il·lusions i alegries d'una manera inexplicable. Els que t'estimen encara veiem el teu somriure cada dia.

Als companys i amics d'ambientals, també voldria agrair-los moltes coses. A Patrícia, mil gràcies pel seu recolzament i per sempre ser-hi a prop. A la viatgera Lourdes també moltes gràcies. Gràcies a Mònica i la gran experiència de Norwich! A la resta: Laia, Quique, Montse, Vero, Roser, Marta,... els agraeixo tots els moments compartits (i els que ens queden...).

També voldria mencionar a les companyes de l'ACA per la seva compressió en les meves converses interminables sobre la tesi. També als nous companys de l'ASPB i la seva gran ajuda. Gràcies per escoltar-me pacientment.

Als meus pares i al meu germà els hi dono les gràcies pel més important, per estimar-me, cuidar-me i recolzar-me sempre. Els agraeixo profundament l'educació que em van oferir, gràcies a la qual he pogut arribar a aquest punt. Per a mi, són tot. Aquesta tesi és també seva. Gràcies també a Yolanda, que ja és part de la família. També vull agrair l'ajuda de la resta de la família, tiets i cosins, i molt especialment a la meva cosina Laura.

I, finalment, al Victor li agraeixo el seu gran suport, especialment en els últims moments de la tesi. Gràcies per dibuixar-me un somriure cada dia i per la vida tan feliç que tinc al teu costat. No hauria pogut trobar millor company.

# ÍNDEX

Resum.....	i
Abstract.....	v
Acrònims.....	ix

## CAPÍTOL 1: Introducció general i objectius

1.1. Els contaminants orgànics persistents (COPs)	
1.1.1. Diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats.....	5
1.1.2. Hexaclorobenzè (HCB).....	7
1.1.3. Hexaclorociclohexans (HCHs).....	8
1.1.4. Bifenils policlorats (PCBs).....	10
1.2. Dinàmica dels COPs als sistemes marins.....	12
1.3. Objectius generals.....	16
1.4. Estructura de la tesi.....	17
1.5. Referències.....	19

## CAPÍTOL 2: Dinàmica dels COPs a l'Ebre i fluxos de descàrrega a la Mediterrània

2.1. Introducció	
2.1.1. El riu Ebre i el seu delta.....	31
2.1.2. Història de la contaminació per COPs al delta de l'Ebre.....	34
2.1.3. Contextualització i objectius específics.....	36
2.2. Metodologia experimental	
2.2.1. Estratègia de mostreig.....	39
2.2.2. Processament de les mostres.....	40
2.2.3. Determinació de paràmetres fisicoquímics generals.....	42
2.2.4. Determinació analítica dels COPs.....	42
2.2.5. Qualitat de la metodologia analítica.....	45
2.2.6. Tractaments estadístics.....	49
2.2.7. Apunt experimental:	
<u>ARTICLE 1</u> : Influence of water filtration on the determination of a wide range of dissolved contaminants at parts-per-trillion levels.....	53
2.3. Resultats i discussió	
2.3.1. Contaminació per COPs al delta de l'Ebre.....	65
2.3.2. Dinàmica temporal.....	70
2.3.3. Dinàmica geogràfica.....	82
2.3.4. Fluxos de descàrrega de COPs a la Mediterrània:	
<u>ARTICLE 2</u> : Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs.....	87
2.4. Conclusions.....	103
2.5. Conclusions (english).....	107
2.6. Referències.....	111

## **CAPÍTOL 3: La falca salina al delta de l'Ebre: caracterització general i distribució vertical de COPs**

3.1. Introducció	
3.1.1. Els estuaris de falca salina.....	123
3.1.2. La falca salina al delta de l'Ebre.....	125
3.1.3. Contextualització i objectius específics.....	126
3.2. Metodologia experimental	
3.2.1. Estratègia de mostreig.....	129
3.2.2. Abundància dels isòtops estables del carboni en compostos lipídics.....	130
3.3. Resultats i discussió	
3.3.1. Caracterització general de la falca salina al delta de l'Ebre.....	139
3.3.2. Origen i distribució vertical de la matèria orgànica al delta de l'Ebre: marcadors moleculars i signatura isotòpica.....	145
3.3.3. Simulació al laboratori de la distribució de COPs en un perfil vertical estratificat: <u>ARTICLE 3</u> : Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment .....	165
3.3.4. Influència de la falca salina sobre la distribució vertical dels COPs al delta de l'Ebre.....	176
3.4. Conclusions.....	185
3.5. Conclusions (english).....	189
3.6. Referències.....	193

## **CAPÍTOL 4: COPs als sediments mediterranis i risc ecològic associat**

4.1. Introducció	
4.1.1. La conca mediterrània.....	205
4.1.2. L'estudi de la contaminació a la conca mediterrània.....	207
4.1.3. Contextualització i objectius específics.....	209
4.2. Resultats i discussió	
<u>ARTICLE 4</u> : Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants.....	215
<u>ARTICLE 5</u> : Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments.....	231
4.2.1. Discussió addicional als articles.....	243
4.3. Conclusions.....	245
4.4. Conclusions (english).....	249
4.5. Referències.....	253

<b>CONCLUSIONS GENERALS.....</b>	<b>257</b>
----------------------------------	------------

<b>GENERAL CONCLUSIONS.....</b>	<b>261</b>
---------------------------------	------------

# RESUM

Els contaminants orgànics persistents (COPs) són compostos tòxics, persistents, bioacumulables i capaços de ser transportats per l'atmosfera a tot el planeta, incloses aquelles zones remotes on mai s'han produït ni emprat. Després de la seva producció i utilització massives amb finalitats agrícoles o industrials, cap a la dècada dels setanta la comunitat científica va alertar dels seus efectes nocius globals, fet que propicià les primeres restriccions i prohibicions. Malgrat això, molts països, inclosos els països mediterranis, van continuar utilitzant-los fins ben avançada la dècada dels vuitanta. Encara actualment, després de més de trenta anys de les primeres restriccions, es continuen emprant per algunes aplicacions específiques i existeixen indicis que alguns d'ells s'utilitzen de forma no controlada en diversos indrets del món.

Aquesta tesi estudia la contaminació dels ecosistemes aquàtics mediterranis per una selecció de COPs: els bifenils policlorats (PCBs), el diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats (DDE i DDD), els hexaclorociclohexans (HCHs) i l'hexaclorobenzè (HCB). L'estudi es realitza des de dos aproximacions ben diferenciades. Primerament, des d'un vessant concret, s'estudia l'estat de la contaminació actual i la dinàmica dels COPs en una zona històricament molt impactada per aquests compostos, el delta de l'Ebre. En aquest context, també s'aprofita per analitzar la distribució dels COPs en un perfil vertical estratificat del riu, a la seva desembocadura, com un exemple dels estuaris de falca salina desenvolupats a la Mediterrània. En segon lloc, des d'una visió més general, s'analitza l'abast i risc ecològic de la utilització dels COPs a la conca mediterrània i s'empren els sediments superficials com a indicadors i integradors d'aquesta contaminació. Cadascuna d'aquestes temàtiques es tracta per separat en diferents capítols de la tesi.

## **Contaminació per COPs al delta de l'Ebre**

Es realitzaren diferents campanyes de mostratge (novembre 2002 – octubre 2003) on es recolliren mostres d'aigua superficial a diverses localitzacions dins de la zona deltaica. S'optimitzà una metodologia analítica adient per l'anàlisi dels COPs a les fases dissolta i particulada de l'aigua, així com també s'estudià de manera específica una etapa d'aquesta metodologia, la filtració, i la seva influència sobre la determinació dels COPs.

Les concentracions de COPs a l'aigua de l'Ebre no presenten una disminució molt marcada respecte als nivells trobats als anys vuitanta i noranta, tot i que la seva comparació amb les guies de qualitat mostrarà que és improbable que es derivin efectes negatius sobre l'ecosistema aquàtic receptor, amb l'excepció dels PCBs i DDTs en algunes mostres. L'anàlisi de les concentracions de DDT i els seus derivats mostrarà com encara actualment es produeixen aportacions no controlades d'aquest plaguicida a l'Ebre, ja sigui com a conseqüència de l'arrossegament de partícules enriquides mobilitzades des de diferents indrets de la conca i/o com a conseqüència de les activitats agrícoles (aplicació directa de DDT i/o indirecta a través del dicofol). La dinàmica de les concentracions de lindà sembla també indicar l'existència d'aportacions recents d'aquest plaguicida.

Les concentracions de COPs a l'aigua mostren una elevada variabilitat temporal i geogràfica. Els COPs dissolts es troben correlacionats amb el cabal del riu i la temperatura de l'aigua, així que les seves fonts a la zona semblen ser bastant constants. En el cas de la fase particulada, el factor de canvi més important és l'augment de la matèria en



suspensió de l'aigua (MES) provocada per les crescudes del riu que impliquen un major transport de COPs particulats. A més, s'observà com les partícules descarregades en els moments d'avinguda estan més enriquides en COPs, així que el seu origen pot estar relacionat amb la mobilització de sediment contaminat emmagatzemat als embassaments i/o altre material terrestre mobilitzat des d'altres indrets de la conca.

Es realitzà també una estimació massica dels COPs descarregats anualment per l'Ebre a la Mediterrània. Es va considerar la dinàmica natural del riu i es van recollir mostres en moments de baix cabal i durant els períodes d'avinguda. Es demostrà la gran importància de les avingudes del riu en el còmput global dels COPs descarregats anualment ja que provoquen un augment de l'escorrentia, la lixiviació, l'arrossegament de sòls i la remobilització de sediments.

### **La falca salina al delta de l'Ebre i la distribució vertical dels COPs**

Es realitzaren tres campanyes de mostreig intensives en les que es va recollir aigua a diferents alçades del perfil vertical en punts amb presència de la falca salina i en localitzacions sense estratificació vertical. Es mostrejà també la zona de la interfície entre l'aigua dolça superficial i la salada del fons. S'analitzaren les concentracions de COPs a les dues fases de l'aigua amb l'objectiu d'estudiar la seva dinàmica vertical. A més, amb la finalitat d'estudiar amb més detall l'origen i distribució vertical de la matèria orgànica a l'estuari, s'analitzà també el contingut de diversos marcadors moleculars (alcohols grassos, esterols i fitol) i la seva signatura isotòpica ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

La presència de la falca salina a l'Ebre produeix l'estratificació vertical de diferents variables fisicoquímiques (salinitat, temperatura, oxigen dissolt, MES i contingut de carboni orgànic). L'estudi dels marcadors moleculars demostrà que l'aigua de la falca salina manté la influència del material marí, tot i que barrejat amb el material continental que sedimenta o es difon des de l'aigua superficial. L'augment de la profunditat, la turbulència i el temps de permanència de la falca salina provoquen una major importància dels processos de degradació/descomposició de la matèria orgànica en detriment de la productivitat del fitoplàncton. En absència de falca salina, la matèria orgànica de la columna d'aigua té orígens similars, tot i una major importància dels processos de degradació a la zona propera al llit del riu.

El canvi salí vertical provoca la floculació de material a la zona de la interfície de manera que augmenta la quantitat de partícules en suspensió i el material orgànic es barreja amb les partícules minerals. A la falca salina, aquest material es mescla a la seva vegada amb la matèria en suspensió marina i les concentracions de carboni orgànic i COPs a les partícules disminueixen. Tanmateix, a causa de la gran quantitat de matèria en suspensió de la falca salina, aquest compartiment atrapa gran quantitat dels COPs ja que, a causa de la baixa renovació i poc moviment de l'aigua, manté els contaminants a l'estuari. En absència de la falca, gran part d'aquests compostos serien descarregats cap al mar.

La zona de la interfície té un paper clau en la distribució de la matèria orgànica i els COPs a l'estuari ja que pot provocar una acumulació i transformació del material procedent de l'aigua superficial. Els resultats de l'estudi dels marcadors moleculars de la matèria orgànica mostren com el fitoplàncton i el material vegetal s'acumulen a la interfície on resten més susceptibles a la degradació/descomposició. Tot i això, no s'han detectat màxims importants de COPs en aquesta regió.

## COPs als sediments mediterranis i risc ecològic associat

Es va dur a terme una extensa recopilació d'informació existent (articles, informes científics i bases de dades nacionals) sobre concentracions de COPs en els sediments de la conca mediterrània. Aquesta informació es va recollir en una base de dades, amb més de 2.000 entrades, que va ser tractada amb eines estadístiques i amb un sistema d'informació geogràfica (SIG).

S'observà una manca general d'homogeneïtat de les dades disponibles (metodologia de mostreig i protocols analítics calibrats), així com greus mancances de dades a les riberes sud i est de la Mediterrània i en les àrees de mar obert. Tot i això, aquest estudi ha pogut demostrar algunes tendències geogràfiques i temporals d'interès, així com identificar zones costaneres que es troben especialment contaminades. D'altra banda, s'ha establert, per primera vegada, els nivells de contaminació de fons per COPs als sediments mediterranis.

La contaminació per COPs a la Mediterrània és un problema localment important en algunes zones urbanes/industrials, àrees de descàrrega de rius i zones semitancades (ports i llacs costaners). Aquestes localitzacions es poden considerar com a *hot spots*, zones on la probabilitat d'efectes negatius per l'ecosistema marí receptor és més elevada. Malgrat això, les concentracions i el seu risc ecològic associat decreixen ràpidament en les zones de mar obert.

Tot i la gran variabilitat de les dades, temporalment s'observa una disminució general de les concentracions de COPs des dels anys setanta fins a l'actualitat. Aquest fet indica una certa eficiència de les regulacions implementades.



# ABSTRACT

Persistent Organic Pollutants (POPs) are compounds which have shown to be toxic, persistent, bioaccumulable and susceptible to atmospheric transport to remote areas where they have never been produced or used. Their production and use in agricultural and industrial applications was massive until around the 1970s, when the scientific community raised the alarm about their overall harmful effects and the first restrictions on their use were adopted. In spite of this, many countries, including those in the Mediterranean, continued using these compounds until the late 1980s. Even now, more than thirty years later, POPs are used for specific applications and there is some evidence that some are used in a non-controlled way in several areas in the world.

This Thesis deals with the contamination of the Mediterranean Sea by a selection of POPs: hexachlorobenzene (HCB), hexachlorocyclohexanes (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its derivatives (DDE and DDD) and polychlorinated biphenyls (PCBs). This study has been conducted at two different levels. First of all, from a specific point of view, it studies pollution by the POPs and their dynamics in the Ebro Delta, an area with a long history of pollution. Moreover, being an example of the salt wedge estuaries developed in the Mediterranean, the vertical distribution of POPs and organic matter in the stratified waters was analysed. Furthermore, from a more general standpoint, an assessment of POP contamination and ecological risk in the Mediterranean was conducted, using the superficial sediments as indicators of this contamination. Each one of these subjects is treated separately in the different chapters of the Thesis.

## **The contamination of the Ebro Delta by POPs**

Surface water samples were collected at several locations in the delta area during different sampling campaigns (November 2002 – October 2003). A suitable analytical methodology was applied to determine POP concentrations in the dissolved and particulate water phases. Furthermore, the effect of one of the steps of the methodology (filtration) in the determination of POPs was studied in more detail.

The concentrations of POPs in the Ebro waters do not show a clear decrease from the levels found in the eighties and nineties, and comparison with environmental quality guidelines showed that negative effects on the aquatic ecosystems are unlikely, except for the levels of PCBs and DDTs in some samples. Analysis of the concentrations of DDT and its derivatives showed that, even now, some DDT input is occurring in the Ebro Delta. This recent input can be related to the transport of enriched particles stored upstream and/or to the agricultural activities carried out in the region (application of DDT or indirect input by the application of dicofol). In the case of lindane, the variability of its concentrations also seems to indicate recent input of this pesticide in the area.

The POP concentrations in the water varied widely, in terms of both time and space. Dissolved POPs are correlated with the river flow and water temperature, so their sources appear to be quite constant. In the case of the particulate phase, the most important factor is the increase in suspended particulate matter (SPM) caused by rises in the river's flow which imply a high level of particulate POP transportation. In addition to this, the particles transported during the

flood episodes were also more enriched in POPs, showing that this material probably comes from the mobilization of contaminated sediments stored in the dams and/or other material mobilised from other locations in the watershed.

An estimate of input of POPs from the Ebro River into the Mediterranean was also conducted, considering both low and high water flow conditions. This study showed the great importance of the flood episodes in the total amount of POPs discharged annually, due to the increases in runoff, lixiviation, dragging of soils and remobilization of sediments.

### **The salt wedge in the Ebro Delta and the vertical distribution of POPs**

Three intensive sampling campaigns were carried out, collecting water samples at different depths under both salt wedge and non-stratified conditions. The interface between the surface freshwater and the salt wedge was also sampled. The vertical dynamics of POPs were studied, analyzing the dissolved and particulate phases. Moreover, the content of several molecular markers (fatty alcohols, sterols and phytol) and their isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) was determined, in order to assess the origin and dynamics of the organic matter in a vertical profile.

The presence of the salt wedge in the Ebro estuary produces a high stratification of several physico-chemical variables (salinity, temperature, dissolved oxygen, SPM and organic carbon). Study of the molecular markers showed that the salt wedge maintains the influence of marine material, although this is mixed with terrestrial material coming from the body of surface water. The increase in depth, turbidity and the lasting time of the saline water enhance the importance of degradation/decomposition of organic matter to the detriment of phytoplankton productivity. In the absence of the salt wedge, the organic matter within the water column is more similar, although a greater influence of the degradation processes close to the river bed was observed.

The change in vertical salinity leads to the flocculation of material in the interface, increasing the amount of suspended matter and mixing the organic and the mineral materials. In the salt wedge, this material is also mixed with marine suspended particulate matter and the concentrations of organic carbon and POPs decrease. However, the salt wedge traps a large amount of POPs in the estuary, due to the large amount of suspended matter and the low renewal levels and lack of movement of the saline water. In the absence of the salt wedge, most of these pollutants are discharged to the sea.

The interface between fresh and salty waters plays a crucial role in the distribution of the organic matter and POPs in the estuary, since it can cause an accumulation and transformation of material coming from the superficial water. The results of the molecular markers study showed that the remains of phytoplankton and vegetal material accumulate in the interfacial zone, where this material is more susceptible to degradation and decomposition. However, high levels of POPs have not been found in this thin zone.

### **POPs in the Mediterranean sediments and ecological risk assessment**

An extensive compilation of the existing information about concentrations of POPs in Mediterranean sediments (articles, scientific reports and national databases) was undertaken. All this information was compiled in a database with more than 2000 entries, which was assessed with statistical and geographical information tools.

The data available was not homogenous, since the sampling methodologies and the analytical procedures were generally not standardised. Furthermore, a general lack of information was found for the southern and eastern Mediterranean, as well as for the open sea. However, in spite of these limitations, the study was able to prove some interesting geographical and temporal trends. Moreover, the background level of POPs in Mediterranean sediments has been established for the first time.

POP pollution in the Mediterranean sediments is a problem of local importance in some urban/industrial locations, river discharge areas and semi-enclosed zones (harbours and coastal lagoons). These areas should be considered as hot spots, where the probability of harmful effects on the marine ecosystem is higher. In spite of this, the concentrations and ecological risks arising from them fall rapidly towards the open sea areas.

As regards trends over time, in spite of the wide variability of data, a general decrease in POP concentrations in sediments has been observed since the 1970s, indicating some degree of efficiency in the regulations implemented.



# ACRÒNIMS

ANZECC	<i>Australian and New Zealand Environment and Conservation Council</i>
BSTFA	<i>N,O-bis-trimethylsilyl-trifluoroacetamide</i>
CCC	<i>Criterion Continuous Concentration</i> , criteri de concentració continua
CFC	<i>Chlorofluorocarbons</i> , Clorofluorocarburs
CMC	<i>Criteria Maximum Concentration</i> , criteri de concentració màxima
CSIA	<i>Compound-Specific Isotope Analysis</i> , anàlisi isotòpic de compostos individuals
COPs	Contaminants orgànics persistents
DDD	<i>Dichlorodiphenyldichloroethane</i> , diclorodifenidicloroetà
DDE	<i>Dichlorodiphenyldichloroethylene</i> , diclorodifenildicloroetilè
DDT	<i>Dichlorodiphenyltrichloroethane</i> , diclorodifeniltricloroetà
DDTs	Diclorodifeniltricloroetans (terme emprat per fer referència a la suma total de DDT, DDE i DDD)
DIC	<i>Dissolved Inorganic Carbon</i> , carboni inorgànic dissolt
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i> , carboni orgànic dissolt
ERA	<i>Ecological Risk Assessment</i> , valoració del risc ecològic
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EEC	<i>Extreme Effect Concentration</i> , concentració d'efectes extrems
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EQS	<i>Environmental Quality Standard</i> , estàndard de qualitat ambiental
EQS-AA	<i>Environmental Quality Standard- Annual Average</i> , estàndard de qualitat ambiental – mitjana anual
EQS-MAC	<i>Environmental Quality Standard- Maximum Allowable Concentration</i> , estàndard de qualitat ambiental – concentració màxima pesmesa
FALs	<i>Fatty Alcohols</i> , alcohols grassos
GC	<i>Gas Chromatography</i> , cromatografia de gasos
GC-C-IRMS	<i>Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry</i> , cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses de relació isotòpica (interfase de combustió)
GC-ECD	<i>Gas Chromatography – Electron Captura Detector</i> , cromatografia de gasos acoblada a un detector de captura d'electrons
GC-MS (EI)	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry (Electron Impact)</i> , cromatografia de gasos acoblada a un detector d'espectrometria de masses amb ionització per impacte electrònic
GC-MS (NCI)	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry (Negative Chemical Ionization)</i> , cromatografia de gasos acoblada a un detector d'espectrometria de masses amb ionització química negativa
HCB	<i>Hexachlorobenzene</i> , hexaclorobenzè
HCHs	<i>Hexachlorocyclohexans</i> , hexaclorociclohexans
I.S.	<i>Internal Standard</i> , estàndard intern (patró intern)
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IRMS	<i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i> , espectrometria de relació isotòpica
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LODs	<i>Limits of Detection</i> , límits de detecció



LOQs	<i>Limits of Quantification</i> , límits de quantificació
LRTAP	<i>Long-range Transboundary Air Pollution Protocol</i> , conveni sobre la contaminació atmosfèrica transfronterera de llarga distància
MEC	<i>Midrange Effect Concentration</i> , concentració d'efectes a l'interval mig
MEDPOL	<i>Mediterranean Marine Pollution Monitoring and Research Programme</i> , programa pel monitoratge i la investigació de la contaminació marina a la Mediterrània
MES	Matèria en suspensió
NP	Nitrogen particulat
PEC	<i>Probable Effect Concentration</i> , concentració d'efectes probables
PEIN	Pla d'espais d'interès natural
PBBs	<i>Polybrominated Biphenyls</i> , bifenils polibromats
PCBs	<i>Polychlorinated Biphenyls</i> , bifenils policlorats
PCDDs	<i>Polychlorinated Dibenzodioxins</i> , dioxines
PCDFs	<i>Polychlorinated Dibenzofurans</i> , furans
PIB	Producte interior brut
PNUMA	Programa de Nacions Unides per al medi ambient
POC	<i>Particulate Organic Carbon</i> , carboni orgànic particulat
POPs	<i>Persistent Organic Pollutants</i> , contaminants orgànics persistents
POPRC	<i>The Persistent Organic Pollutants Review Committee</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , desviació estàndard relativa
SD	<i>Standard Deviation</i> , desviació estàndard
SIM	<i>Selective Ion Mode</i> , mode selectiu d'ions
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , extracció en fase sòlida
SPM	<i>Suspended Particulate Matter</i> , matèria en suspensió
SQGs	<i>Sediment Quality Guidelines</i> , guies de qualitat del sediment
SQVs	<i>Sediment Quality Values</i> , valors de qualitat del sediment
TEC	<i>Threshold Effect Concentration</i> , concentració d'efectes llindar
TMS	<i>Trimethylsilyl</i> , trimetilsilil
UNECE	<i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
UNEP	<i>United Nations Environmental Programme</i> , Programa de Nacions Unides per al medi ambient
ZEPA	Zones d'especial protecció per a les aus

# CAPÍTOL 1: Introducció general i objectius

---

*"What we have to learn to do, we learn by doing"*  
Aristotle



1.1. Els contaminants orgànics persistents (COPs)	
1.1.1. Diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats.....	5
1.1.2. Hexaclorobenzè (HCB).....	7
1.1.3. Hexaclorociclohexans (HCHs).....	8
1.1.4. Bifenils policlorats (PCBs).....	10
1.2. Dinàmica dels COPs als sistemes marins.....	12
1.3. Objectius generals.....	16
1.4. Estructura de la tesi.....	17
1.5. Referències.....	19



## 1.1. Els contaminants orgànics persistents (COPs)

La contaminació ambiental està molt lligada al progrés humà. L'augment de la població i el seu desenvolupament provoquen un increment de les activitats urbanes i industrials i causen una introducció creixent de compostos químics al medi ambient. Entre aquestes substàncies s'inclouen compostos que provoquen impactes a gran escala com ara els gasos d'efecte hivernacle, els clorofluorocarburs (CFC), els radioisòtops, els metalls pesants o els contaminants orgànics persistents (COPs o POPs<sup>1</sup>). Els COPs estan constituïts per un ampli ventall de substàncies emprades en aplicacions industrials (bifenils policlorats (PCBs)), aplicats com a plaguicides (aldrín, endrina, dieldrina, hexaclorociclohexans (HCHs), diclorodifeniltricloroetà (DDT), etc.) o generats de forma inadvertida com a subproductes en processos de combustió, producció de substàncies químiques i altres procediments industrials (dioxines (PCDDs), furans (PCDFs), hexaclorobenzè (HCB), etc.).

Els COPs comparteixen entre si quatre característiques bàsiques (Vallack *et al.*, 1998):

- Toxicitat: són compostos tòxics en exposicions agudes i cròniques (poden provocar alteracions del desenvolupament, reproducció, carcinogènesi, modificacions immunològiques i neurològiques).
- Persistència: són substàncies molt estables i resistents als processos de degradació que poden romandre al medi ambient gairebé inalterats durant períodes de temps llargs.
- Capacitat per al transport a llarga distància: són compostos semivolàtils, presents a la fase gasosa o adsorbits a les partícules atmosfèriques que es transporten a llargues distàncies i poden ser detectats en llocs llunyans respecte dels punts de producció i/o aplicació.
- Capacitat de bioacumulació: són compostos lipofílics (elevats coeficients de partició octanol-aigua,  $K_{ow}$ ) que s'adsorbeixen i es concentren als teixits grassos dels organismes en concentracions superiors a les del medi que els envolta (bioconcentració). Aquestes substàncies tenen la capacitat de bioacumular-se als organismes vius i biomagnificar-se dins de la xarxa tròfica (les concentracions s'incrementen amb l'augment dels nivells tròfics).

Les primeres alarmes relacionades amb els efectes nocius dels COPs en el medi ambient van sorgir a principis dels anys seixanta amb la publicació del llibre "*La primavera silenciosa*" de Rachel Carson (1962). Posteriorment, diferents investigacions científiques confirmaren aquelles primeres veus i demostraren el caràcter global d'aquesta contaminació. Els COPs són contaminants ubics, distribuïts per tot el planeta, fins i tot en regions on mai no s'han produït ni emprat. La seva presència ha estat descrita a tots els continents, a llocs representatius de les principals regions climàtiques i en sectors geogràfics de tot el món. S'han detectat en regions remotes (mar obert, deserts, llacs d'alta muntanya, àrees polars, etc.) a on no existeixen fonts directes d'emissió i on l'única explicació raonable de la seva presència és el transport a llarga distància (UNEP, 2003).

Les primeres regulacions sobre la producció i l'ús d'aquestes substàncies arribaren durant els anys setanta. Malgrat que actualment la majoria d'aquests compostos s'han prohibit, sembla que alguns d'ells es continuen emprant en diverses zones del món, sobretot als països en vies de desenvolupament (Ritter *et al.*, 1995). A més, actualment

---

<sup>1</sup> Persistent Organic Pollutants (POPs).

algunes d'aquestes substàncies encara es generen de forma no intencionada com a subproductes en diferents processos industrials.

La magnitud global de la distribució i efectes dels COPs reclamà una acció a escala internacional. Així, es desenvoluparen diferents acords multilaterals com el *Conveni sobre la contaminació atmosfèrica transfronterera de llarga distància* (LRTAP)<sup>2</sup>, amb un protocol específic pels COPs, i el *Conveni de Rotterdam*<sup>3</sup>, relatiu al comerç internacional de determinats productes químics perillosos. No obstant això, el conveni més important en aquest respecte és el *Conveni d'Estocolm*<sup>4</sup>. Aquest conveni va ser aprovat el 2001 a iniciativa del PNUMA<sup>5</sup> i va entrar en vigor el 2004. Inicialment es regularen dotze COPs: aldrín, clordà, dieldrina, endrina, heptaclor, HCB, mirex, toxafè, PCBs, DDT, dioxines i furans. El protocol estableix que cadascuna de les parts prohibirà i/o l'adoptarà les mesures necessàries per eliminar la producció, l'ús i la importació/exportació dels COPs de producció intencional. El DDT és una excepció i es pot emprar com a plaguicida en la lluita contra els vectors de determinades malalties (malària) i com a producte intermediari en la producció del plaguicida dicofol. Respecte dels contaminants produïts de forma no intencionada (dioxines, furans, HCB i PCBs), s'estableixen mesures per reduir les emissions totals amb l'objectiu d'aconseguir una reducció progressiva i, quan sigui viable, eliminar-los definitivament.

En aquesta tesi s'estudien una selecció de COPs dintre de les diverses tipologies existents: els bifenils policlorats (PCBs) com compostos d'origen industrial, l'insecticida diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats, conjuntament amb el hexaclorociclohexans (HCHs) com substàncies emprades com a plaguicides, i l'hexaclorobenzè (HCB) com un subproducte de diversos processos industrials. En les seccions posteriors es descriuen algunes característiques específiques dels COPs d'estudi.

---

<sup>2</sup> *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution* (LRTAP), <http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>.

<sup>3</sup> *Rotterdam Convention on the Prior Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade*, <http://www.pic.int/>.

<sup>4</sup> *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, <http://www.pops.int>.

<sup>5</sup> Programa de Nacions Unides pel medi ambient o *UNEP* (*United Nations Environment Programme*) en la terminologia anglesa.

### 1.1.1. Diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats

El 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)età, conegut com a *p,p'*-DDT (figura 1.1) i generalment referit com a DDT, va ser sintetitzat per primer cop al segle XIX. Les seves propietats insecticides no van ser descobertes fins al 1939 per Paul Müller, fet que li atorgà el Premi Nobel de medicina el 1948. Va ser un compost molt emprat durant la Segona Guerra Mundial per al control d'insectes propagadors de malalties tals com la malària, el tifus o la febre groga. Des de llavors es va continuar emprant per lluitar contra les malalties parasitàries, a més d'aplicar-se en gran varietat de cultius com a biocida agrícola.

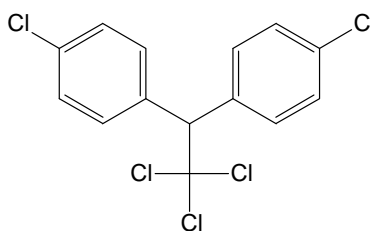


Figura 1.1. Estructura química del *p,p'*-DDT.

El DDT era un compost terriblement efectiu, fet que va provocar la seva utilització massiva i indiscriminada, convertint-lo en el pesticida més utilitzat arreu del món fins mitjan anys seixanta. La producció acumulativa mundial de DDT es creu que està al voltant de les 4.500 milions de tones, gran part de les quals es van produir en l'època prèvia al 1975 (78 % aproximadament) (Li i MacDonald, 2005). L'ús més important del DDT va estar relacionat amb la seva aplicació agrícola (58 % aproximadament), seguit de la utilització amb finalitats de salut pública (~33 % de la producció total) o altres propòsits (9%). Les barreges comercials contenien com a producte majoritari el *p,p'*-DDT (aproximadament un 70 % del total), seguit de l'isòmer *o,p'*-DDT (aprox. 15–20 %) i altres impureses (WHO, 1989; Venkatesan *et al.*, 1996).

Després de les alarmes desencadenades sobre la seva toxicitat, als anys setanta una gran quantitat de països va prohibir-ne l'ús del DDT a la agricultura de manera que es van disminuir considerablement les principals fonts d'emissió. De tota manera, es coneix que el DDT va continuar produint-se a diversos països europeus mediterranis fins a la meitat dels anys vuitanta (6.000 t/any a Itàlia o 10.000 t/any a França) (UNEP, 2002a). És més, actualment encara existeixen algunes aplicacions específiques autoritzades (lluita contra la malària i producció del plaguicida dicofol) (Stockholm Convention, 2001; Beard, 2006). A Espanya, el DDT encara es continua emprant com a intermediari en la producció del dicofol (~1.500 tones/any) en una indústria situada a Osca, a la ribera del riu Cinca, afluent de l'Ebre (UNEP, 2002a).

Malgrat l'elevada persistència del DDT (temps de semivida d'un any a l'aigua, nou anys en sediments i fins a setze anys en sòls) (Howard *et al.*, 1991; Mackay *et al.*, 2006), també és susceptible a alguns processos de degradació. El *p,p'*-DDT es transforma en *p,p'*-DDE (figura 1.2) a través de la hidròlisi al medi aquàtic (Wolfe *et al.*, 1977), per les reaccions fotoquímiques en presència de llum (Maugh, 1973) i a partir de la degradació bacteriana en condicions òxiques (Rhead, 1975). El *p,p'*-DDE també és el principal metabòlit produït als animals (French i Jefferies, 1969; Kurihara *et al.*, 1988). D'altra banda, el *p,p'*-DDT es transforma en *p,p'*-DDD (figura 1.2) a través de la descloració reductiva provocada per la degradació microbiana en condicions anaeròbiques (Zoro *et al.*, 1974; Aislabie *et al.*,

1997). Així, les relacions entre el DDT i els seus productes de degradació aporten informació sobre l'antiguitat de les aportacions de DDT (ex. quocients DDE/DDTs i DDD/DDTs), així com sobre les condicions òxiques/anòxiques del medi receptor (p.ex. quocient DDD/DDE) (Tolosa *et al.*, 1995; Maldonado i Bayona, 2002).

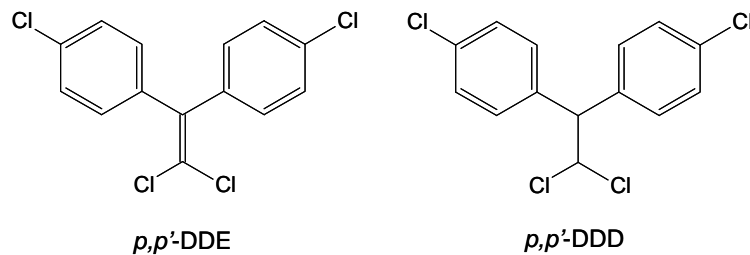


Figura 1.2. Estructura química del *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD.

El *p,p'*-DDT i els seus derivats són compostos molt insolubles (solubilitat < 0,05 mg/L a 25 °C) i altament hidrofòbics ( $\log K_{ow} > 6$ ) (Mackay *et al.*, 2006) de manera que mostren una elevada tendència a quedar acumulats en els organismes vius i biomagnificats a través de les xarxes tròfiques (Kidd *et al.*, 2001). Els DDTs són compostos tòxics per a un ampli ventall d'organismes, vertebrats i invertebrats (Walker, 2001). Un dels primers efectes adversos associats a les exposicions de DDT està relacionat amb desordres reproductius com ara la disminució del gruix de la closca dels ous de diferents aus depredadores que motivà el declivi de diferents poblacions (Cade *et al.*, 1971; Peakall i Kiff, 1979; Wiemeyer *et al.*, 1993). Posteriorment, diferents estudis han demostrat que existeixen proves convincentes de l'efecte carcinogènic del DDT i dels seus productes de degradació, tot i que els treballs epidemiològics han mostrat sovint resultats contraris o no conclouents, tot i que prevalentment negatius (Turusov *et al.*, 2002). Tot això ha portat a la IARC<sup>6</sup> a classificar el DDT com a possible carcinogen per als humans (grup 2B). Una revisió recent indica que hi ha evidències que relacionen el DDT amb el càncer de pàncrees, algunes disfuncions neuropsicològiques i afectacions reproductives (Beard, 2006). Les exposicions al DDT i els seus derivats també s'han relacionat amb problemes de disrupció endocrina (Robinson *et al.*, 1985; Longnecker *et al.*, 1997).

<sup>6</sup> International Agency for Research on Cancer (IARC).

## 1.1.2. Hexaclorobenzè (HCB)

L'hexaclorobenzè (figura 1.3) fou introduït al 1933 com a fungicida per a la conservació de llavors i cereals. També va ser emprat com a conservant de la fusta, en el procés productiu de la pirotècnia militar, en el tractament d'ànodes de carboni, la manufactura de l'alumini, la fabricació de gomes sintètiques o com a producte intermedi en diversos processos de síntesi orgànica (Bailey, 2001).

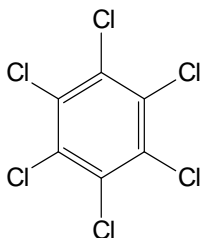


Figura 1.3. Estructura química de l'HCB.

La producció d'HCB a Europa es va estimar en unes 30 kt/any el 1981 (ECETOC, 1988), mentre que a Espanya està documentada una producció al voltant de les 1.000 t/any per al període 1980–1983 (Cid Montañes *et al.*, 1990). A la regió mediterrània, es coneix que l'HCB es va produir fins a la meitat dels anys vuitanta, incloent la seva producció a la indústria Ercross, S.A. situada a Flix (Tarragona, Espanya), a la ribera del riu Ebre (UNEP, 2002a). Atès que les fonts més importants d'HCB al medi ambient derivaven de la seva utilització en aplicacions agrícoles, les restriccions d'aquest ús provocaren una important disminució de les emissions totals (70–95 %) (Barber *et al.*, 2005). Actualment les fonts d'HCB queden reduïdes a la seva producció no intencionada com a subproducte i/o impuresa en diversos processos químics (producció de dissolvents clorats, compostos aromàtics clorats i plaguicides), com a resultat dels processos de combustió incomplets i com a conseqüència de la mobilització des de diversos compartiments ambientals (Bailey, 2001).

L'HCB pot degradar-se per reaccions fotoquímiques (Choudhry *et al.*, 1988) i anaeròbiament mitjançant descloracions reductives (Chen *et al.*, 2000). Malgrat això, les degradacions a l'aire, l'aigua o sediments són molt lentes i no constitueixen processos eficients d'eliminació de manera que l'HCB pot persistir al medi durant llargs períodes (temps de semivida al voltant de dos anys a l'aire i entre tres i més de vint anys als sediments) (Mackay *et al.*, 2006). D'altra banda, l'HCB té una elevada volatilitat, fet que facilita el transport a llarga distància i el seu reciclatge ambiental (deposició, remobilització des de diferents compartiments ambientals i redeposició) (Barber *et al.*, 2005).

La IARC classifica l'HCB com un compost possiblement cancerigen per als humans (grup 2B). Existeixen proves suficients de la seva carcinogenicitat en animals d'experimentació però no són suficientment conclouents en el cas dels humans. L'exposició crònica d'aquest compost s'ha vist relacionada amb una malaltia hepàtica (porfíria cutània tardana), lesions dèrmiques, ulceracions, fotosensibilitats, desordres tiroïdals, afectacions òssies i pèrdua del cabell (WHO, 1997). La utilització de l'HCB com a fungicida provocà una de les intoxicacions més importants de la història quan a Turquia als anys cinquanta aparegués un important brot de porfíria en humans relacionat amb el consum de blat contaminat amb HCB (Jarrell i Gocmen, 2000).



### 1.1.3. Hexaclorociclohexans (HCHs)

Hexaclorociclohexà és el nom que s'utilitza per anomenar col·lectivament els vuit isòmers de l'1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexà. Aquest compost va ser sintetitzat per primera vegada per Michael Faraday però les seves propietats insecticides no van ser descobertes fins al 1942 (Li, 1999). Els vuit isòmers es diferencien en la posició axial o equatorial de la substitució de clor en l'anell hexànic i es denominen amb diferents lletres gregues ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  i  $\theta$ ) però només els isòmers  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\epsilon$  són químicament estables. Les barreges comercials d'aquests isòmers es van emprar internacionalment com a insecticides tot i que l'isòmer  $\gamma$ -HCH (conegut també com lindà) és el que mostra una major activitat. La barreges d'HCH tècnic (8–15 % de  $\gamma$ -HCH) i el lindà purificat (> 99 % de  $\gamma$ -HCH) són les formulacions més aplicades arreu del món (Li i MacDonald, 2005). Les mesclades d'HCH tècnic típicament contenen quantitats variables dels altres isòmers (55–80 % de  $\alpha$ -HCH, 5–14 % de  $\beta$ -HCH, 8–15 % de  $\gamma$ -HCH, 2–16 % de  $\delta$ -HCH i 1–3 % de  $\epsilon$ -HCH) (Willett *et al.*, 1998; Breivik *et al.*, 1999).

Les barreges d'HCHs han estat emprades en un ampli ventall d'aplicacions ja sigui com a plaguicides de contacte i/o d'ingestió. S'han emprat en l'agricultura per lluitar contra les plagues d'insectes, en la protecció contra els insectes que afecten el bestiar i altres animals i, fins i tot, en aplicacions domèstiques. La producció i l'ús global d'aquests isòmers és difícil de determinar i les estimacions existents varien considerablement. Voldner and Li (1995) estimaren l'ús global de l'HCH tècnic i el lindà purificat en unes 550.000 i 720.000 tones mètriques, respectivament. De tota manera, les estimacions posteriors semblen que situen l'ús de l'HCH tècnic en xifres superiors al voltant d'uns 10 milions de tones (període 1948-1997) (Li, 1999). La Xina sembla ser el país que més HCH tècnic ha emprat i representa quasi la meitat de tot l'ús global, seguida per l'Índia (Li i MacDonald, 2005). Sembla que l'HCH tècnic va ser la barreja més emprada a l'antiga Unió Soviètica, Polònia, Romania, l'Índia, la Xina, Mèxic i el Brasil i, en canvi, el lindà purificat va ser majoritàriament aplicat als EUA, a l'Europa occidental i a diversos països de l'hemisferi sud (Fischer *et al.*, 1991).

L'ús de l'HCH tècnic es va prohibir a molts països durant els anys setanta, la qual cosa va provocar una substitució progressiva d'aquesta barreja pel lindà purificat (Voldner i Li, 1995). El Canadà i els Estats Units van prohibir l'HCH tècnic els anys 1971 i 1978, respectivament; la Xina el 1983 i l'antiga Unió Soviètica el 1990 (Willett *et al.*, 1998). En altres països com ara l'Índia, Sudan i Colòmbia no es coneixia cap regulació del l'HCH tècnic ni del lindà fins el 1992. De fet, el lindà no està completament prohibit als Estats Units, Europa i altres països del món on encara es permeten algunes aplicacions concretes (Li i MacDonald, 2005). En la regió mediterrània, l'ús general del lindà amb aplicacions agrícoles està prohibit, tot i que encara s'empra per a determinats usos (UNEP, 2002a). A Espanya, el lindà ( $\gamma$ -HCH > 99%) es troba autoritzat per certes aplicacions específiques (tractament de la fusta, aplicacions industrials i domèstiques interiors (fins al setembre del 2006), insecticida tòpic veterinari i amb finalitats de salut pública (fins al 2008)) i s'importa una quantitat anual al voltant de les 4 tones (PNA, 2007). Tot i que els HCHs no es trobaven a la llista inicial de les dotze substàncies a controlar pel Conveni d'Estocolm, el Comitè de revisió<sup>7</sup> ha establert incloure el lindà en l'annex A del Conveni amb la finalitat d'eliminar-lo progressivament (UNEP, 2007). D'altra banda, el Comitè també està duent a terme les revisions dels isòmers  $\alpha$ -HCH i  $\beta$ -HCH perquè siguin considerats al Conveni en un futur pròxim.

<sup>7</sup> The Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC).

Al medi ambient normalment es detecten els isòmers  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -. Els isòmers  $\alpha$ -HCH i  $\gamma$ -HCH són els majoritaris a l'aire i l'aigua, mentre que als teixits i als fluïts dels animals, incloent-hi els humans, predomina l'isòmer  $\beta$ -HCH ja que la seva configuració equatorial afavoreix l'emmagatzematge a les mostres biològiques i proporciona una major resistència a la degradació (Walker *et al.*, 1999). En aquesta tesi s'estudiaran els dos isòmers més abundants a les mostres d'aigua, el  $\alpha$ -HCH i el  $\gamma$ -HCH (figura 1.4).

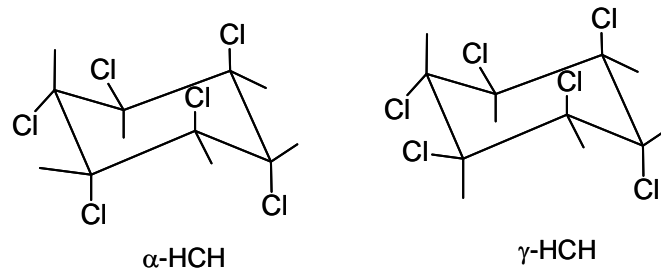


Figura 1.4. Estructura química del  $\alpha$ -HCH i  $\gamma$ -HCH.

Els HCHs presenten una elevada persistència al medi ambient, sobretot l'isòmer  $\beta$ -HCH (Mackay *et al.*, 2006). Tot i això, també poden patir processos de degradació com a conseqüència de la radiació ultraviolada, la hidròlisi en el medi aquàtic i l'acció dels microorganismes (Macrae *et al.*, 1969; Ferrando *et al.*, 1992; Sahu *et al.*, 1992). Les proves de laboratori indiquen que es pot produir una foto i bioisomerització de l'isòmer  $\gamma$ -HCH al  $\alpha$ -HCH a l'atmosfera, als sòls i sediments, tot i que la rellevància d'aquestes reaccions al medi natural encara no està clara (Walker *et al.*, 1999). Els HCHs presenten una alta solubilitat en aigua i una moderada pressió de vapor en comparació amb altres COPs, de manera que tendeixen a trobar-se en la fase gasosa de l'atmosfera o dissolts en l'aigua i només un petit percentatge s'adsorveix a les partícules (Bidleman, 1988).

Toxicològicament, els HCHs afecten fonamentalment el sistema nerviós central. En els insectes, les exposicions al  $\gamma$ -HCH provoquen ràpides i violentes convulsions que poden causar la mort. En humans, altes dosis de  $\gamma$ -HCH també s'associen a lesions del sistema nerviós central, tot i que les dosis baixes són ràpidament metabolitzables (Willett *et al.*, 1998). L'exposició al  $\gamma$ -HCH també pot causar problemes renals, hepàtics i reproductius. S'ha observat com l'isòmer  $\beta$ -HCH pot també desenvolupar una acció estrogènica (Wester i Canton, 1986; Steinmetz *et al.*, 1996). La IARC classifica els HCHs en el grup 2B, com a possibles carcinògens per als humans. Tot i que hi ha suficients proves de carcinogenicitat en animals d'experimentació, sobretot pel que fa a l'isòmer  $\alpha$ -HCH, aquestes no acaben de ser concloents en el cas dels humans (WHO/IARC, 1979; WHO/IARC, 1987).

### 1.1.4. Bifenils policlorats (PCBs)

Els PCBs són compostos orgànics sintètics que tenen un bifenil com a base de la seva estructura química. La cloració d'aquesta molècula pot produir 209 compostos diferents (denominats congèneres) que comparteixen la fórmula empírica  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , on  $n$  varia entre 1 i 10 (figura 1.5). La nomenclatura emprada per denominar als diferents congèneres es basa en la proposta de Ballschmitter i Zell (1980) en la que s'assigna a cada congènere un nombre consecutiu de l'1 al 209 en funció del nombre de substitucions clorades i de la seva posició a l'anell bifenílic. Aquesta nomenclatura va ser posteriorment recollida per la IUPAC i internacionalment acceptada. S'empra el terme homòleg quan s'agrupen els congèneres segons el seu grau de cloració.

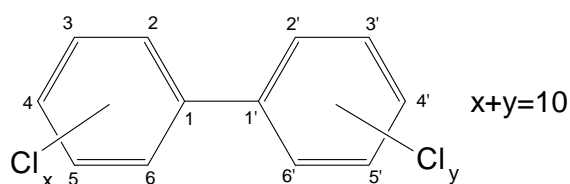


Figura 1.5. Estructura genèrica dels PCBs.

Els PCBs van ser sintetitzats per primer cop el 1881 per Schmidt i Schultz però no van ser introduïts al mercat comercial fins al 1929 de la mà de l'empresa Monsanto Industrial Chemicals Co (EUA). Van ser produïts a escala industrial als EUA, al Japó, a l'antiga Unió Soviètica i en tota Europa mitjançant diverses formulacions de diferents congèneres conegudes amb els noms d'Aroclor, Clophen, Phenochlor, Sovol, etc., segons els diferents productors. Es van emprar en multitud d'aplicacions industrials: fluids dielèctrics en condensadors i transformadors, fluids hidràulics, olis lubricants, plastificants, additius en pintures, etc. La producció acumulativa mundial s'estimà al voltant d'1,3-1,5 milions de tones i un 90 % del total es concentrà als països de l'hemisferi Nord (de Voogt i Brinkman, 1989; Breivik *et al.*, 2007). Les preocupacions ambientals i de salut pública van provocar la regulació legislativa d'aquests compostos als anys setanta als Estats Units, el Japó i el Regne Unit, mentre que continuà fins als anys vuitanta en alguns països europeus (Alemanya, França, Espanya i Itàlia) (de Voogt *et al.*, 1990; Erickson, 1997; Breivik *et al.*, 2002b). Als països de l'antiga Unió Soviètica, els PCBs van continuar produint-se fins al començament dels anys noranta (Ivanov i Sandell, 1992).

Les principals fonts de PCBs al medi ambient eren conseqüència de la seva elevada producció i l'ús històric. Les possibles fuites, els usos incontrolats, els abocaments de residus i els accidents eren les vies més freqüents d'alliberament de PCBs. Les fonts actuals són molt menors, però d'origen molt divers (Breivik *et al.*, 2002a). Els PCBs es generen inadvertidament com a subproductes en una àmplia varietat de processos químics (producció de dissolvents clorats, manufacturació de pigments i adhesius, etc.). També poden trobar-se a les emissions de diversos processos de combustió i incineració (Fångmark *et al.*, 1993; Abad *et al.*, 2006), així com als fums d'escapament dels vehicles (Granier i Chevreuil, 1991). La manipulació o l'abocament d'aparells antics que encara contenen PCBs és una altra de les possibles fonts actuals.

Anàlogament a la majoria de COPs, els PCBs són bastant insolubles en aigua, altament lipofílics i molt persistents. De tota manera, les propietats fisicoquímiques dels 209 congèneres varien en funció del seu grau de cloració, així com de

la posició d'aquests clors dins l'anell bifenílic. En general, la solubilitat a l'aigua i la pressió de vapor disminueixen amb l'augment del grau de cloració de la molècula (Mackay *et al.*, 2006). En augmentar el nombre de clors també s'eleva la liposolubilitat (augment de  $K_{ow}$ ), la persistència i la capacitat de bioconcentració/biomagnificació dels congèneres.

Els PCBs es poden degradar fotoquímicament mitjançant la deshalogenació del bifenil (Lépine *et al.*, 1992; Lores *et al.*, 2002). Els PCBs també es poden degradar biològicament en presència d'oxigen mitjançant una descloració progressiva, hidroxilació, obertura del sistema bifenílic i, finalment, l'oxidació a  $CO_2$  (Hardman, 1991). Els microorganismes aeròbics degraden preferentment els PCBs menys clorats, els que tenen quatre o menys àtoms de clor, tot i que també s'han observat algunes degradacions aeròbiques dels bifenils penta i hexaclorats (Borja *et al.*, 2005). En condicions anaeròbiques, els PCBs més clorats pateixen descloracions reductores, substituint preferentment els clors en les posicions *meta*- i *para*- per hidrogen, i donen lloc a PCBs menys clorats (Abramowicz, 1990).

La toxicitat dels PCBs depèn del nombre i la posició dels àtoms de clor. Així, per exemple, en els PCBs poc o gens clorats en la posició *orto*-, ambdós anells poden rotar lliurement i la molècula adquireix una estructura plana, similar a la de les dioxines i furans, que presenta major toxicitat (de Voogt *et al.*, 1990; Ahlborg *et al.*, 1994). Aquests congèneres es denominen planars o coplanars (ex. PCBs IUPAC # 77, # 126 i # 169). Els PCBs poden provocar diferents tipus d'anomalies reproductives, inhibicions del creixement, porfíria, desordres immunològics, hepatotoxicitat, alteracions endocrines i neurològiques, lesions dèrmiques i carcinogènesi (Safe, 1994). La IARC classifica els PCBs dins del grup 2A, probables carcinògens per als humans. Hi ha evidències suficients de l'acció cancerígena en animals, però les proves requerides per tal d'establir una associació amb el càncer en humans són limitades, fonamentalment per falta de caracterització de l'exposició ja que sovint les exposicions a PCBs s'associen també amb altres tòxics (ex. dioxines i furans) (WHO/IARC, 1978; WHO/IARC, 1987). Un article recent conclou que no hi ha evidències suficients per tal de relacionar causalment l'exposició als PCBs i l'aparició de càncer als humans (Golden *et al.*, 2003).

## 1.2. Dinàmica dels COPs als sistemes marins

Les fonts actuals de COPs al medi ambient s'han reduït molt en comparació a les emissions passades quan aquests compostos encara es produïen i s'empraven massivament arreu del món (Jones i De Voogt, 1999). No obstant, alguns dels COPs encara estan permesos per a algunes aplicacions específiques (ex. DDT i lindà) i, a més, encara es produeixen alguns usos incontrolats (Ma *et al.*, 2003; UNEP, 2003; Wong *et al.*, 2005; Lubick, 2007; Minh *et al.*, 2007; Schenker *et al.*, 2008). Addicionalment, també es produeix una emissió actual de COPs com a conseqüència de la generació inadvertida en diferents processos industrials i/o urbans o com a resultat de la manipulació dels estocs encara existents (UNEP, 2002b; UNEP, 2003). D'altra banda, la remobilització des de diferents compartiments ambientals (sòls, vegetació i cossos d'aigua) provoca novament una remissió d'aquestes substàncies cap a l'atmosfera (Wania i Mackay, 1996; Ockenden *et al.*, 2003).

Una vegada els COPs entren al medi ambient, aquests pateixen processos de transport, barreja, transformació, disposició, transferència i repartiment entre les diferents fases i compartiments ambientals (intercanvi aire/aigua, adsorció, sedimentació, intercanvi aigua/sediment, etc.). El transport, la barreja i la transferència no alteren l'estructura química dels COPs mentre que les reaccions químiques, fotoquímiques i biològiques (activitats microbianes i enzimàtiques) transformen els compostos originals en productes que poden tenir propietats i efectes diferents del compost original. A la figura 1.6 es mostra un esquema dels principals processos que afecten i determinen la distribució i destí final dels COPs als sistemes aquàtics marins. A causa del caràcter hidrofòbic dels COPs, la seva dinàmica es troba íntimament lligada al cicle de la matèria orgànica.

Els contaminants orgànics poden entrar al medi marí a través del transport fluvial, l'escorrentia continental, els abocaments directes, l'intercanvi amb les aigües subterrànies o mitjançant el transport atmosfèric (figura 1.6). Com a conseqüència de la capacitat dels COPs de volatilitzar-se, el transport atmosfèric és la via més important d'entrada d'aquests compostos als mars i oceans (Rhead, 1975; van den Hout *et al.*, 1999; UNEP/MAP, 2001). Malgrat això, les entrades associades a l'escorrentia, el transport fluvial, les aigües residuals i els abocaments directes poden ser particularment importants als estuaris i les zones costaneres a causa de la proximitat a les activitats continentals, productores d'aquests compostos. En canvi, els COPs arriben a les àrees de mar obert i a altres zones remotes, a on mai s'han produït ni utilitzat, transportats a través de l'atmosfera (Bidleman, 1988; Wania i Mackay, 1993; Vives *et al.*, 2004; Gioia *et al.*, 2008). De tota manera, l'efecte de dilució i el llarg temps de residència associat al transport atmosfèric provoca que les concentracions de contaminants a mar obert siguin baixes, normalment insuficients per causar impactes significatius (McIntyre, 1992).

El transport atmosfèric dels COPs succeeix en dues fases: la gasosa i la particulada. El repartiment dels COPs entre aquestes dues fases depèn de les propietats fisicoquímiques del compost, de la temperatura ambiental, així com de les pròpies característiques de les partícules atmosfèriques (quantitat i composició) (Bidleman, 1988; Ballschmiter i Wittlinger, 1991; Pankow i Bidleman, 1992). Els COPs poden ser eliminats o rentats de l'atmosfera a través de la degradació fotoquímica, provocada per la incidència de la radiació solar directa i/o de forma indirecta a través de les reaccions amb els radicals lliures generats per fotòlisi (ex. radicals hidroxils) (Axelman i Gustafsson, 2002; Mandalakis *et al.*, 2003). Un altre dels mecanismes d'eliminació dels COPs atmosfèrics és la seva deposició (seca i humida) i/o l'intercanvi gasós amb les superfícies (aire-aigua en el cas dels sistemes marins) (figura 1.6) (Swackhamer *et al.*,

1988; Totten *et al.*, 2001). La deposició humida provoca un rentat dels COPs atmosfèrics gràcies a la pluja, neu o boira que arrossequen els contaminants associats a l'aerosol atmosfèric a la vegada que dissolen els compostos gasosos a les gotes d'aigua (Cotham i Bidleman, 1991). D'altra banda, la deposició seca provoca una precipitació per gravetat dels COPs associats als aerosols.

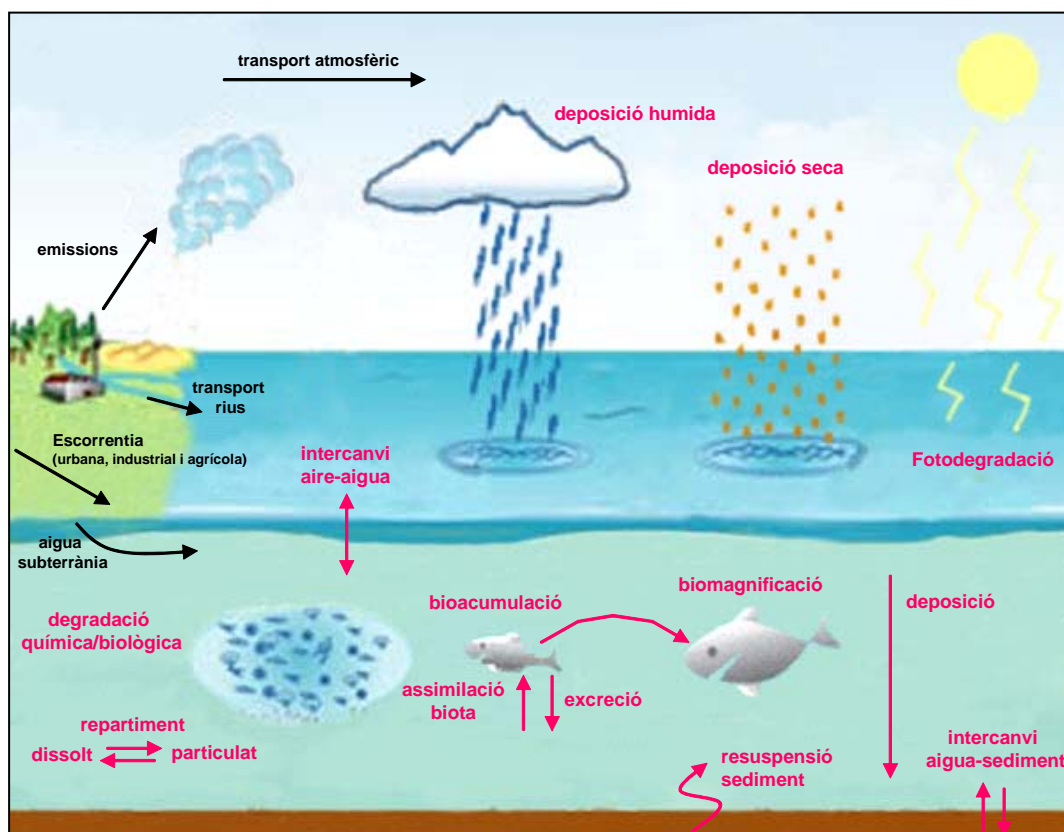


Figura 1.6. Principals processos que afecten la dinàmica, el repartiment i el destí dels COPs als sistemes marins. Font: elaboració pròpia a partir de SOLAS<sup>8</sup>.

Una vegada a l'aigua, els COPs es distribueixen entre la fase dissolta i les partícules en suspensió. Aquesta partició té un paper predominant en el transport i el destí final d'aquests contaminants al medi aquàtic i depèn de les propietats fisicoquímiques de cada compost individual, la quantitat i la composició de les partícules i la matèria orgànica de la columna d'aigua, així com d'altres variables físiques com ara la temperatura (Chiou *et al.*, 1983; Mackay i Powers, 1987; Bergen *et al.*, 1993). Els COPs tenen una elevada tendència a associar-se amb les partícules, particularment als agregats de matèria orgànica formats per organismes morts, detritus, pilotes fecals i agregats bacterians (Fowler i Knauer, 1986). Aquests agregats i pilotes fecals tenen una importància cabdal en el flux vertical del carboni orgànic, ja que són partícules grans i sedimentables amb una elevada capacitat de transportar la matèria orgànica i els COPs cap al sediment (Osterroth i Smetacek, 1980; Burns *et al.*, 1985; Baker *et al.*, 1991). En canvi, les partícules més fines (< 0,2 µm) poden romandre en suspensió durant un temps molt llarg i quedar subjectes als processos d'agregació, dissolució i degradació (fotòlisi, degradació química i biològica). Durant el trànsit de la matèria orgànica sedimentable a través de la columna d'aigua també es poden produir processos de dissolució i degradació que provoquen una transformació de la matèria orgànica particulada en material dissolt (Gustafsson *et al.*, 1997).

<sup>8</sup> SOLAS (The Surface Ocean - Lower Atmosphere Study) project ([http://www.bodc.ac.uk/solas\\_integration/](http://www.bodc.ac.uk/solas_integration/)).

Els contaminants orgànics amb elevada afinitat per les partícules i agregats són en general més fàcilment eliminats de la columna d'aigua, menys biodisponibles i més resistents a la degradació i la solubilització (Alexander, 1995). En canvi, els COPs dissolts poden volatilitzar-se de nou cap a l'atmosfera, iniciant de nou el seu cicle ambiental (figura 1.6). Els fluxos d'intercanvi aigua-atmosfera dels COPs depenen de les propietats fisicoquímiques dels compostos, així com de les concentracions i temperatures existents en ambdós medis (Gustafsson i Gschwend, 1999; Jurado *et al.*, 2004).

Sovint els COPs es troben enriquits en la fase dissolta respecte a les concentracions esperades segons la seva solubilitat (Baker *et al.*, 1986). Aquest fet ha estat atribuït a l'existència d'una fase col·loïdal formada per partícules molt petites (aproximadament 0,001–1,0 µm) i molt enriquides en matèria orgànica amb una alta capacitat de retenir els COPs (Sharp, 1973; Schwarzenbach *et al.*, 2003). Durant el processament de les mostres aquoses, els contaminants associats a la fase col·loïdal passen a través del filtre vidre emprat (0,7 µm) conjuntament amb la fase dissolta. Per tant, la concentració dels contaminants dissolts correspon en realitat a la suma de les fases realment dissolta i la porció col·loïdal.

Els organismes aquàtics estan exposats a la contaminació per COPs a través de l'aigua, el material particulat, els sediments o la ingesta d'altres organismes (figura 1.6). Part dels COPs de l'aigua poden ser assimilats de forma activa o passiva per les espècies de fitoplàncton i zooplàncton (Stange i Swackhamer, 1994; Gunnarsson *et al.*, 1995) o per altres organismes superiors via la respiració, la ingesta, i/o la difusió dèrmica (Gobas *et al.*, 1986). A més, molts organismes tenen l'habilitat d'ingerir partícules i/o espècies de fito/zooplàncton des de la columna d'aigua i/o el sediment (Boese *et al.*, 1990; Thormann *et al.*, 1992). Una vegada dins dels organismes, part d'aquests COPs poden quedar acumulats als teixits adiposos mentre que altres poden ser metabolitzats i/o excretats (Barron, 1990; Clark *et al.*, 1990). Molt organismes aquàtics assimilen gran quantitat de COPs mitjançant la ingesta de preses contaminades i provoquen una biomagnificació dels contaminants a mesura que s'augmenten els nivells de la xarxa tròfica (Metcalf i Metcalfe, 1997; Kidd *et al.*, 2001).

Part dels COPs introduïts al medi aquàtic arriben als sediments després del seu trànsit a través de la columna d'aigua (figura 1.6). La matriu sedimentària sovint és considerada com un dels destins final dels COPs als sistemes aquàtics marins i lacustres (Eisenreich *et al.*, 1979; Tolosa *et al.*, 1997; Jönsson *et al.*, 2003). Atès que els sediments representen una integració de les concentracions de contaminants al llarg de diversos anys, la distribució de COPs als sediments superficials marins o d'estuaris permet estudiar l'impacte i l'àrea d'influència de les fonts de contaminació. Els contaminants dels sediments poden retornar de nou cap a la columna d'aigua a través de la difusió (intercanvi aigua-sediment), bioturbació i/o resuspensió (figura 1.6) (Jeremiason *et al.*, 1998; Gunnarsson *et al.*, 2000; Palm *et al.*, 2004; Meijer *et al.*, 2006). També poden ser objecte de diverses transformacions químiques i biològiques a llarg termini.

A més dels processos explicats, cal tenir en compte que, una vegada els COPs entren en el medi aquàtic, queden afectats també pel transport associat al moviment de les masses d'aigua a través de l'advecció i la difusió turbulenta (Ilyina *et al.*, 2006; Jurado *et al.*, 2007).

En el cas dels estuaris, els processos que s'han descrit anteriorment queden, a més, afectats per les característiques i els fenòmens propis d'aquests sistemes, altament dinàmics. Els estuaris són els receptors d'una gran quantitat de contaminants derivats de les activitats urbanes, agrícoles i/o industrials desenvolupades a tota la conca hidrogràfica a través d'abocaments directes o a partir de fonts difoses.

Als estuaris, l'aigua dolça es barreja amb l'aigua marina i provoca forts gradients de les variables fisicoquímiques (salinitat, temperatura, oxigen dissolt, nutrients, quantitat i composició de la matèria orgànica, etc.). L'increment de la força iònica i la barreja de l'aigua continental i la marina produeixen un important efecte sobre el comportament i destí dels contaminants (Chapman i Wang, 2001). Durant el transport dels contaminants a través dels estuaris es pot produir simplement una dilució de les concentracions de contaminants de l'aigua continental amb els continguts presumiblement més baixos de l'aigua del mar (comportament conservatiu), una pèrdua de contaminants (evaporació, transformació química o biològica i/o retenció) o un guany (abocaments, transport atmosfèric, remobilització o generació biològica i química) (Boyle *et al.*, 1974; Steen *et al.*, 2001).

El canvi salí sembla ser clau en el repartiment dels COPs ja que comporta una disminució de la solubilitat dels compostos neutres i provoca una major associació amb les partícules i/o el sediment (*salting out effect*) (Means, 1995; Turner i Rawling, 2001). A més, l'augment de la salinitat pot provocar també una floculació del material dissolt generant una major quantitat de partícules que posseeixen una major capacitat de retenir aquests COPs (Sholkovitz, 1976; Brunk *et al.*, 1997). És per aquesta raó que sovint els estuaris són considerats com zones de retenció dels contaminants hidrofòbics (Bates *et al.*, 1987; Ridway i Shimmiel, 2002; Turner, 2003).

La dinàmica sedimentària de cada estuari difereix segons el tipus de circulació i barreja (estuaris de mescla completa, amb barreja parcial i estuaris amb falca salina (*secció 3.1*)) de forma que els règims i les zones de retenció dels COPs poden ser diferents (Postma, 1980; Kennish, 2000). Igualment, els contaminants que queden acumulats als sediments poden de nou reincorporar-se a la columna d'aigua mitjançant processos de resuspensió provocats pels moviments advectius de les masses d'aigua i/o per processos difusius (Reutergardh, 1980; Li *et al.*, 2003; Du *et al.*, 2008).



## 1.3. Objectius generals

Aquesta tesi estudia la contaminació per COPs als ecosistemes marins i estuaris de la conca mediterrània. Aquests aspectes s'han abordat des de dues aproximacions ben diferenciades. Des de una vessant més focalitzada i concreta, s'aprofundeix sobre la dinàmica i la distribució dels COPs als estuaris mediterranis, agafant com a exemple la zona del delta de l'Ebre. D'altra banda, amb una visió i un marc més globals, s'analitza l'abast i el risc ecotoxicològic de la utilització massiva dels COPs a tota la conca mediterrània, emprant els sediments superficials com a indicadors i integradors d'aquesta contaminació.

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

- 1.** Analitzar l'estat de contaminació actual per COPs al delta de l'Ebre i estudiar la seva variabilitat estacional i geogràfica.
- 2.** Estimar les aportacions de contaminants associades a la descàrrega fluvial del riu Ebre a la Mediterrània.
- 3.** Estudiar la dinàmica vertical dels COPs i la matèria orgànica al perfil vertical estratificat de l'estuari de l'Ebre com un exemple dels estuaris amb falca salina desenvolupats a la conca mediterrània.
- 4.** Estudiar la dinàmica espacial i temporal de les concentracions de COPs a tota la conca mediterrània mitjançant la recopilació i revisió de la informació existent sobre les concentracions de COPs als sediments superficials marins.
- 5.** Valorar el risc ecològic associat a la contaminació per COPs als sediments mediterranis, identificant punts i zones especialment impactades.

## 1.4. Estructura de la tesi

La present tesi queda estructurada en quatre grans capítols. En el primer d'ells (**capítol 1**) s'ha fet una introducció general a la problemàtica de la contaminació global pels COPs i s'han explicat les característiques i propietats bàsiques d'aquests compostos, així com s'ha analitzat la seva dinàmica i destí als sistemes marins. Posteriorment, la secció de resultats i discussió queda dividida en 3 grans capítols (**capítol 2, 3 i 4**). Finalment, s'afegeixen unes conclusions generals on es sintetitzen els principals resultats assolits en aquesta tesi.

Concretament, els dos primers capítols de la secció de resultats (capítols 2 i 3) es centren en l'estudi de la dinàmica i distribució de COPs al delta de l'Ebre a partir de la determinació analítica d'aquests compostos en mostres d'aigua recollides en diverses campanyes de mostreig. En ambdós capítols s'introdueix una explicació sobre la metodologia analítica emprada i es descriuen els principals paràmetres de qualitat, així com altres aspectes específics. Posteriorment, el **capítol 2** es centra en els dos primers objectius fixats en aquest treball: l'estudi del nivell de contaminació per COPs a l'aigua de l'Ebre i l'estimació del flux de contaminants descarregats anualment pel riu a la Mediterrània nord-occidental. D'altra banda, el **capítol 3** estudia la dinàmica i distribució vertical dels COPs i la matèria orgànica als perfil verticals estratificats formats al delta de l'Ebre, un exemple d'estuari amb falca salina. A banda de les mostres recollides al camp, aquest estudi es complementa amb els resultats obtinguts en un assaig de laboratori.

Al **capítol 4** es tracten els dos últims objectius d'aquesta tesi i s'analitzen els nivells de contaminació per COPs a tota la conca mediterrània. Aquesta anàlisi s'ha fet a partir d'una extensa revisió i valoració de la informació existent sobre les concentracions de COPs als sediments superficials. La informació recopilada ha estat tractada amb eines estadístiques i d'informació geogràfica amb l'objectiu d'analitzar l'abast i les tendències espacials i temporals. A més, també es presenta una valoració del risc ecològic associat a aquesta contaminació, fent especial èmfasi en aquelles zones de la conca que es troben especialment impactades.

En cadascun dels tres capítols de resultats (capítols 2, 3 i 4) s'afegeix una breu introducció al capítol on s'expliquen alguns detalls sobre la temàtica concreta a tractar, així com una explicació sobre els objectius específics a assolir. Finalment, a la part final de cada capítol s'afegeix un resum dels principals resultats i conclusions assolides.

Aquesta tesi es presenta en forma de compendi d'articles classificats segons la seva temàtica en els tres capítols que conformen la secció de resultats. Els cinc articles presentats són els següents, classificats segons el seu ordre d'aparició:

1. "Influence of water filtration on the determination of a wide range of dissolved contaminants at parts-per-trillion levels". 2007. A. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, J.M. Bayona i J. Albaigés. *Analytica Chimica Acta* 583, 202-209.
2. "Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs". 2006. A. I. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaigés i J.M. Bayona. *Chemosphere* 65, 224-236.

3. "Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment". 2007. E. Jover, A. Gómez-Gutiérrez, J. Albaigés, J.M. Bayona. *Chemosphere* 66, 730-737.
4. "Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants". 2007. A. Gómez-Gutiérrez, E. Garnacho, J.M. Bayona i J. Albaigés. *Environmental Pollution* 148, 396-408.
5. "Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments". 2007. A. Gómez-Gutiérrez, E. Garnacho, J.M. Bayona i J. Albaigés. *Environment International* 33, 867-876.

A banda de les publicacions científiques, també s'afegeixen altres resultats experimentals i explicacions addicionals que actualment encara es troben en vies de publicació. S'ha decidit introduir aquestes dades ja que representen una part important dels resultats obtinguts durant aquests anys de recerca en el marc dels projectes d'investigació en els que s'ha treballat. A més, aquestes explicacions serveixen també per donar una coherència i un fil conductor a la globalitat dels resultats presentats en aquesta tesi.

## 1.5. Referències

- Abad, E., Martínez, K., Caixach, J. i Rivera, J. 2006. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and "dioxin-like" PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere*, 63: 570-580.
- Abramowicz, D. A. 1990. Aerobic and anaerobic degradation of PCBs: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 10: 241-251.
- Ahlborg, U. G., Becking, G. C., Birnbaum, L. S., Bouwer, A., Derks, H., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J. C., Lien, A. K. D., Safe, S. H., Schlatter, C., Waern, F., Younes, M. i Yrjänheikki, E. 1994. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: report on a WHO-ECEH and IPCS consultation. *Chemosphere*, 28: 1049-1067.
- Aislabie, J. M., Richards, N. K. i Boul, H. L. 1997. Microbial degradation of DDT and its residues - a review. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 40: 269-282.
- Alexander, M. 1995. How toxic are chemicals in soil? *Environmental Science and Technology*, 29: 2713-2717.
- Axelman, J. i Gustafsson, Ö. 2002. Global sinks of PCBs: a critical assessment of the vapour-phase hydroxy radical sink emphasizing field diagnostics and model assumptions. *Global Biogeochemical Cycles*, 16: art. nº 1111.
- Bailey, R. E. 2001. Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere*, 43: 167-182.
- Baker, J. E., Capel, P. D. i Eisenreich, S. J. 1986. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environmental Science and Technology*, 20: 1136-1143.
- Baker, J. E., Eisenreich, S. J. i Eadie, B. J. 1991. Sediment trap fluxes and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 25: 500-509.
- Ballschmiter, K. i Zell, M. 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 302: 20-31.
- Ballschmiter, K. i Wittlinger, R. 1991. Interhemisphere exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane in the lower troposphere. *Environmental Science and Technology*, 25: 1103-1111.
- Barber, J. L., Sweetman, A. J., van Wijk, D. i Jones, K. C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment*, 349: 1-44.
- Barron, M. G. 1990. Bioconcentration. Will water-borne organic chemicals accumulate in aquatic animals? *Environmental Science and Technology*, 24: 1612-1618.
- Bates, T. S., Murphy, P. P., Curl, H. C. J. i Feely, R. A. 1987. Hydrocarbon distributions and transport in an urban estuary. *Environmental Science and Technology*, 21: 193-198.
- Beard, J. 2006. DDT and human health. *Science of the Total Environment*, 355: 78-89.
- Bergen, B. J., Nelson, W. G. i Pruell, R. J. 1993. Partitioning of polychlorinated biphenyl congeners in the seawater of New Bedford harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 27: 938-942.
- Bidleman, T. F. 1988. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*, 22: 361-367.
- Boese, B. L., Lee II, H., Specht, D. T., Randall, R. C. i Winsor, M. H. 1990. Comparison of aqueous and solid-phase uptake for hexachlorobenzene in the tellinid clam *Macoma Nasuta* (Conrad): a mass balance approach. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 221-231.
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J. i Gallardo, S. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*, 40: 1999-2013.
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C. i Stallard, R. F. 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1719-1728.
- Breivik, K., Pacyna, J. M. i Münch, J. 1999. Use of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Science of the Total Environment*, 239: 151-163.

- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2002a. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach. 2. Emissions. *Science of the Total Environment*, 290: 199-224.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2002b. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment*, 290: 181-198.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach. 3. An update. *Science of the Total Environment*, 377: 296-307.
- Brunk, B. K., Jirka, G. H. i Lion, L. W. 1997. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environmental Science and Technology*, 31: 119-125.
- Burns, K. A., Villeneuve, J. P. i Fowler, S. W. 1985. Fluxes and residence times of hydrocarbons in the coastal Mediterranean: how important are the biota? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20: 313-330.
- Cade, T. J., Lincer, J. L., White, C. M., Roseneau, D. G. i Swartz, L. G. 1971. DDE residues and eggshell changes in Alaskan falcons and hawks. *Science*, 172: 955-957.
- Carson, R. 1962. *Silent spring*. Houghton Mifflin, Boston.
- Cid Montañes, J. F., Risebrough, R. W., De Lappe, B. W., Mariño, M. G. i Albaigés, J. 1990. Estimated inputs of organochlorines from the river Ebro into the Northwestern Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 21: 518-523.
- Clark, K. E., Gobas, F. A. P. C. i Mackay, D. 1990. Model of organic chemical uptake and clearance by fish from food and water. *Environmental Science and Technology*, 24: 1203-1213.
- Cotham, W. E. J. i Bidleman, T. F. 1991. Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the Arctic. *Chemosphere*, 22: 165-188.
- Chapman, P. M. i Wang, F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 3-22.
- Chen, I.-M., Chang, F.-C., Chang, B.-V. i Wang, Y.-S. 2000. Specificity of microbial activities in the reductive dechlorination of chlorinated benzenes. *Water Environment Research*, 72: 675-679.
- Chiou, C. T., Porter, P. E. i Schmedding, D. W. 1983. Partitioning equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science and Technology*, 17: 227-231.
- Choudhry, G. G., Webster, G. R. B. i Hutzinger, O. 1988. Environmental aquatic photochemistry of chlorinated aromatic pollutants (CAPs). *Toxicology and Environmental Chemistry*, 17: 267-286.
- de Voogt, P. i Brinkman, U. A. T. 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. En: Kimbrough, R. D. i Jensen, A. A. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. *Topics in Environmental Health*. Elsevier, p. 3-45.
- de Voogt, P., Wells, D. E., Reutergardh, L. i Brinkman, U. A. T. 1990. Biological activity, determination and occurrence of planar, mono-ortho and di-ortho PCBs. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 40: 1-46.
- Du, S., Belton, T. J. i Rodenburg, L. A. 2008. Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the tidal Delaware River. *Environmental Science and Technology*, 42: 4044-4051.
- ECETOC. 1988. Concentrations of Industrial Organic Chemicals measured in the Environment: the Influence of Physico-chemicals Properties, Tonnage and Use Pattern. Technical Report No. 29. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), Brussels.
- Eisenreich, S. J., Hollod, G. J. i Johnson, T. C. 1979. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surficial Lake Superior sediments - Atmospheric deposition. *Environmental Science and Technology*, 13: 569-573.
- Erickson, M. D. 1997. *Analytical Chemistry of PCBs*. CRC Press, Inc., Florida.
- Fångmark, I., van Bavel, B., Marklund, S., Strömberg, B., Berge, N. i Rappe, C. 1993. Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator. *Environmental Science and Technology*, 27: 1602-1610.

- Ferrando, M. D., Alarcon, V., Fernandez-Casalderrey, A., Gamon, M. i Andreu-Moliner, E. 1992. Persistence of some pesticides in the aquatic environment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 48: 747-755.
- Fischer, R. C., Krämer, W. i Ballschmiter, K. 1991. Hexachlorocyclohexane isomers as markers in the water flow of the Atlantic Ocean. *Chemosphere*, 23: 889-900.
- Fowler, S. W. i Knauer, G. A. 1986. Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Progress in Oceanography*, 16: 147-194.
- French, M. C. i Jefferies, D. J. 1969. Degradation and disappearance of ortho, para isomer of technical DDT in living and dead avian tissues. *Science*, 165: 914-916.
- Gioia, R., Nizzetto, L., Lohmann, R., Dachs, J., Temme, C. i Jones, K. C. 2008. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and seawater of the Atlantic Ocean: sources, trends and processes. *Environmental Science and Technology*, 42: 1416-1422.
- Gobas, F. A. P. C., Opperhuizen, A. i Hutzinger, O. 1986. Bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish: relationship with membrane permeation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5: 637-646.
- Golden, R., Doull, J., Waddell, W. i Mandel, J. 2003. Potential human cancer risks from exposure to PCBs: a tale of two evaluations. *Critical Reviews in Toxicology*, 33: 543-580.
- Granier, L. i Chevreuil, M. 1991. Automobile traffic: a source of PCBs to the atmosphere. *Chemosphere*, 23: 785-788.
- Gunnarsson, J., Björk, M., Gilek, M., Granberg, M. i Rosenberg, R. 2000. Effects of eutrophication on contaminant cycling in marine benthic systems. *Ambio*, 29: 252-259.
- Gunnarsson, J. D., Broman, D., Jonsson, M., Olsson, M. i Rosenberg, R. 1995. Interactions between eutrophication and contaminants: Towards a new research concept for the European aquatic environment. *Ambio*, 24: 383-385.
- Gustafsson, Ö., Gschwend, P. M. i Buesseler, K. O. 1997. Settling removal rates of PCBs into the Northwestern Atlantic derived from <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>Th disequilibria. *Environmental Science and Technology*, 31: 3544-3550.
- Gustafsson, Ö. i Gschwend, P. M. 1999. Hydrophobic organic compound partitioning from bulk water to the water/air interface. *Atmospheric Environment*, 33: 163-167.
- Hardman, D. J. 1991. Biotransformation of halogenated compounds. *Critical Reviews in Biotechnology*, 11: 1-40.
- Howard, P. H., Boethling, R. S., Jarvis, W. F., Meylan, W. M. i Michalenko, E. M. 1991. *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publishers, Michigan.
- Ilyina, T., Pohlmann, T., Lammel, G. i Sündermann, J. 2006. A fate and transport ocean model for persistent organic pollutants and its application to the North Sea. *Journal of Marine Systems*, 63: 1-19.
- Ivanov, V. i Sandell, E. 1992. Characterization of polychlorinated biphenyl isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography-mass spectrometry techniques. *Environmental Science and Technology*, 26: 2012-2017.
- Jarrell, J. i Gocmen, A. 2000. A review of human and sub-human primate toxicity of hexachlorobenzene. *Pure and Applied Chemistry*, 72: 1015-1021.
- Jeremiason, J. D., Eisenreich, S. J., Baker, J. E. i Eadie, B. J. 1998. PCB decline in settling particles and benthic recycling of PCBs and PAHs in Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 32: 3249-3256.
- Jones, K. C. i De Voogt, P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100: 209-221.
- Jönsson, A., Gustafsson, Ö., Axelman, J. i Sundberg, H. 2003. Global accounting of PCBs in the continental shelf sediments. *Environmental Science and Technology*, 37: 245-255.
- Jurado, E., Jaward, F. M., Lohmann, R., Jones, K. C., Simó, R. i Dachs, J. 2004. Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans. *Environmental Science and Technology*, 38: 5505-5513.
- Jurado, E., Zaldívar, J.-M., Marinov, D. i Dachs, J. 2007. Fate of persistent organic pollutants in the water column: does turbulent mixing matter?. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 441-451.

- Kennish, M. J. 2000. Ecology of Estuaries. Volume I. Physical and Chemical Aspects. CRC Press, Florida.
- Kidd, K. A., Bootsma, H. A., Hesslein, R. H., Muir, D. C. G. i Hecky, R. E. 2001. Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: importance of trophic level and carbon source. *Environmental Science and Technology*, 35: 14-20.
- Kurihara, N., Ikemoto, Y. i Clark, A. G. 1988. Dehydrochlorination mechanisms of DDT analogs catalyzed by housefly enzymes. *Agriculture and biological chemistry*, 52: 1831-1833.
- Lépine, F. L., Milot, S. M. i Vincent, N. 1992. Formation of toxic PCB congeners and PCB-solvent adducts in a sunlight irradiated cyclohexane solution of Aroclor 1254. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 48: 152-156.
- Li, C.-H. M., Pedersen, J. A. i Suffet, I. H. 2003. Influence of aeration on hydrophobic organic contaminant distribution and diffusive flux in estuarine sediments. *Environmental Science and Technology*, 37: 3547-3554.
- Li, Y. F. 1999. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997. *Science of the Total Environment*, 232: 121-158.
- Li, Y. F. i MacDonald, R. W. 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*, 342: 87-106.
- Longnecker, M. P., Rogan, W. J. i Lucier, G. 1997. The human health effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health. *Annual Review of Public Health*, 18: 211-244.
- Lores, M., Llompart, M., Gonzalez-Garcia, R., Gonzalez-Barreiro, C. i Cela, R. 2002. Photolysis of polychlorinated biphenyls by solid-phase microextraction: on-fibre versus aqueous photodegradation. *Journal of Chromatography A*, 963: 37-47.
- Lubick, N. 2007. DDT's resurrection. *Environmental Science and Technology*, 41: 6323-6325.
- Ma, J., Daggupaty, S., Harner, T. i Li, Y. 2003. Impacts of lindane usage in the Canadian prairies on the Great Lakes ecosystem. 1. Coupled atmospheric transport model and modeled concentrations in air and soil. *Environmental Science and Technology*, 37: 3774-3781.
- Mackay, D. i Powers, B. 1987. Sorption of hydrophobic chemicals from water: a hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. *Chemosphere*, 16: 745-757.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C. i Lee, S. C. 2006. Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II. Halogenated hydrocarbons. CRC Press, Florida.
- Macrae, I. C., Raghu, K. i Bautista, E. M. 1969. Anaerobic degradation of the insecticide lindane by *Clostridium sp.* *Nature*, 221: 859-860.
- Maldonado, C. i Bayona, J. M. 2002. Organochlorine compounds in the north-western Black Sea water: distribution and water column process. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 527-540.
- Mandalakis, M., Berresheim, H. i Stephanou, E. G. 2003. Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the Subtropical troposphere. *Environmental Science and Technology*, 37: 542-547.
- Maugh, T. H. 1973. DDT: and unrecognized source of polychlorinated biphenyls. *Science*, 180: 578-579.
- McIntyre, A. D. 1992. The current state of the oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 25: 28-31.
- Means, J. C. 1995. Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons. *Marine Chemistry*, 51: 3-16.
- Meijer, S. N., Dachs, J., Fernandez, P., Camarero, L., Catalan, J., Del Vento, S., van Drooge, B., Jurado, E. i Grimalt, J. O. 2006. Modelling the dynamic air-water-sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake. *Environmental Pollution*, 140: 546-560.
- Metcalf, T. L. i Metcalfe, C. D. 1997. The trophodynamics of PCBs, including mono- and non-ortho congeners, in the food web of North-Central Lake Ontario. *Science of the Total Environment*, 201: 245-272.
- Minh, T. B., Minh, N. H., Iwata, H., Takahashi, S., Viet, P. H., Tuyen, B. C. i Tanabe, S. 2007. Chapter 11 Persistent Organic Pollutants in Vietnam: levels, patterns, trends, and human health implications. En: Li, A., Tanabe, S., Jiang, G., Giesy, J. P. i Lam, P. K. S. *Developments in Environmental Sciences. Volume 7 (Persistent Organic Pollutants in Asia: Sources, Distributions, Transport and Fate)*. Elsevier Ltd., p. 515-555.

- Ockenden, W. A., Breivik, K., Meijer, S. N., Steinnes, E., Sweetman, A. i Jones, K. C. 2003. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, 121: 75-80.
- Osterroth, C. i Smetacek, V. 1980. Vertical transport of chlorinated hydrocarbons by sedimentation of particulate matter in Kiel Bight. *Marine Ecology Progress Series*, 2: 27-34.
- Palm, A., Cousins, I., Gustafsson, Ö., Axelman, J., Grunder, K., Broman, D. i Brorström-Lundén, E. 2004. Evaluation of sequentially-coupled POP fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air-water-sediment system. *Environmental Pollution*, 128: 85-97.
- Pankow, J. F. i Bidleman, T. F. 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure- I. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26: 1071-1080.
- Peakall, D. B. i Kiff, L. F. 1979. Eggshell thinning and DDE residue levels among peregrine falcons *Falco peregrinus*. Global perspective. *IBIS*, 121: 200-203.
- PNA. 2007. Plan nacional de aplicación del Convenio de Estocolmo y el Reglamento 850/2007 sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Subdirección General de calidad del aire y prevención de riesgos del Ministerio de Medio Ambiente, <http://www.pops.int/documents/implementation/nips/submissions/default.htm>.
- Postma, H. 1980. Sediment transport and sedimentation. En: Olausson, E. i Cato, I. *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons, Bath, p. 153-186.
- Reutergardh, L. 1980. Chlorinated hydrocarbons in estuaries. En: Olausson, E. i Cato, I. *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons, Bath, p. 349-365.
- Rhead, M. M. 1975. The fate of DDT and PCBs in the marine environment. En: Eglinton, G. *Environmental Chemistry. Volume 1*. The Chemical Society, Burlington House, London, p. 137-159.
- Ridway, J. i Shimmiel, G. 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 903-928.
- Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M. i O'Leary, C. 1995. A review of the Persistent Organic Pollutants: DDT, aldrin, dieldrin, endrin, chlordane, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxaphene, polychlorinated biphenyls, dioxins and furans. PCS 95.39. The International Programme of Chemical Safety (IPCS), Geneva.
- Robinson, A. K., Schmidt, W. A. i Stancel, G. M. 1985. Estrogenic activity of DDT: estrogen-receptor profiles and the responses of individual uterine cell types following *o,p'*-DDT administration. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 16: 493-508.
- Safe, S. H. 1994. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 24: 87-149.
- Sahu, S. K., Patnaik, K. K. i Sethunathan, N. 1992. Dehydrochlorination of  $\gamma$ -isomer of hexachlorocyclohexane by a soil bacterium, *Pseudomonas* sp. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 48: 265-268.
- Schenker, U., Scheringer, M. i Hungerbühler, K. 2008. Investigating the global fate of DDT: model evaluation and estimation of future trends. *Environmental Science and Technology*, 42: 1178-1184.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. i Imboden, D. M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Second Edition. John Wiley, New York.
- Sharp, J. H. 1973. Size classes of organic carbon in seawater. *Limnology and Oceanography*, 18: 441-447.
- Sholkovitz, E. R. 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 831-845.
- Stange, K. i Swackhamer, D. L. 1994. Factors affecting phytoplankton species-specific differences in accumulation of 40 polychlorinated biphenyls (PCBs). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13: 1849-1860.
- Steen, R. J. C. A., van der Baart, M., Hiep, B., van Hattum, W. P., Cofino, W. P. i Brinkman, U. A. T. 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt estuary (1995-1997). *Environmental Pollution*, 115: 65-79.



Steinmetz, R., Young, P. C. M., Caperell-Grant, A., Gize, E. A., Madhukar, B. V., Ben-Jonathan, N. i Bigsby, R. M. 1996. Novel estrogenic action of the pesticide residue  $\beta$ -hexachlorocyclohexane in human breast cancer cells. *Cancer Research*, 56: 5403-5409.

Stockholm Convention. 2001. <http://www.pops.int/>.

Swackhamer, D. L., McVeety, B. D. i Hites, A. 1988. Deposition and evaporation of polychlorobiphenyl congeners to and from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 22: 664-672.

Thormann, R. V., Connolly, J. P. i Parkerton, T. F. 1992. An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11: 615-629.

Tolosa, I., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes and budgets of organochlorinated compounds in the northwest mediterranean sediments. *Environmental Science and Technology*, 29: 2519-2527.

Tolosa, I., Readman, J. W., Fowler, S. W., Villeneuve, J. P., Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1997. PCBs in the western Mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Research II*, 44: 907-928.

Totten, L. A., Bunciak, P. A., Gigliotti, C. L., Dachs, J., Glenn IV, T. R., Nelson, E. D. i Eisenreich, S. J. 2001. Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey Harbor estuary. *Environmental Science and Technology*, 35: 3834-3840.

Turner, A. i Rawling, M. C. 2001. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Research*, 35: 4379-4389.

Turner, A. 2003. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. *Science of the Total Environment*, 314-316: 599-612.

Turusov, V., Rakitsky, V. i Tomatis, L. 2002. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): ubiquity, persistence and risks. *Environmental Health Perspectives*, 110: 125-128.

UNEP. 2002a. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Mediterranean Regional Report. United Nations Environmental Programme, Switzerland.

UNEP. 2002b. PCB Transformers and Capacitors. From Management to Reclassification and Disposal. United Nations Environmental Programme. Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Geneva.

UNEP. 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report. United Nations Environmental Programme, Switzerland.

UNEP. 2007. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk Management Evaluation on Lindane. UNEP/POPs/POPRC.3/20/Add.4. UNEP, Geneva.

UNEP/MAP. 2001. Atmospheric input of Persistent Organic Pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports No. 130. United Nations Environment Programme. Mediterranean Action Plan, Athens.

Vallack, H. W., Bakker, D. J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K. R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarelli, P. i Taalman, R. D. F. 1998. Controlling persistent organic pollutants - what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 6: 143-175.

van den Hout, K. D., Bakker, D. J., Berdowski, J. J. M., van Jaarsveld, J. A., Reinds, G. J., Bril, J., Breeuwsma, A., Groenenberg, J. E., de Vries, W., van Pagee, J. A., Villars, M. i Sliggers, C. J. 1999. The impact of atmospheric deposition of non-acidifying substances on the quality of European forest soils and the North Sea. *Water, Air and Soil Pollution*, 109: 357-396.

Venkatesan, M. I., Greene, G. E., Ruth, E. i Chartrand, A. B. 1996. DDTs and dumpsite in the Santa Monica Basin, California. *Science of the Total Environment*, 179: 61-71.

Vives, I., Grimalt, J. O., Catalan, J., Rosseland, B. i Battarbee, R. W. 2004. Influence of altitude and age in the accumulation of organochlorine compounds in fish from high mountain lakes. *Environmental Science and Technology*, 38: 690-698.

Voldner, E. C. i Li, Y.-F. 1995. Global usage of selected persistent organochlorines. *Science of the Total Environment*, 160/161: 201-210.

Walker, C. H. 2001. *Organic Pollutants. An Ecotoxicological perspective*. Taylor & Francis, New York.

Walker, K., Vallero, D. A. i Lewis, R. G. 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environmental Science and Technology*, 33: 4373-4378.

- Wania, F. i Mackay, D. 1993. Global fractionation and cold condensation of volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22: 10-18.
- Wania, F. i Mackay, D. 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 30: 390A-396A.
- Wester, P. W. i Canton, J. H. 1986. Histopathological study of *Oryzias latipes* (Medaka) after long-term  $\beta$ -hexachlorocyclohexane exposure. *Aquatic Toxicology*, 9: 21-45.
- WHO. 1989. DDT and its derivatives - Environmental aspects. World Health Organization. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva.
- WHO. 1997. Hexachlorobenzene. Environmental Health Criteria 195. World Health Organization. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Genova.
- WHO/IARC. 1978. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 28. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. International Agency for Research on Cancer. Last updated in 1998, Lyon.
- WHO/IARC. 1979. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 20. Some Halogenated Hydrocarbons. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer. Last updated in 1999, Lyon.
- WHO/IARC. 1987. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Supplement No. 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: an Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42 IARC Monographs. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Last updated in 1998, Lyon.
- Wiemeyer, S. N., Bunck, C. M. i Stafford, C. J. 1993. Environmental contaminants in bald eagle eggs - 1980-84 - and further interpretations of relationships to productivity and shell thickness. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 24: 213-227.
- Willett, K. L., Ulrich, E. M. i Hites, R. A. 1998. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology*, 32: 2197-2207.
- Wolfe, N. L., Zepp, R. G., Paris, D. F., Baughman, G. L. i Hollis, R. C. 1977. Methoxychlor and DDT degradation in water: rates and products. *Environmental Science and Technology*, 11: 1077-1081.
- Wong, M. H., Leung, A. O. W., Chan, J. K. Y. i Choi, M. P. K. 2005. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk. *Chemosphere*, 60: 740-752.
- Zoro, J. A., Hunter, J. M., Eglinton, G. i Ware, G. C. 1974. Degradation of *p,p'*-DDT in reducing environments. *Nature*, 247: 235-237.



# CAPÍTOL 2:

## Dinàmica dels COPs a l'Ebre i fluxos de descàrrega a la Mediterrània

---

*"For the first time in the history of the world, every human being is now subjected to contact with dangerous chemicals, from the moment of conception until death"*

Rachel Carson. Silent Spring (1962).

*"We forget that the water cycle and the life cycle are one"*

Jacques Cousteau.



2.1. Introducció al capítol	31
2.1.1. El riu Ebre i el seu delta.....	31
2.1.2. Història de la contaminació per COPs al delta de l'Ebre.....	34
2.1.3. Contextualització i objectius específics.....	36
2.2. Metodologia experimental	39
2.2.1. Estratègia de mostreig.....	39
2.2.2. Processament de les mostres.....	40
2.2.3. Determinació de paràmetres fisicoquímics generals.....	42
2.2.4. Determinació analítica dels COPs.....	42
2.2.5. Qualitat de la metodologia analítica	45
2.2.5.1. Paràmetres de qualitat.....	45
2.2.5.2. Límits de detecció i quantificació.....	46
2.2.5.3. Exercicis de certificació i intercalibració.....	47
2.2.6. Tractaments estadístics.....	49
2.2.7. Apunt experimental	53
<b>ARTICLE 1:</b> Influence of water filtration on the determination of a wide range of dissolved contaminants at parts-per-trillion levels.....	53
2.2.7.1. Discussió addicional a l'article.....	61
2.3. Resultats i discussió	65
2.3.1. Contaminació per COPs a l'aigua de l'Ebre	65
2.3.1.1. Nivells generals i distribució entre fases (dissolt/particulat).....	65
2.3.1.2. Toxicitat associada.....	68
2.3.2. Dinàmica temporal	70
2.3.2.1. Fase dissolta.....	70
2.3.2.2. Fase particulada.....	75
2.3.3. Dinàmica geogràfica.....	82
2.3.4. Fluxos de descàrrega de COPs a la Mediterrània	87
<b>ARTICLE 2:</b> Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs.....	87
2.3.4.1. Discussió addicional a l'article.....	102
2.4. Conclusions.....	103
2.5. Conclusions (english).....	107
2.6. Referències.....	111



## 2.1. Introducció

---



### 2.1.1. El riu Ebre i el seu delta

L'Ebre és el riu més llarg de l'Estat espanyol, amb una longitud total d'uns 928 km i una conca hidrogràfica aproximada de 85.000 km<sup>2</sup> (figura 2.1). És un dels rius més importants de la Mediterrània (cabal mitjà ~ 9,2 km<sup>3</sup>/any) i el segon en importància a la zona nord-occidental després del Roine. Hi ha una gran quantitat d'embassaments construïts a la seva conca hidrogràfica entre els quals el de Mequinensa (1533 Hm<sup>3</sup>) i de Riba-roja (291 Hm<sup>3</sup>)<sup>1</sup> són els de major capacitat (figura 2.1).

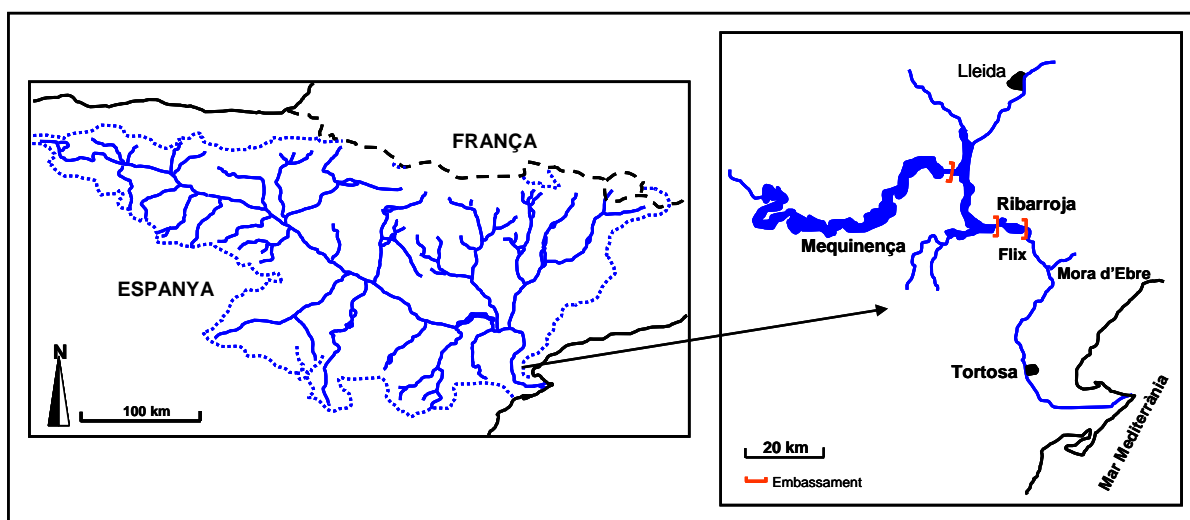


Figura 2.1. Esquema de la conca hidrogràfica de l'Ebre i detall de la part baixa del riu (des de l'embassament de Mequinensa fins a la desembocadura) (adaptat de Guillén i Palanques, 1997 i Ibáñez *et al.*, 1999).

El cabal mitjà anual del riu mostra una clara tendència a la disminució des de principis de segle XX fins a l'actualitat (Guillén i Palanques, 1992) (figura 2.2). Les estimacions realitzades calculen que el cabal del riu a l'estació d'aforament de Tortosa ha disminuït al voltant d'un 29–47 % des de començaments del segle passat fins a la dècada dels noranta (Ibáñez *et al.*, 1996; UNEP/MAP, 2003). Aquesta disminució és encara més elevada (54 %) quan ens referim a un període més recent (1960-1999) (UNEP/MAP, 2003). Aquest fet s'atribueix fonamentalment a l'augment de la utilització de l'aigua a la conca (rec agrícola) i a les pèrdues per evaporació que es produeixen als embassaments (Ibáñez *et al.*, 1996).

El cabal de l'Ebre és bastant irregular. Les dades històriques fluctuen entre menys de 50 m<sup>3</sup>/s durant els períodes secs fins a més de 10.000 m<sup>3</sup>/s durant les grans avingudes (estació d'aforament de Tortosa) (Guillén i Palanques, 1997). La dinàmica hídrica natural del riu està caracteritzada per l'existència d'episodis irregulars d'inundació motivats per l'augment de les pluges, un important increment del cabal a la primavera, seguit per cabals mínims a l'estiu i un posterior augment continuat des del setembre fins al març (Ibáñez *et al.*, 1995). Actualment, la gran retenció d'aigua als embassaments esmorteix aquesta dinàmica natural.

<sup>1</sup> Confederación hidrogràfica del Ebro ([www.chebro.es](http://www.chebro.es)).



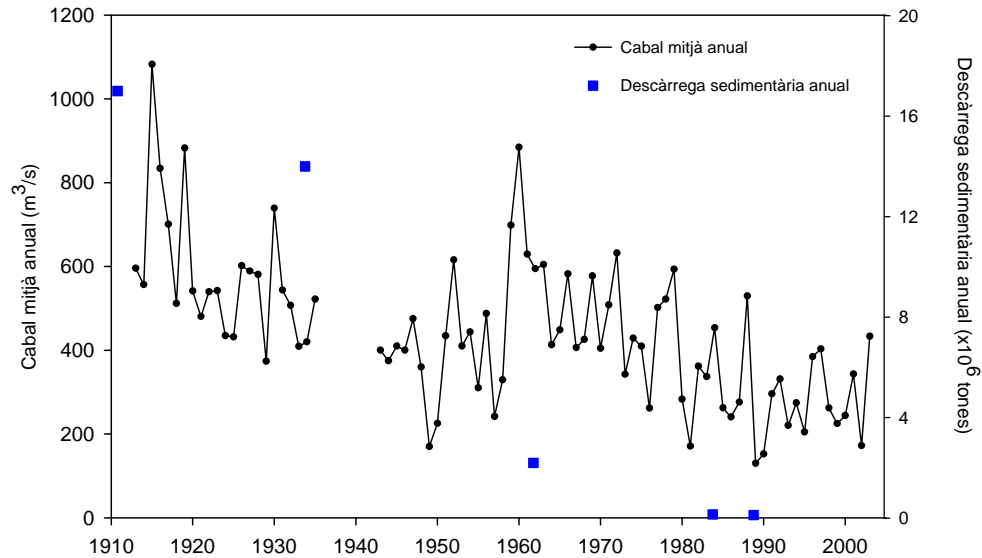


Figura 2.2. Evolució del cabal mitjà anual de l'Ebre a l'estació d'aforament de Tortosa (període 1913–2003) i estimacions de la descàrrega sedimentària anual (modificat a partir de Guillén i Palanques (1992) amb dades facilitades per la *Confederación Hidrogràfica del Ebro*).

Un altre dels canvis importants que ha patit el riu Ebre és la dramàtica disminució de la seva descàrrega sedimentària. Tot i que les dades històriques són força incompletes, el transport anual de sediment s'estima que era de més deu milions de tones/any en l'època prèvia a la construcció dels embassaments (figura 2.2). Posteriorment, els càlculs realitzats durant els 80–90 estimaren una descàrrega sòlida anual al voltant de 100–200 mil tones per any, la qual cosa representa una reducció de més del 95 % (Guillén i Palanques, 1992; Ibáñez *et al.*, 1996). Més recentment, un estudi fet entre 2002 i 2004 a la zona de Móra d'Ebre (figura 2.1) calculà un transport mitjà de 270 mil tones de sediments en suspensió i 180 mil tones lligades al transport de fons (Vericat i Batalla, 2006). A més, la retenció de sediments als embassaments provoca també una modificació de la composició de la matèria en suspensió transportada, enriquint-la en components argilosos, partícules més fines que poden travessar la barrera imposada pels embassaments on queda acumulada la major part del sediment de naturalesa més grollera (Palanques *et al.*, 1990). La reducció del transport de sediments implica l'existència d'un dèficit sedimentari a la part baixa del riu que provoca dos problemes fonamentals: un retrocés de la línia costanera i una pèrdua de l'elevació del terreny (la deposició sedimentària no contraresta la subsidència) (Ibáñez *et al.*, 1997).

La planícia deltaica de l'Ebre (~320 km<sup>2</sup>) té aproximadament uns 30 km de llargària. La profunditat i amplitud mitjana del riu en aquesta zona és de 6,8 metres i uns 237 metres respectivament (Ibáñez *et al.*, 1996). A la figura 2.3 es mostra una representació de l'àrea deltaica de l'Ebre.

En el passat, gran part de la zona deltaica estava ocupada per les maresmes. Posteriorment, l'ocupació humana propicià un canvi importantíssim dels usos del sòl en favor de les zones agrícoles. Actualment, els aiguamolls ocupen només un 5 % de la superfície total (Prat i Ibáñez, 2003). De fet, només un 20 % de tot el territori deltaic està constituït per ambients naturals (platges, arenals, llacunes i maresmes) i els cultius esdevenen el principal ús de la zona, amb un 75 % d'ocupació (bàsicament destinada als arrossars) (Ibáñez *et al.*, 1996). La superfície restant (5 %) són zones urbanes.

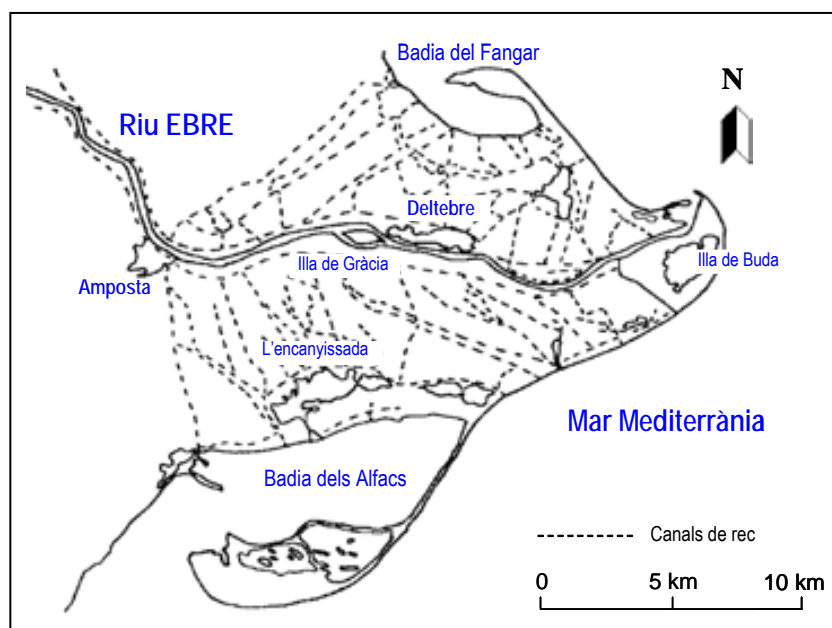


Figura 2.3. Mapa de la zona deltaica de l'Ebre.

El delta de l'Ebre és una zona de gran importància ecològica i constitueix un dels emplaçaments clau per a una gran quantitat d'aus migratòries durant llurs viatges anuals. A causa la seva importància ornitològica, a part d'altres particularitats geològiques i ecològiques, part del territori del delta va ser declarat Parc Natural el 1986 i inclòs dins les zones d'especial protecció per a les aus (ZEPA). El delta de l'Ebre també està inclòs dins dels territoris PEIN<sup>2</sup> de la Generalitat de Catalunya i forma part de la llista Ramsar (1993) i de la xarxa Natura 2000.

<sup>2</sup> Pla d'espais d'interès natural (PEIN)

## 2.1.2. Història de la contaminació per COPs al delta de l'Ebre

Gran quantitat de compostos químics arriben al delta de l'Ebre com a conseqüència de les activitats humanes (urbanes, industrials i agrícoles) desenvolupades a tota la conca hidrogràfica i, particularment, a la zona de l'estuari. Els contaminants assoleixen el riu a partir d'entrades directes (ex. disposició de residus, abocaments d'efluents industrials o urbans, etc.) o bé d'una forma difusa, pel transport atmosfèric, l'escolament superficial o a partir de les aigües subterrànies.

La gran quantitat de nuclis urbans presents a la llera del riu produeixen un important impacte de la contaminació d'origen fecal a la zona deltaica (Bayona i Díez, 2001). Les activitats industrials també són importants a tota la conca, sobretot concentrades al voltant de les grans ciutats i poden provocar l'alliberament d'una gran quantitat de contaminants orgànics al riu (Lacorte *et al.*, 2006). Cal destacar la indústria automobilística, tèxtil, alimentària i de la fusta, així com les activitats mineres desenvolupades a la part nord de la conca (Terrado *et al.*, 2006). A la riba de l'Ebre també se situa la central nuclear d'Ascó, que empra les aigües de l'Ebre per a la refrigeració dels seus processos. Existeix també una planta industrial del cloro-àlcali (Ercros, S.A.) situada a l'alçada de Flix que està en funcionament des de l'any 1897 (figura 2.1). La història d'aquesta indústria inclou la producció d'un ampli ventall de productes químics derivats del clor, entre els quals hi ha el DDT, els PCBs i l'HCB (GENCAT, 2007). Actualment, l'activitat productiva de la fàbrica se centra en la fabricació de clor i derivats, sosa, dissolvents clorats i fosfat bicàlcic (ERCROS, 2008). També cal esmentar l'existència d'una indústria que fabrica plaguicides orgànics (Montecinca, S.A.) situada a la ribera del riu Cinca (Montsó, Osca), afluent del Segre poc abans que aquest desemboqui a l'Ebre a l'alçada de Mequinensa (figura 2.1). Aquesta indústria empra unes 1.500 tones anuals de DDT com a precursor del procés productiu del plaguicida dicofol (UNEP, 2002).

Les activitats agrícoles són també importants a la conca de l'Ebre i comporten un elevat consum de plaguicides que finalment poden assolir el riu. En el cas dels productes emprats en el cultiu de l'arròs, la xarxa hídrica del delta provoca que l'aigua repartida als arrossars pels canals dreni directament cap a les badies o cap a la zona marina (Mañosa *et al.*, 2001; Prat i Ibáñez, 2003) (figura 2.3). De tota manera, l'escolament i lixiviació també pot transportar part d'aquests compostos cap al curs fluvial de l'Ebre.

L'estudi de la contaminació per COPs al delta de l'Ebre es va iniciar a començaments dels anys vuitanta, fruit de les alarmes sorgides amb relació als efectes negatius d'aquests compostos sobre aquesta àrea de gran valor ecològic (Alberto i Nadal, 1981; Risebrough *et al.*, 1983; Llorente *et al.*, 1984; Ruiz *et al.*, 1984). Els primers estudis realitzats se centraren en l'anàlisi de mostres de biota i, especialment en mostres d'aus, i confirmaren l'elevada presència i la importància d'aquests compostos a la zona. Es trobà que la contaminació per DDT i PCBs era especialment rellevant, amb nivells elevats en relació amb altres zones costaneres (Risebrough *et al.*, 1983; Albaigés *et al.*, 1987).

L'anàlisi de mostres d'aigua i sediments va evidenciar també la gran distribució dels COPs a la zona. La contaminació per HCB i PCBs semblava originar-se en les activitats industrials desenvolupades a la conca (indústria de Flix) (Grimalt *et al.*, 1988; Cid Montañes *et al.*, 1990). En canvi, el DDT i el lindà sembla que tenien un origen fonamentalment agrícola (Mañosa *et al.*, 2001). De fet, un treball realitzat el 1985 trobà una associació entre les concentracions de DDTs a les carpes i angules i els canvis estacionals del cicle agrícola i hidrològic dels camps

d'arròs (Ruiz i Llorente, 1991). Amb tot, es va assenyalar que el riu Ebre era un dels focus importants d'entrada de COPs a la Mediterrània (Risebrough *et al.*, 1983; Grimalt *et al.*, 1988)

Actualment, la preocupació per la contaminació dels COPs al delta de l'Ebre ha disminuït considerablement a causa de la prohibició general d'aquests compostos. Els estudis fets a llarg termini han trobat una disminució general de les concentracions de COPs en alguns organismes (Ruiz *et al.*, 1992; Solé *et al.*, 1994). El declivi de les concentracions és més evident en el cas del DDT, mentre que en el cas dels PCBs, la disminució no és tan clara i, fins i tot, alguns estudis descriuen concentracions que es mostren relativament constants des dels anys vuitanta (Porte i Albaigés, 1993; Solé *et al.*, 1994; Mañosa *et al.*, 2001). Aquest fet pot ser conseqüència de la major persistència dels PCBs en els nivells superiors de l'escala tròfica i/o a un cessament més tardà de la producció d'aquests compostos a la fabrica de Flix (fins al 1987) (Solé *et al.*, 1994; GENCAT, 2007). Tanmateix, cal tenir en compte que l'alliberament dels PCBs a través de fonts difoses és més probable atès que poden estar presents en diferents instal·lacions en forma d'olis industrials, pintures o plàstics (Pastor *et al.*, 1995).

Històricament, la contaminació per COPs al delta de l'Ebre ha estat un tema preocupant. El seu estudi encara és un tema d'interès que actualment té l'objectiu bàsic de conèixer quin és l'estat present. És més, alguns treballs recents descriuen que existeixen indicis d'aportacions contemporànies d'alguns COPs a l'Ebre (Fernández *et al.*, 1999; Lacorte *et al.*, 2006; Navarro *et al.*, 2006; Terrado *et al.*, 2006). Així, la contaminació per organoclorats a l'Ebre, lluny d'estar resolta, ha de continuar considerant-se com una qüestió d'estudi prioritari.

### 2.1.3. Contextualització i objectius específics

Els resultats científics que es presenten en aquest estudi s'emmarquen dins del projecte d'investigació "*Incidencia de los procesos estuáricos en la dinámica y efectos de los contaminantes orgánicos en el Delta del Ebro: bases científicas para una gestión sostenible*" del Ministeri de Ciència i Tecnologia (Direcció General d'Investigació, referència 2001-1117). Els principals objectius d'aquest projecte eren avaluar l'origen, la variabilitat temporal i el comportament d'una gran varietat de contaminants orgànics de rellevància a la zona, així com estimar els seus fluxos d'emissió a la Mediterrània. En aquest capítol s'explicaran els resultats obtinguts en aquest projecte en relació a l'estudi concret dels COPs. El capítol conté una part relacionada amb la metodologia experimental i un apartat de resultats i discussió en què s'expliquen les principals descobertes obtingudes. Finalment, les conclusions ofereixen un resum dels aspectes més rellevants.

En relació amb la metodologia analítica s'aborden els aspectes següents:

- La descripció i l'estudi de la idoneïtat i la validesa de la metodologia analítica emprada per l'anàlisi dels COPs a les fases dissolta i particulada de l'aigua de l'Ebre.
- Un estudi de detall sobre l'efecte d'una de les etapes de la metodologia analítica, la filtració, sobre la determinació dels COPs i la seva distribució entre les fases de l'aigua.

Pel que fa als resultats, es descriuen i es discuteixen:

- Els nivells de contaminació per COPs trobats a l'aigua de l'Ebre en comparació amb algunes guies de qualitat.
- La distribució dels COPs entre la fase dissolta i particulada de l'aigua de l'Ebre.
- La variabilitat temporal i geogràfica en relació amb alguns dels possibles factors de canvi.
- Les possibles fonts actuals d'aquests contaminants al delta de l'Ebre.
- Les descàrregues massives de COPs a la Mediterrània.

En aquest capítol s'inclouen dues contribucions científiques en revistes internacionals, una dins de l'apartat de la metodologia experimental (*secció 2.2.7*) i una altra en la discussió dels resultats (*secció 2.3.4*).

## 2.2. Metodologia experimental



## 2.2.1. Estratègia de mostreig

Es van recollir mostres d'aigua cada mes durant el període de novembre de 2002 a octubre de 2003. Les mostres es recollien a la superfície (~ 0,5 m) en diferents punts de la zona deltaica (figura 2.4.). Un d'aquests punts de mostreig, situat a prop de la desembocadura (punt 9), serà emprat en l'estudi i valoració de les aportacions massives de contaminants a la Mediterrània.



Figura 2.4. Identificació dels punts de recollida de les mostres. Els punts marcats amb asterisc corresponen a localitzacions mostrejades en diverses campanyes.

En algunes de les campanyes (novembre, juny i octubre) es va poder disposar d'un vaixell que va permetre recollir les mostres en una zona propera a l'amplitud mitjana del riu. En canvi, a la resta de les campanyes, les mostres es recollien des de la llera del riu, aprofitant els molls existents. Es va controlar que els punts de recollida de mostres no fossin zones d'impactes directes com a conseqüència del trànsit de vaixells, ni àrees on explícitament s'observés l'impacte de la descàrrega d'aigües residuals o qualsevol altre abocament.

Les mostres es van recollir en ampolles de vidre àmbar d'uns 3 litres, prèviament descontaminades. L'aparell emprat està format per una gàbia d'acer inoxidable que permet mostrejar l'aigua a la profunditat desitjada mitjançant un sistema remot d'obertura (figura 2.5). A l'alçada de la boca de l'ampolla, es va acoblar una sonda multiparamètrica (YSI 556 MPS, *YSI Yellow Springs, OH, USA*) per poder mesurar alguns paràmetres generals (salinitat, temperatura i oxigen dissolt) a la vegada que es recollien les mostres.





Figura 2.5. Detall de l'aparell de recollida de les mostres on es pot veure l'acoblament amb la sonda multiparamètrica YSI 556 MPS.

## 2.2.2. Processament de les mostres

Atès que la metodologia de processament i anàlisi dels COPs queda suficientment explicada en un dels articles presentats a l'apartat de resultats (vegeu la *secció 2.3.4, Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro inputs*) i amb l'objectiu de no duplicar la informació, l'explicació experimental es farà d'una forma esquemàtica, fent especial esment dels aspectes no tractats a l'article.

La figura 2.6 mostra un diagrama global de la metodologia analítica emprada. Les mostres es van transportar refrigerades i es van filtrar el mateix dia de la seva recollida. Seguint les directrius internacionals per a l'anàlisi de compostos orgànics en l'aigua, es va emprar un filtre de fibra de vidre amb una mida de porus de  $0,7 \mu\text{m}$  (Whatman, GF/F), prèviament muflat ( $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Loconto, 2006).

Entre els diferents mètodes existents per l'extracció dels COPs en matrius aquoses (Font *et al.*, 1996; Rawa-Adkonis *et al.*, 2006), es va seleccionar l'extracció en fase sòlida (SPE)<sup>3</sup> en el cas de la fase dissolta mentre que els contaminants continguts a les partícules en suspensió van ser extrets mitjançant ultrasons.

El projecte d'investigació en el qual s'emmarca aquesta tesi preveia l'estudi de compostos hidrofòbics (els COPs tractats en aquest treball) i d'altres plaguicides i lípids més polars. Així, l'extracció en fase sòlida es va fer amb uns cartutxos Strata X<sup>®</sup> (100 mg, *Phenomenex, Torrance, U.S.A.*) ja que el seu rebliment (fase copolimèrica del tipus estirè-divinilbenzè modificada) té propietats tant hidrofòbiques com hidrofíliques<sup>4</sup>. Abans d'analitzar les mostres es van fer proves dopant aigües de riu amb una barreja coneguda dels compostos emprats com a *surrogates* (patrons de recuperació, compostos amb propietats molt semblants als anàlits que no es troben originalment a les mostres i

<sup>3</sup> *Solid-phase extraction.*

<sup>4</sup> [www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com)

s'afegeixen al començament del procediment analític per controlar-ne l'eficiència). S'empraren dos congèneres de PCBs, el PCB-65 i el PCB-166, compostos que normalment no es troben al medi ambient ja que són absents a les barreges comercials de PCBs emprades arreu del món (Schulz *et al.*, 1989). Les recuperacions obtingudes en aquestes proves foren superiors al 80 %. D'altra banda, també es van fer proves percolant pels cartutxos diferents volums d'aigua de riu (1 i 2 L) on s'afegiren els dos patrons de recuperació emprats. En ambdós casos es van obtenir les recuperacions superiors al 80%.

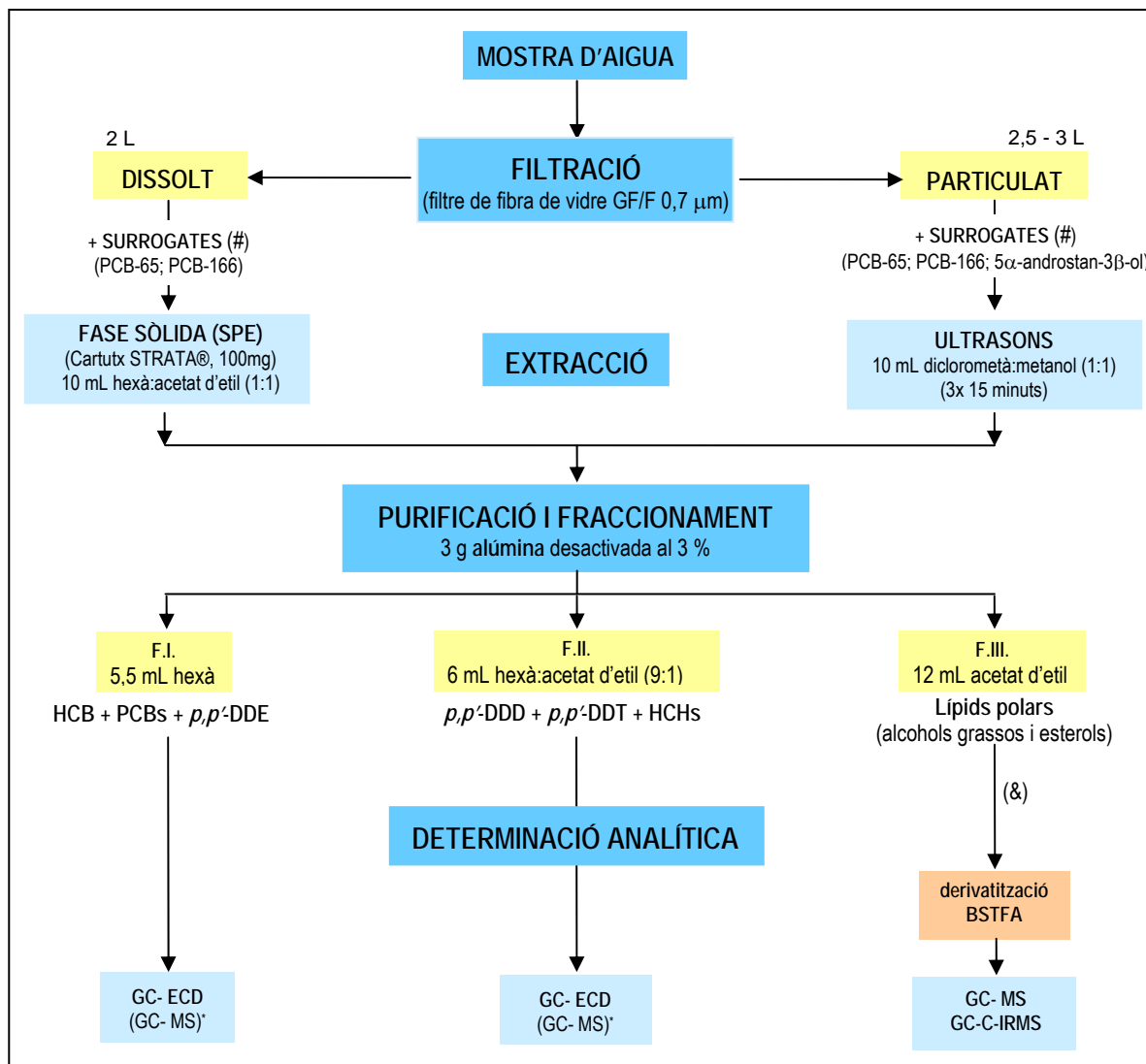


Figura 2.6. Diagrama de la metodologia experimental emprada per al processament i la determinació dels COPs.

(#) Patrons de recuperació. (&) L'explicació sobre el tractament i l'anàlisi de la F.III. es tracta al capítol 3. \* La tècnica GC-MS va ser emprada només per la confirmació dels anàlisis.

Els filtres on havia quedat retinuda la matèria en suspensió (MES) eren extrets emprant un ultrasons amb una mescla de diclorometà:metanol (1:1) (figura 2.6). Aquesta tècnica ha estat emprada de forma satisfactòria en l'anàlisi de COPs en la MES (Dachs *et al.*, 1997; García-Flor *et al.*, 2005) i està reconeguda com a mètode d'extracció establert en nombroses metodologies d'anàlisi de compostos orgànics (Kou i Mitra, 2003). A fi d'eliminar el sofre elemental que existís a les mostres i evitar així les interferències en el detector de captura d'electrons (ECD), es va afegir una punta de pipeta (~ 5–10 mg) de coure activat en l'etapa analítica de la purificació i el fraccionament de les mostres (Tolosa *et al.*, 1995).

Els extractes de les mostres s'introdueixen en una columna d'alúmina per purificar i fraccionar els compostos d'interès (figura 2.6). Els COPs estudiats es repartien entre els dos primers extractes (F.I. i F.II.) mentre que a la fracció III s'elueixen compostos més polars, com ara algunes famílies de lípids (alcohols grassos i esterols) que s'estudiaran posteriorment en el capítol 3.

### 2.2.3. Determinació de paràmetres fisicoquímics generals

En el mateix moment de recollir les mostres es mesuraven diferents paràmetres de caire general amb la sonda multiparamètrica YSI 556 MPS (salinitat, temperatura i quantitat d'oxigen dissolt).

El contingut de carboni orgànic de la fase dissolta i particulada es va determinar en laboratoris externs on s'enviaven una part de les mostres recollides (3 alíquotes de 20 mL en el cas del carboni orgànic dissolt (DOC)<sup>5</sup> i uns 250 mL (1/4 del filtre) en el cas del carboni orgànic particulat (POC)<sup>6</sup>). Les alíquotes d'aigua per a la mesura del DOC s'acidificaven prèviament (addició de HCl fins a pH=2) i s'analitzaven amb un instrument Shimadzu (TOC-5000) segons el procediment establert per l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (EPA 9060A)<sup>7</sup>. En el cas de la mesura del POC, les mostres es tractaven prèviament amb vapors d'HCl concentrat durant 48 hores per eliminar-ne les formes de carboni inorgàniques i s'analitzaven en un analitzador elemental (LECO CHNS 932, St. Louis, MO, USA). Amb aquesta tècnica també va ser possible analitzar el contingut de nitrogen particulat (NP) i es calculà la relació atòmica C/N. La quantitat de sòlids suspesos dels filtres es mesurava per gravimetria després d'un assecatge a 55 °C i un equilibratge en un dessecador a temperatura ambient.

### 2.2.4. Determinació analítica dels COPs

Els extractes de les mostres (F.I. i F.II., figura 2.6) s'injectaven en un equip de cromatografia de gasos acoblat a un detector de captura d'electrons (GC-ECD)<sup>8</sup>. Aquest detector mostra una elevada sensibilitat pels compostos halogenats. La injecció de les mostres es realitzà en mode *splitless* i la separació cromatogràfica es va dur a terme amb una columna CP-Sil 8 CB (5%fenil-95%dimetilpolisiloxà) de 50 metres, 0,25 mm de diàmetre intern i 0,25 µm d'amplitud de fase (Chrompack, Midelburg, The Netherlands). El forn cromatogràfic es programà a una temperatura inicial de 70 °C (1 minut d'isoterma) amb una rampa d'increment de temperatura de 15 °C/minut fins a 150°C i després a 3 °C/minut fins arribar als 300 °C (8 minuts d'isoterma).

Es van analitzar un total de 32 congèneres de PCBs (IUPAC No. 17, 18, 28, 31, 33, 44, 52, 70, 74, 82, 87, 95, 99, 101, 110, 118, 138, 149, 151, 153, 158, 169, 170, 177, 180, 194, 195, 201, 205, 206, 208 i 209), així com altres compostos organoclorats (HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, *p,p*-DDT, *o,p*-DDT, *p,p*-DDE i *p,p*-DDD) (Accustandars, New Haven, CT, USA). En les condicions cromatogràfiques emprades, els següents congèneres coelueixen total o

<sup>5</sup> Dissolved Organic Carbon (DOC).

<sup>6</sup> Particulate Organic Carbon (POC).

<sup>7</sup> <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/9060a.pdf>

<sup>8</sup> Gas Chromatography – Electron Capture Detector (GC-ECD)

parcialment: PCB-18/17, PCB-31/28, PCB-99/101, PCB-149/118 i PCB-195/208. Excepte en el cas dels PCB-17, PCB-18, PCB-28 i PCB-31, la resta de parelles de congèneres es quantificaven conjuntament.

La figura 2.7 mostra un exemple dels cromatogrames obtinguts per GC-ECD en l'anàlisi de les mostres (F.I. i F.II.) de la fase dissolta (figura 2.7.A.) i als sòlids en suspensió (figura 2.7.B.). El perfil de PCBs d'ambdues fases mostra una importància relativa més elevada dels congèneres més lleugers en el cas de la fase dissolta mentre que els congèneres més clorats són més abundants a les partícules en suspensió.

La identificació i la quantificació dels COPs es va fer a partir de l'elaboració de rectes de calibrat externes per a cada compost en referència al senyal obtingut pels compostos emprats a com patrons interns (PCB-30 i PCB-204). La linealitat del senyal es va mantenir per un interval de concentració final en vial entre 0,2 i 40 ng/mL de compost individual i es van obtenir regressions lineals satisfactòries ( $r^2 > 0,99$ ). Quan el senyal d'algun dels anàlits excedia el rang lineal estudiat (ex. el *p,p'*-DDT d'algunes mostres), la quantificació es realitzava amb una dilució de la mostra original.

Tot i que la quantificació dels COPs es feia mitjançant el detector ECD, les mostres també van ser analitzats per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS)<sup>9</sup> amb l'objectiu de confirmar la presència dels anàlits. Els extractes s'injectaren en un cromatògraf que operava en el mode d'impacte d'electrons (GC-MS (EI))<sup>10</sup>, Trace GC-MS, Thermo Quest, Austin, TX), així com en un cromatògraf que treballava en el mode d'ionització química negativa (GC-MS (NCI))<sup>11</sup>, Agilent Technologies 6890A, Geneva, Switzerland). Cadascuna d'aquestes dues modalitats d'ionització mostra una sensibilitat diferenciada pels compostos d'estudi. Mentre les espècies de DDTs i PCBs eren confirmades mitjançant el sistema GC-MS (EI), la resposta del lindà i l'HCB eren molt més elevades al sistema GC-MS (NCI). La confirmació es feia en el mode de registre selectiu d'ions (SIM) emprant la mateixa columna utilitzada amb la quantificació de les mostres per GC-ECD (CP Sil 8 CB, 50 m) i la mateixa rampa de temperatures descrita. En la confirmació dels anàlits es comparava els temps de retenció de les mostres amb el del patró extern, així com un mínim de quatre a sis ions d'identificació per a cada compost, comparant les abundàncies relatives (Thurman *et al.*, 2006).

<sup>9</sup> Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

<sup>10</sup> Electron Impact (EI)

<sup>11</sup> Negative Chemical Ionization (NCI)

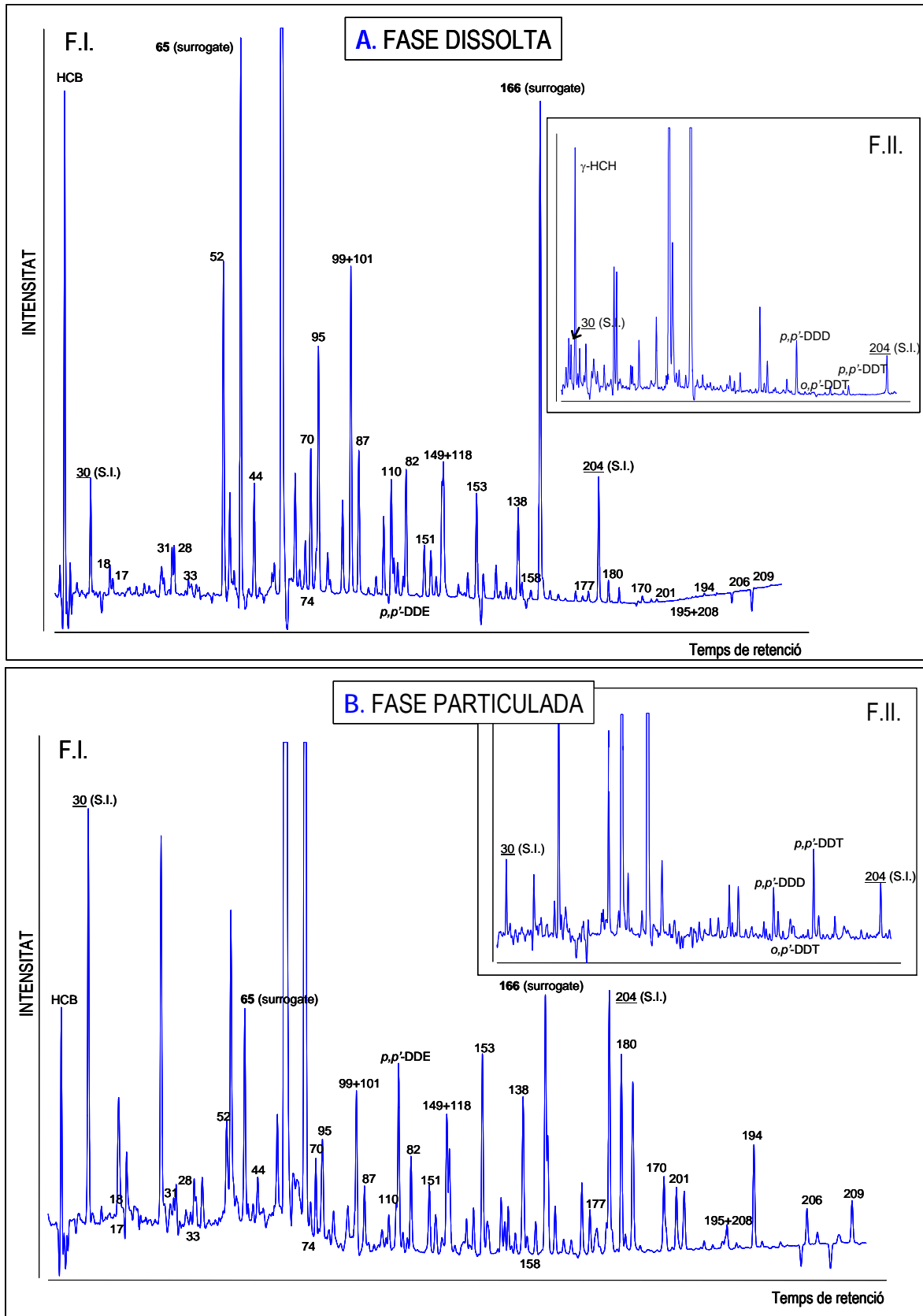


Figura 2.7. Cromatogrames (GC-ECD) de les fraccions I i II de la fase dissolta i de les partícules en suspensió de l'Ebre. Els compostos queden identificats al cromatograma i els números fan referència a la numeració dels PCBs segons Ballschmiter i Zell (1980). SI: estàndard intern (PCB-30 i PCB-204). Surrogates: patrons de recuperació (PCB-65 i PCB-166).

## 2.2.5. Qualitat de la metodologia analítica

### 2.2.5.1. Paràmetres de qualitat

Per tal d'assegurar la idoneïtat del procediment analític emprat, s'analitzaren diferents paràmetres de qualitat. Primerament, per estudiar l'eficàcia i l'exactitud, es van analitzar mostres d'aigua sintètiques dopades amb els compostos d'estudi i es va aplicar la mateixa metodologia emprada en el cas de les mostres reals. Es van dopar dos litres d'aigua Milli-Q amb els 32 congèneres de PCBs i s'analitzà la quantitat de compostos recuperats al final del procés analític. D'altra banda, el mateix procediment emprat per a l'anàlisi de la fase particulada va ser aplicat a un blanc de filtre (tres filtres Whatman GF/F) dopat amb la mateixa barreja de congèneres de PCBs. Es va addicionar una quantitat de PCBs suficient per aconseguir concentracions, per a cada congènere, semblants a les observades a l'aigua de riu (0,1-1 ng/L).

La taula 2.1 mostra les recuperacions individuals trobades per una selecció de congèneres de PCBs (PCBs ICES), així com el rang de recuperacions totals (32 congèneres). Les recuperacions obtingudes són satisfactòries (65–110 %), la qual cosa confirma l'eficàcia de la metodologia analítica. A la taula 2.1 també es mostren les recuperacions obtingudes pels compostos emprats com *surrogates*, el PCB-65 i PCB-166, que es troben dins de l'interval obtingut pels anàlisis. Així es corrobora la idoneïtat d'emprar aquests compostos com a *surrogates* o patrons de recuperació.

En el cas de la fase particulada també es van estudiar les recuperacions pels plaguicides organoclorats ( $\gamma$ -HCH, HCB i DDTs), afegits a l'aigua milli-Q en concentracions similars a les observades a les mostres d'aigua de l'Ebre (0,5 ng/L). Es van obtenir recuperacions dins de l'interval entre el 70–105 %.

Taula 2.1. Recuperacions (interval total i valors individuals per una selecció de congèneres) de les proves de dopatge de PCBs. També es mostren les recuperacions obtingudes pels *surrogates* (PCB-65 i PCB-166).

COMPOST	DISSOLT (%)	PARTICULAT (%)
PCB individual (32 cong.) (mínim-màxim)	65-109	73-110
<u>PCB ICES:</u>		
PCB-28	76	74
PCB-52	95	99
PCB-99+101	92	96
PCB-149+118	97	106
PCB-153	81	95
PCB-138	87	102
PCB-180	79	98
<u>Surrogates:</u>		
PCB-65	91	84
PCB-166	83	102

L'addició de *surrogates* permet comprovar l'eficiència del protocol aplicat a cada mostra individual i verificar que no es produeixin problemes puntuals. Les recuperacions obtingudes per les mostres han estat satisfactòries en ambdues fases analitzades. Els valors de recuperació obtinguts en el cas del PCB-65 es troben en l'interval comprès entre el 59–97 % (mitjana 80 %) en la fase dissolta i en l'interval entre 51–103 % (mitjana 77 %) en el cas de les partícules en

suspensió. Respecte el PCB-166, les recuperacions es situen a l'interval entre 78–91 % (mitjana 83 %) a la fase dissolta i entre 68–108 % (mitjana 95 %) en el cas de les partícules en suspensió.

D'altra banda, amb l'objectiu d'avaluar la precisió de la metodologia, es van determinar els COPs estudiats en un triplicat d'aigua de riu (sòlids en suspensió). La variabilitat (repetibilitat) trobada pels congèneres de PCBs i plaguicides organoclorats és inferior o al voltant del 20 % (% RSD<sup>12</sup>).

Finalment, un dels problemes que poden afectar la determinació analítica dels compostos traça és la contaminació de les mostres amb substàncies que hi puguin interferir. A fi de controlar aquest problema es van realitzar blancs de mètode per a cadascun dels grup de mostres analitzades. A aquests blancs se'ls aplicà el mateix protocol analític que a les mostres reals i es controlà que no existissin interferències en la determinació dels anàlits.

### 2.2.5.2. Límits de detecció i quantificació

Els límits de detecció (LODs<sup>13</sup>) i de quantificació (LOQs<sup>14</sup>) es calcularen a partir del senyal dels blancs de mètode en el temps de retenció dels anàlits d'estudi. En el cas dels límits de detecció, al valor del senyal del blanc corregit per l'estàndard intern ( $Area/Area' = A/A'$ ) se li sumà el valor resultant de multiplicar tres cops la seva desviació estàndard ( $A/A'_{blanc} + 3*SD_{blanc}$ <sup>15</sup>) (MacDougall *et al.*, 1980; Thomsen *et al.*, 2003). Finalment, aquest valor és interpolat a la recta de calibratge i, tenint en compte el volum d'aigua considerat, s'obtenen els límits de detecció en unitats de concentració (ng/L). D'altra banda, en el cas del càlcul del LOQs, al senyal del blanc se li sumà deu cops la seva desviació estàndard ( $A/A'_{blanc} + 10*SD_{blanc}$ ). Quan el blanc no mostrava cap senyal en el temps cromatogràfic dels COPs d'estudi, s'agafà el senyal mitjà del soroll de fons del cromatograma en aquella zona. A la taula 2.2 s'indiquen els LODs i LOQs per a alguns dels compostos estudiats en les dues fases de l'aigua i es mostra el valor mitjà per a quatre mostres de blanc.

Taula 2.2. Mitjana dels LODs i LOQs (n = 4) per una selecció dels COPs estudiats.

COMPOST	FASE DISSOLTA		FASE PARTICULADA	
	LODs (ng/L)	LOQs (ng/L)	LODs (ng/L)	LOQs (ng/L)
$\gamma$ -HCH	0,01	0,02	0,01	0,04
HCB	0,01	0,03	0,01	0,02
<i>p,p'</i> -DDE	0,01	0,02	0,01	0,02
<i>p,p'</i> -DDD	0,01	0,03	0,01	0,03
<i>p,p'</i> -DDT	0,05	0,15	0,08	0,11
<i>o,p'</i> -DDT	0,02	0,04	0,01	0,05
PCB individual	0,01 – 0,31	0,02 – 0,42	0,01 – 0,18	0,02 – 0,23
PCB-28	0,01	0,02	0,01	0,03
PCB-52	0,29	0,41	0,07	0,11
PCB-99+101	0,31	0,42	0,15	0,23
PCB-149+118	0,10	0,19	0,07	0,10
PCB-153	0,05	0,07	0,01	0,03
PCB-138	0,01	0,02	0,02	0,04
PCB-180	0,01	0,02	0,01	0,02

<sup>12</sup> Desviació estàndard relativa, *Relative Standard Deviation* (RSD).

<sup>13</sup> *Limits of Detection* (LODs).

<sup>14</sup> *Limits of Quantification* (LOQs).

<sup>15</sup> *Standard Deviation* (SD).

Tal com es mostrarà posteriorment en l'apartat de resultats, la majoria de les concentracions de COPs determinades a les mostres estan per sobre dels LOQs. Tan sols per a algunes mostres, les menys concentrades, i en el cas dels congèneres de PCBs poc abundants, els nivells trobats estan molt propers o per sota dels LODs i/o LOQs de la metodologia analítica.

### 2.2.5.3. Exercicis de certificació i intercalibració

Dins de les activitats de control de qualitat de les metodologies analítiques es va participar en un exercici d'intercalibració i en anàlisi d'un material de referència. No es va poder treballar amb la matriu aquosa d'estudi atès la dificultat de trobar materials certificats o de referència. Així, l'anàlisi del material certificat es va fer amb un sediment marí (IAEA-417) i l'exercici d'intercalibració amb un teixit homogeneïtzat de musclos marins (*Mytilus edulis*) (IAEA-432) proporcionats per la Agència Internacional de l'Energia Atòmica (IAEA, Mònaco)<sup>16</sup>. Tot i la diferència en les matrius, les metodologies analítiques que es van emprar eren bastant similars a la utilitzada en la determinació dels COPs a l'aigua de l'Ebre.

L'extracció del sediment es va fer amb ultrasons amb una mescla de diclorometà:metanol (1:1), anàlogament als sòlids suspesos de l'aigua (figura 2.6). En el cas de l'homogeneïtzat de teixit de *Mytilus edulis*, es va realitzar una saponificació amb hidròxid de sodi (6N) durant 18 hores i posteriorment una extracció amb ultrasons amb una mescla d'hexà:diclorometà (80:20). En ambdós exercicis es va fer un fraccionament i una neteja dels extractes, emprant una columna d'alúmina en el cas del sediment i una barreja de sílica/alúmina en el cas del teixit de mol·lusc. Posteriorment, les fraccions d'interès (F.I. i F.II.) eren analitzades per CG-ECD i confirmades per GC-MS. L'eficiència d'ambdós protocols va ser controlada amb els mateixos *surrogates* emprats a les aigües, el PCB-65 i el PCB-166.

La taula 2.3 mostra els resultats de l'anàlisi del sediment marí certificat. Es mostra una comparació entre els valors recomanats i els obtinguts en l'anàlisi de dos duplicats del sediment. Les dades facilitades per l'organisme certificador (IAEA) queden classificades en dos grups en funció de l'acompliment o no d'uns criteris d'exactitud establerts (Villeneuve *et al.*, 2002). Quan aquests criteris no s'acompleixen, també s'ofereixen unes concentracions mitjanes, tot i que es classifiquen com a informatives ja que tenen una major incertesa analítica (taula 2.3). Les concentracions obtingudes en l'anàlisi mostren una elevada concordança amb l'interval de valors facilitats per la IAEA.

---

<sup>16</sup> <http://www.iaea.org/programmes/aqcs/>



Taula 2.3. Concentracions obtingudes (mitjana, n = 2) en l'anàlisi del material de referència IAEA-417 en comparació amb les concentracions certificades i informatives (Villeneuve *et al.*, 2002).

Anàlit	CONCENTRACIÓ (ng/g)		Anàlit	CONCENTRACIÓ (ng/g)	
	Valor certificat	Mitjana obtinguda		Valor informatiu	Mitjana obtinguda
$\gamma$ -HCH	0,54 ± 0,35	0,42	$\alpha$ -HCH	0,28 ± 0,19	0,42
<i>p,p'</i> -DDE	14 ± 6,9	18,5	HCB	1,2 ± 0,8	1,2
<i>p,p'</i> -DDD	21 ± 11	18,8	<i>p,p'</i> -DDT	19 ± 12	16,3
PCB-28	5,7 ± 2,8	4,7	PCB-18	3,7 ± 2,4	1,5
PCB-31	4,1 ± 1,5	4,9	PCB-95	20 ± 1,5	22,5
PCB-44	9,7 ± 4,6	10,0	PCB-118	43 ± 18	
PCB-52	17 ± 7,9	21,4	PCB-153	39 ± 20	31,0
PCB-74	5,1 ± 2,1	5,6	PCB-158	6,0 ± 2,8	5,0
PCB-87	19 ± 6,0	22,6	PCB-180	16 ± 7,4	14,2
PCB-99	19 ± 7,8	71,4 (PCB-99+101)*	PCB-201	3,8 ± 2,8	3,3
PCB-101	42 ± 15				
PCB-110	42 ± 15	31,4			
PCB-138	45 ± 22	43,6			
PCB-149	25 ± 11	59,9 (PCB-149+118)*			
PCB-170	8,1 ± 4,3	10,2			
PCB-177	1,8 ± 0,61	2,1			
PCB-194	2,7 ± 1,3	3,5			
PCB-206	1,8 ± 0,96	1,9			
PCB-209	1,2 ± 0,7	0,6			

\*Congènères que coelueixen en les condicions cromatogràfiques emprades.

A la taula 2.4 s'indiquen els resultats obtinguts en l'anàlisi del teixit de *Mytilus edulis* (IAEA- 432). Les concentracions obtingudes en troben dins de l'interval de resultats obtinguts per la resta de laboratoris que participaven en l'exercici d'intercalibració. De tota manera, els valors acceptats per a alguns dels compostos tenen un interval molt ample.

Taula 2.4. Concentracions determinades a l'exercici d'intercalibració (mitjana, n=3) en comparació als valors facilitats per la resta de laboratoris (Villeneuve *et al.*, 2004).

Anàlit	CONCENTRACIÓ (ng/g)	
	Valors acceptats (ng/g)	Mitjana obtinguda (n = 3)
HCB	0,2 ± 0,1	0,13 ± 0,01
<i>p,p'</i> -DDE	2,1 ± 1,0	3,0 ± 0,15 ( <i>p,p'</i> -DDE+ <i>p,p'</i> -DDT)*
<i>p,p'</i> -DDT	0,67 ± 0,46	
PCB-31	1,0 ± 1,04	0,15 ± 0,02
PCB-28	0,32 ± 0,26	0,12 ± 0,01
PCB-44	0,7 ± 0,68	0,20 ± 0,02
PCB-52	1,2 ± 1,2	0,71 ± 0,06
PCB-70	0,64 ± 0,35	0,40 ± 0,02
PCB-74	0,13 ± 0,03	0,13 ± 0,02
PCB-82	0,11 ± 0,08	0,17 ± 0,01
PCB-95	1,1 ± 0,79	0,77 ± 0,06
PCB-118	1,09 ± 0,42	2,19 ± 0,19 (PCB-149+PCB-118)**
PCB-149	1,4 ± 0,41	
PCB-158	0,17 ± 0,41	0,17 ± 0,02
PCB-177	0,26 ± 0,14	0,36 ± 0,05

\* El *p,p'*-DDT es transforma a *p,p'*-DDE durant l'etapa de saponificació amb NaOH.

\*\* Congènères que coelueixen en les condicions cromatogràfiques emprades.

En els exercicis d'intercalibració, la mesura del biaix analític de les concentracions facilitades per cada laboratori es calcula mitjançant el coeficient Z-score (2.1):

$$Z = (X_i - X_a) / S_b \quad (2.1)$$

on  $X_i$  és valor de concentració de l'anàlit i per un laboratori participant,  $X_a$  és la mitjana dels resultats acceptats i  $S_b$  és la desviació estàndard de l'anàlit en qüestió (Thompson i Wood, 1993; Thompson *et al.*, 2006). Els resultats obtinguts per un laboratori determinat són acceptables quan el valor absolut de Z és inferior a 2 (Villeneuve *et al.*, 2004). En el nostre cas, el valor absolut de Z va ser sempre inferior a 1.

## 2.2.6. Tractaments estadístics

Els resultats obtinguts s'han analitzat amb diferents eines estadístiques mitjançant el paquet estadístic SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, EUA). Primerament, les concentracions s'agruparen en poblacions (ex. grup de compostos), i es facilitaren dades sobre el nombre total de dades analitzades, l'interval de concentracions (mínim-màxim), així com mesures de localització (mitjana o mediana) i dispersió (desviació estàndard, SD). Amb l'objectiu de poder realitzar els càlculs estadístics, els compostos no detectats o per sota dels LODs van ser substituïts per un valor igual a la meitat del límit de detecció. Aquesta és una aproximació senzilla a la problemàtica de tractar amb valors inferiors als límits de detecció però molt emprada en l'estudi de la contaminació ambiental (Newman *et al.*, 1989; Helsel, 1990).

Per comparar les diferències entre les concentracions de diferents grups de dades s'empraren dos tests estadístics no paramètrics, la prova de *Mann-Whitney* i la prova de *Kruskal-Wallis*. La prova de *Mann-Whitney* és aplicable quan es comparen dues poblacions de dades no relacionades mentre que la prova de *Kruskal-Wallis* s'empra per comparar més de dues poblacions. Es mostrarà el resultat obtingut per la significació del test, el *p-valor*, que quan se situa per sota de 0,05 indica que les dades són estadísticament diferents, amb una probabilitat del 95 %.

Aquestes proves de comparació de poblacions són l'equivalent no paramètric a l'anàlisi de variància d'un factor (test ANOVA) i detecta les diferències en la localització de les poblacions (Sokal i Rohlf, 1995). S'ha emprat l'estadística no paramètrica ja que aquesta no es basa en el supòsit que les poblacions de dades es distribueixen seguint una corba normal, hipòtesi que no sempre s'acompleix en el cas de les distribucions de contaminants al medi ambient. De fet, la no-normalitat de les poblacions va ser comprovada i confirmada (test de Kolmogorov-Smirnov) per gran part de les dades tractades.

L'estadística també va ser necessària per estudiar les correlacions entre diferents variables. Es van fer servir les matrius de correlacions bivariades i s'empraren els coeficients de correlació de *Spearman*, l'equivalent no paramètric al coeficient de correlació de *Pearson* (Sokal i Rohlf, 1995). Quan el valor del coeficient de *Spearman* és inferior a 0,05, les variables es troben correlacionades amb una probabilitat del 95 %. En alguns casos, i sempre després de comprovar la distribució normal de les dades (ex. dades transformades en el seu logaritme,  $\log_{10}$ ), la correlació entre variables s'aproximà a una regressió lineal. En aquests casos, es faciliten els coeficients de regressió i la seva significació.

## 2.2.7. Apunt experimental

Dins de les línies de recerca del grup investigador en el que s'ha treballat, va sorgir l'oportunitat d'estudiar l'efecte d'una de les etapes de la metodologia analítica (la filtració) sobre el repartiment dels contaminants orgànics entre la fase dissolta i particulada de l'aigua.

Les metodologies emprades internacionalment per aïllar la fase particulada de l'aigua comporten normalment una filtració de l'aigua amb filtres de fibra de vidre, freqüentment del tipus GF/F (Loconto, 2006). Malauradament, s'han descrit diferents artefactes inherents a aquesta etapa de filtració. Entre aquests, cal destacar l'adsorció de part del material dissolt (substàncies i contaminants orgànics) en els filtres, fet que provoca una sobreestimació de la quantitat de compostos associats a les partícules en suspensió (Bates *et al.*, 1983; Hermans *et al.*, 1992; Mouvet i Jücker, 1997; Turnewitsch *et al.*, 2007).

Es va decidir estudiar l'efecte del filtratge de les mostres sobre la determinació analítica d'alguns compostos orgànics, incloent-hi els COPs. Amb aquest objectiu es va estudiar la influència de diferents factors relacionats amb les propietats fisicoquímiques dels compostos i també amb les característiques de les mostres d'aigua (contingut de carboni orgànic i salinitat). Els resultats d'aquest experiment es presenten seguidament mitjançant una contribució científica a la revista *Analytica Chimica Acta*. En aquest article s'inclouen els COPs estudiats en aquesta tesi, així com altres compostos orgànics, detectats amb freqüència a les aigües continentals i marines. De tota manera, la discussió dels resultats d'aquest apartat se centrarà únicament en els COPs ja que són els compostos analitzats i estudiats en aquesta tesi.

**ARTICLE 1:**

Influence of water filtration on the determination of a wide range of dissolved contaminants at parts-per-trillion levels.

A. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, J.M. Bayona i J. Albaigés. 2007. *Analytica Chimica Acta* 583, 202-209.

---



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Analytica Chimica Acta 583 (2007) 202–209

ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA[www.elsevier.com/locate/acta](http://www.elsevier.com/locate/acta)

## Influence of water filtration on the determination of a wide range of dissolved contaminants at parts-per-trillion levels

Anna Gómez-Gutiérrez<sup>\*,1</sup>, Eric Jover, Josep M. Bayona, Joan Albaigés*Department of Environmental Chemistry I.I.Q.A.B.-C.S.I.C., Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain*

Received 18 July 2006; received in revised form 22 September 2006; accepted 25 September 2006

Available online 5 October 2006

### Abstract

The adsorption of dissolved organic contaminants on glass fibre filters throughout water dissolved/particulate phase decoupling studies was examined. A total of 49 different compounds were considered at low concentration levels ( $\text{ng L}^{-1}$ ), including PAHs, PCBs, organochlorine and organophosphorus pesticides, triazines, thiocarbamates, pyrethroids, phosphate esters and caffeine. Their adsorption on the filters was positively correlated with their log  $K_{ow}$  and solubilities, indicating that filter adsorption increased with hydrophobicity. The influence of water properties (i.e. salinity and dissolved organic carbon (DOC) content) was also studied by means of a star experimental design ( $n = 11$ ). Salinity was the main factor in increasing the adsorption, due to the *salting out effect*. The influence of DOC suggested that part of the contaminant losses during water filtration may have been caused by the retention on the organic matter adsorbed on the filter surface. Nevertheless, a decrease in filter retention was observed for water with the highest DOC contents, which was probably due to an enhancement of the contaminant solubility in these conditions. Although several factors may control the adsorption process in naturally occurring waters, the extent of the retention of dissolved target analytes on the glass fibre filters should not be underestimated in the analysis of hydrophobic contaminants in marine and estuarine waters at very low concentrations (ppt level).

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Filter adsorption; Dissolved/particulate partitioning; Organic contaminants; Dissolved organic carbon; Water salinity

### 1. Introduction

Water filtration techniques are widely applied in environmental analytical chemistry in order to study the partitioning of contaminants between the particulate and dissolved phases and better understand their transport, bioavailability and fate in the environment [1–3]. Filtration is also included in many analytical methodologies as a sample pre-treatment step when suspended matter removal is required. The boundary between dissolved and particulate matter in aquatic studies has been operationally defined as the material passing through a  $0.45 \mu\text{m}$  filter [4]. Membrane filters are normally applied when studying metals and major ions in environmental samples [5,6]. Nevertheless, glass fibre filters with a nominal pore size of  $0.7 \mu\text{m}$  are normally

used to determine the concentration of suspended particulate carbon, nitrogen, chlorophyll and other organic compounds [7]. Due to their chemical inertness, the non-interference properties of the glass material and the ease of combustion cleaning, glass fibre filters are used to recover samples intended for organic chemical analyses [8,9].

Water passing through a filter (filtrate) contains compounds that are truly dissolved and compounds that are bound to the operationally defined “dissolved” organic matter (DOM) [10,11]. DOM, generally quantified as “dissolved” organic carbon (DOC), includes both organic matter that is truly dissolved in the aqueous phase and colloidal organic matter [12]. The degree of interaction between the chemicals and the DOM is closely related to the molecular size, conformation and composition of the DOM [13], but is also affected by the intrinsic physicochemical properties of the compounds themselves [14].

Several authors have described different artefacts related to the filtration step, such as filter clogging, release of impurities and adsorption of dissolved material on the filters [8,15–17]. DOC is known to adsorb on glass fibre filters, leading to an

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +34 932045904.E-mail address: [aggqam@iqab.esic.es](mailto:aggqam@iqab.esic.es) (A. Gómez-Gutiérrez).<sup>1</sup> Doctorate Program of Environmental Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain.

increase in the apparent concentration of particulate organic carbon in waters [18–22]. Furthermore, several authors have reported the occurrence of this phenomenon in the analytical determination of specific organic contaminants such as aliphatic and aromatic hydrocarbons (PAHs) [8,23,24], polychlorinated biphenyls (PCBs) [16,25] and other organic pesticides [6,26,27]. However, further information is needed in order to determine the extent of this phenomenon and the factors that control it.

This study examines the occurrence of adsorption on glass fibre filters in a set of 49 different dissolved organic contaminants at realistic environmental concentrations. These contaminants were selected according to the patterns of usage and frequency of detection in fresh and marine waters, covering a broad range of physicochemical properties (solubility range:  $10^{-6}$  to  $2.2 \times 10^4$  mg L $^{-1}$ ) (Table 1). In addition, the influence of water characteristics (i.e. salinity and DOC content) on contaminant adsorption was evaluated by means of an experimental design.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

All the organic solvents were analytical grade (Suprasolv<sup>®</sup>) from Merck (Darmstadt, Germany). Neutral alumina was also purchased from Merck and activated overnight at 400 °C prior to use. Sodium chloride was obtained from Carlo Erba (Milan, Italy) and a humic acid mixture (ash 10–15%, Mr 600–1000) was obtained from Fluka (Buch, Switzerland). Glass fibre filters (GF/F, 0.7 µm, 47 mm diameter) were obtained from Whatman (Maidstone, UK) and kiln-fired at 400 °C overnight before use. Compounds used as surrogates, PCB IUPAC no. 65 (2,3,5,6-tetrachlorobiphenyl), PCB IUPAC no. 166 (2,3,4,4',5,6-hexachlorobiphenyl) and terbuthylazine, were obtained from Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany).

### 2.2. Target analytes

PCB individual congeners with different degrees of chlorination (3–10 chlorine atoms) (IUPAC nos. 18, 28, 31, 44, 101, 138, 153, 170, 180 and 209) were obtained from AccuStandard Inc. (New Haven, CT, USA). A selection of chlorinated pesticides (i.e. α-HCH, β-HCH, γ-HCH, HCB, α-endosulfan, heptachlor-endo-epoxide (isomer A), dieldrin, methoxychlor, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDT) was purchased from Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). A mixture of 16 PAHs (i.e. naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, dibenz[*ah*]anthracene, benzo[*ghi*]perylene, and indeno[1,2,3-*cd*]pyrene) was obtained from Dr Ehrenstorfer GmbH. Analytical grade polar pesticides (i.e. molinate, propachlor, simazine, atrazine, diazinon, chlorpyrifos methyl, fenitrothion and ethion) were also purchased from Dr Ehrenstorfer GmbH. Finally, permethrin, caffeine, trichloroethylphosphate (TCIEP) and tributylphosphate (TBP) were obtained from Aldrich (Steinheim, Germany).

Table 1  
Physicochemical properties of the studied analytes

Contaminant	log K <sub>ow</sub>	Solubility (mg L $^{-1}$ ) (25 °C)
Chlorinated biphenyls		
PCB-18	5.24 <sup>a</sup>	0.4 <sup>b</sup>
PCB-31	5.67 <sup>a</sup>	0.14 <sup>b</sup>
PCB-28	5.67 <sup>a</sup>	0.16 <sup>b</sup>
PCB-44	5.75 <sup>a</sup>	0.1 <sup>b</sup>
PCB-101	6.38 <sup>a</sup>	0.01 <sup>b</sup>
PCB-138	6.83 <sup>a</sup>	0.002 <sup>b</sup>
PCB-153	6.92 <sup>a</sup>	0.001 <sup>b</sup>
PCB-180	7.36 <sup>a</sup>	0.0003 <sup>b</sup>
PCB-170	7.27 <sup>a</sup>	0.0005 <sup>b</sup>
PCB-209	8.18 <sup>a</sup>	0.000001 <sup>b</sup>
Chlorinated pesticides		
γ-HCH	3.72 <sup>c</sup>	8 <sup>b</sup>
β-HCH	3.78 <sup>c</sup>	0.1 <sup>b</sup>
α-HCH	3.80 <sup>c</sup>	1 <sup>b</sup>
α-Endosulfan	3.83 <sup>c</sup>	0.5 <sup>b</sup>
methoxychlor	5.08 <sup>c</sup>	0.045 <sup>b</sup>
dieldrin	5.40 <sup>c</sup>	0.17 <sup>b</sup>
HCB	5.73 <sup>c</sup>	0.0051 <sup>b</sup>
Heptachlor-endo-epoxide	4.56 <sup>c</sup>	0.2 <sup>b</sup>
<i>p,p'</i> -DDD	6.02 <sup>c</sup>	0.05 <sup>b</sup>
<i>p,p'</i> -DDE	6.51 <sup>c</sup>	0.04 <sup>b</sup>
<i>p,p'</i> -DDT	6.91 <sup>c</sup>	0.0055 <sup>b</sup>
Polycyclic aromatic hydrocarbons		
Naphthalene	3.30 <sup>c</sup>	31.7 <sup>c</sup>
Acenaphthylene	3.94 <sup>c</sup>	16.1 <sup>c</sup>
Acenaphthene	3.92 <sup>c</sup>	3.9 <sup>c</sup>
Fluorene	4.18 <sup>c</sup>	1.8 <sup>c</sup>
Phenanthrene	4.46 <sup>c</sup>	1.3 <sup>c</sup>
Anthracene	4.45 <sup>c</sup>	0.045 <sup>c</sup>
Pyrene	4.88 <sup>c</sup>	0.15 <sup>c</sup>
Fluoranthene	5.16 <sup>c</sup>	0.21 <sup>c</sup>
Benz[ <i>a</i> ]anthracene	5.76 <sup>c</sup>	0.011 <sup>c</sup>
Chrysene	5.81 <sup>c</sup>	0.0018 <sup>c</sup>
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	5.78 <sup>c</sup>	0.0015 <sup>c</sup>
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene	6.11 <sup>c</sup>	0.008 <sup>c</sup>
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	6.13 <sup>c</sup>	0.0016 <sup>c</sup>
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	6.63 <sup>c</sup>	0.00026 <sup>c</sup>
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	6.70 <sup>c</sup>	0.00019 <sup>c</sup>
Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracene	6.75 <sup>c</sup>	0.0025 <sup>c</sup>
Polar pesticides		
Simazine	2.40 <sup>c</sup>	5 <sup>c</sup>
Propachlor	2.42 <sup>c</sup>	700 <sup>c</sup>
Atrazine	2.82 <sup>c</sup>	30 <sup>c</sup>
Molinate	2.91 <sup>c</sup>	880 <sup>c</sup>
Fenitrothion	3.30 <sup>c</sup>	38 <sup>c</sup>
Chlorpyrifos methyl	3.68 <sup>c</sup>	4.8 <sup>c</sup>
Diazinon	3.86 <sup>c</sup>	40 <sup>c</sup>
Ethion	4.75 <sup>c</sup>	2 <sup>c</sup>
Others		
Caffeine	0.16 <sup>c</sup>	22,000 <sup>c</sup>
Trichloroethylphosphate (TCIEP)	1.63 <sup>c</sup>	7,000 <sup>c</sup>
Tributylphosphate (TBP)	3.82 <sup>c</sup>	280 <sup>c</sup>
Permethrin	7.43 <sup>c</sup>	0.006 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ref. [44].

<sup>b</sup> Ref. [46].

<sup>c</sup> Ref. [45].

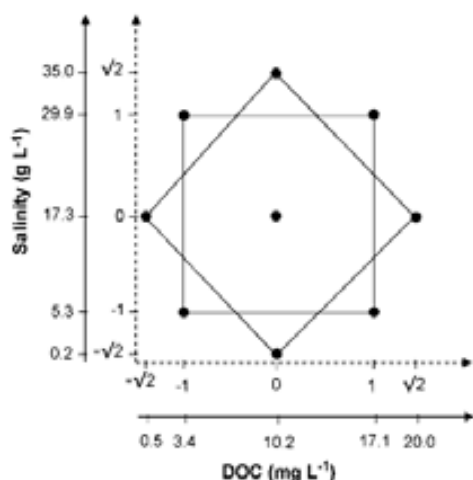


Fig. 1. Experimental design applied, considering DOC and salinity as independent variables. The central experiment was carried out in triplicate. Axis values were plotted both in the real (continuous line) and normalized axis (dotted line, standardized scale from  $-\sqrt{2}$  to  $+\sqrt{2}$ ).

### 2.3. Experimental description

The experiment was performed by preparing water solutions of the target analytes with different salinities and DOC contents. Thus, a factorial experimental design (star design,  $n = 11$ ) was carried out, with DOC and salinity as independent variables (Fig. 1). The central point was conducted in triplicate. An initial solution of humic acids in Milli-Q water ( $350 \text{ mg L}^{-1}$ ) was prepared and aliquots were added to clean amber glass bottles. The water samples were filled with Milli-Q water to a final volume of 1 L, achieving different DOC concentrations ( $0.5\text{--}20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Sodium chloride was also added to the water bottles and different salinity concentrations were obtained ( $0.2\text{--}35 \text{ g L}^{-1}$ ) (Fig. 1). The water samples were then filtered through kiln-fired glass fibre filters (GF/F) in order to ensure that no particles were present in the solution that was later used for the spiking experiment.

A solution containing the target compounds was prepared in methanol. An aliquot ( $100 \mu\text{L}$ ) of this solution was used to spike the various water samples to a final concentration of about  $1 \text{ ng L}^{-1}$  for individual PCB congeners and organochlorine pesticides (OPs),  $18 \text{ ng L}^{-1}$  for individual PAH compounds and about  $50 \text{ ng L}^{-1}$  for the other studied compounds. Water samples were mixed and stored in the dark at  $4^\circ\text{C}$  overnight. Finally, they were filtered through glass fibre filters (GF/F) (one filter for each water sample,  $n = 11$ ) in order to study the contaminant adsorption on the filters.

### 2.4. Chemical analysis

Filters obtained after processing the target analyte solutions were spiked for recovery calculations with a surrogate solution of PCB IUPAC nos. 65 and 166, and terbutylazine (methanol) with a total amount of 3 ng for the PCB congeners and 27 ng for terbutylazine. Filters were extracted three times

by sonication with 10 mL of a mixture of dichloromethane and methanol (1:1) for 15 min and centrifuged. The recovered extracts were combined, dried with anhydrous sodium sulphate, solvent-exchanged to hexane and concentrated under a gentle nitrogen stream to a final volume of about 100  $\mu\text{L}$ .

The filtrates were also spiked with a solution of surrogates in methanol, achieving a final concentration in water of about  $3 \text{ ng L}^{-1}$  for each PCB congener and  $27 \text{ ng L}^{-1}$  for terbutylazine. The water samples (1 L) were extracted by solid-phase extraction (SPE) using a Strata X<sup>TM</sup> 100 mg polymeric phase cartridge from Phenomenex (Torrance, CA, USA). After eluting with 10 mL of ethyl acetate and hexane (1:1), the extract was rota-evaporated to roughly 0.5 mL and dried using activated anhydrous sodium sulphate (Merck) as described elsewhere [28].

Due to the humic substances added to the samples, the filtrate extracts needed to be fractionated in order to avoid interferences in the determination of the analytes. This was done using alumina open-column chromatography (3 g of neutral alumina, deactivated with 3% (w/w) Milli-Q water) and eluting with 5.5 mL of hexane (fraction I, PCBs and some OPs), 6 mL of a mixture of hexane and ethyl acetate (9:1) (fraction II, the rest of the OPs and some polar compounds) and, finally, with 12 mL of ethyl acetate (fraction III, the rest of polar compounds).

The organochlorine contaminants (PCBs and OPs) were analysed by GC-ECD using an HP 5890 series II chromatograph equipped with an HP 6890 autosampler. The samples were injected in splitless mode (48 s) at  $250^\circ\text{C}$  and the detector was held at  $310^\circ\text{C}$ . Helium 4.6 ( $1.5 \text{ mL min}^{-1}$  at  $70^\circ\text{C}$ ) and nitrogen 5.0 ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) were used as the carrier and make-up gases, respectively. Chromatographic separation was achieved using a  $50 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.} \times 0.25 \mu\text{m}$  CPSi8 CB column (Chrompack, Netherlands) with a temperature programme from  $70^\circ\text{C}$  (1 min) to  $150^\circ\text{C}$  at  $15^\circ\text{C min}^{-1}$  and then to  $300^\circ\text{C}$  at  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ , holding for 8 min.

The PAHs, the polar pesticides and the rest of the compounds were analysed using a GC-MS system (Thermo Quest, Austin, TX, USA) working in electron impact mode (70 eV) and operating in full scan acquisition mode ( $m/z$  50–400). Chromatographic separation was achieved using a BPX-5 column ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.} \times 0.25 \mu\text{m}$ ) from SGE (Ringwood, Australia). The temperature programme was set from  $70^\circ\text{C}$  (1 min) to  $300^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , holding for 20 min.

The internal standard (IS) procedure was used for quantification, using 2,4,6-trichlorobiphenyl and 2,2',3,4,4',5,6,6'-octachlorobiphenyl, PCB IUPAC nos. 30 and 204 (Dr Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) for GC-ECD and triphenylamine for GC-MS. Analyte concentrations were calculated from external calibration mixtures containing all target and surrogate analytes.

### 2.5. Blanks and recoveries

A water solution of DOC and sodium chloride without spiked contaminants was considered (blank sample) and processed as explained above, including the filtration step. The DOC concentration and salinity of this solution correspond to one vertex



of the star experimental design (Fig. 1) ( $\text{DOC} = 20 \text{ mg L}^{-1}$  and salinity =  $17 \text{ mg L}^{-1}$ ). The selected DOC concentration was the highest for the experimental design so that extreme case conditions could be studied. The salinity was fixed in the middle range of the studied conditions. On the other hand, a kiln-fired filter (blank filter) was also considered and processed like the filters obtained from the spiked samples.

The mean recoveries found when using PCB-65 and PCB-166 as surrogates in the particulate phase were 52% and 81%, respectively, and 83% and 96%, respectively, in the dissolved phase. For the polar pesticides, recoveries were higher than 60%. The resulting data for PCBs and organochlorine pesticides were corrected for surrogate recoveries. However, the data for the rest of compounds was not corrected due to the structural differences between analytes and the surrogate (terbutylazine), which was only used to control the efficiency of the analytical procedure. The abundance of blank filter peaks, when present, was less than 5% of the abundance of the spiked analytes, with the exception of PCB-101, phenanthrene and TBP, which were below 10%. The limits of detection (LODs) ranged from  $0.003$  to  $0.09 \text{ ng L}^{-1}$  for individual PCB congeners and OPs and from  $0.05$  to  $3 \text{ ng L}^{-1}$  for the rest of compounds.

Blank sample analysis revealed that some traces of analytes already existed in the commercial humic acids (mainly some PCB congeners, some PAH compounds, TBP and TCIEtP). In order to take this into account, the adsorption on the filters was referred to the total amount of contaminant in the sample (spiked + DOC associated analytes).

## 2.6. Statistics

The SPSS 13.0 software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) was used to carry out the statistical analysis of the data set. Significant correlations were studied using the Spearman non-parametric test [29], with the significance level set at 95%. Multiple regressions and response surfaces were conducted using the Statgraphics Plus 5.1 (Statistical Graphics Corp., Rockville, MD, USA).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Sorption of dissolved contaminants on glass fibre filters

The glass fibre filter analysis revealed that some adsorption of the target dissolved analytes occurred during water filtration. Table 2 shows the results for the different water samples considered in the experiment (Fig. 1).

The central point of the experimental design (Fig. 1) was processed in triplicate in order to study the recurrence of the adsorption phenomenon. In general, the standard deviation of the results was under 10% for the studied contaminants, with the exception of simazine, permethrin and dibenzo[*ab*]anthracene, for which the standard deviation increased to up to 20%.

The adsorptions shown in Table 2 vary greatly depending on the contaminant. The mean adsorption values found for polar pesticides were under 15%, whereas, mean values for PCBs and

Table 2

Range and average of the adsorption of target analytes on the glass fibre filters for the different water samples ( $n = 11$ )

Contaminant	Range	Mean
Adsorption (%) <sup>a</sup>		
Chlorinated biphenyls		
PCB-18	0–2	<1
PCB-31	0–2	<1
PCB-28	0–2	<1
PCB-44	0–4	1
PCB-101	6–27	15
PCB-138	1–37	15
PCB-153	8–35	19
PCB-170	12–74	29
PCB-180	15–51	26
PCB-209	20–65	36
Chlorinated pesticides		
$\gamma$ -HCH	0–2	<1
$\beta$ -HCH	0–2	1
$\alpha$ -HCH	0–5	2
$\alpha$ -Endosulfan	0–2	<1
Methoxychlor	0–2	<1
Dieldrin	0–3	2
HCB	0–2	<1
Heptachlor-endo-epoxide	0–2	<1
<i>p,p'</i> -DDD	0–3	1
<i>p,p'</i> -DDE	0–13	2
<i>p,p'</i> -DDT	0–33	8
Polycyclic aromatic hydrocarbons		
Naphthalene	0–10	4
Acenaphthylene	0–3	1
Acenaphthene	0–8	1
Fluorene	0–2	1
Phenanthrene	1–6	3
Anthracene	0–1	1
Pyrene	1–12	5
Fluoranthene	1–6	2
Benzo[ <i>a</i> ]anthracene	2–38	11
Chrysene	2–42	11
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	5–84	21
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene	8–105	27
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	5–90	21
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	9–114	29
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	10–127	31
Dibenzo[ <i>ab</i> ]anthracene	9–122	36
Polar pesticides		
Simazine	0–26	6
Propachlor	0–3	1
Atrazine	2–30	11
Molinate	0–13	4
Fenitrothion	0–38	8
Chlorpyrifos methyl	0–3	1
Diazinon	0–9	2
Ethion	0–21	6
Others		
Caffeine	3–26	12
Trichloroethylphosphate	4–18	8
Tributylphosphate	n.q.	n.q.
Permethrin	15–114	58

n.q.: not quantified due to an interfering peak.

<sup>a</sup> Analyte concentrations are about  $1 \text{ ng L}^{-1}$  for PCBs and chlorinated pesticides,  $18 \text{ ng L}^{-1}$  for PAHs and about  $50 \text{ ng L}^{-1}$  for each one of the other contaminants. Salinity values are in the range of  $0.2$ – $35 \text{ g L}^{-1}$  and DOC in the range from  $0.5$  to  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

206

A. Gómez-Gutiérrez et al. / Analytica Chimica Acta 583 (2007) 202–209

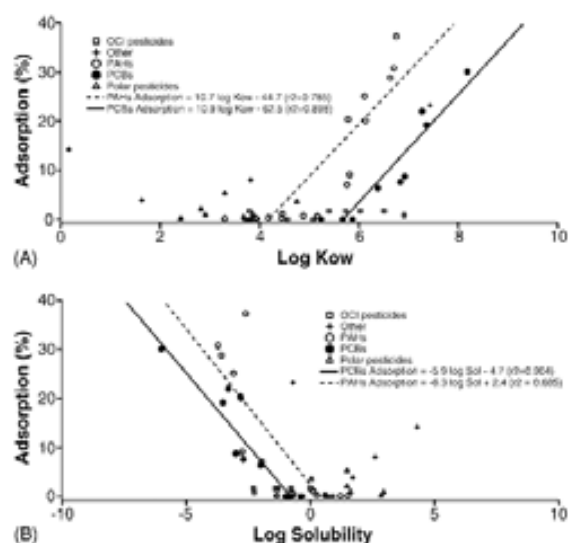


Fig. 2. Correlation between contaminant physicochemical properties and observed adsorption [DOC = 3 mg L<sup>-1</sup> and salinity = 30 mg L<sup>-1</sup>] in glass fibre filters. Adsorption vs. log Kow (A). Adsorption vs. log solubility (B).

PAHs were around 30% for some components. The literature reports adsorption levels of 50% for different PCB congeners in spiked Milli-Q water using inorganic binder glass fibre filters [16] and levels ranging from 31 to 60% at concentration levels of 1 ng L<sup>-1</sup> for binder-free filters [25]. In general accordance with values reported in this study, filter adsorption (GF/F filters) for lindane, dieldrin, DDE, DDD, DDT and atrazine, at concentrations of 0.25 µg L<sup>-1</sup>, were reported under 30% [27]. Adsorption for various PAHs was reported to be under 15% for glass fibre filters (binder-free) [23,24], but a percentage of 33% was observed for fluoranthene in seawater (GF/F filters) [30].

The data presented in Table 2 also shows high adsorption variability for a specific contaminant, attributable to the water characteristics (DOC and salinity). The broad range of DOC and salinity values studied in this work (salinity from 0.2 to 35 g L<sup>-1</sup> and DOC from 0.5 to 20 mg L<sup>-1</sup>) resulted in high variability in filter adsorptions. This highlights the need for a proper assessment of the influence of water properties on filter adsorption since this aspect has been poorly addressed in the literature. Indeed, this study focus on (Sections 3.2 and 3.3) how the different variables may affect filter adsorption.

### 3.2. Adsorption dependence on contaminant physicochemical properties

In general, filter adsorption is higher when compound lipophilicity increases [6,24,25,27]. Fig. 2 shows the results of plotting filter adsorption versus octanol–water constants (log Kow) and water solubility of the different analytes for a fixed water sample conditions (DOC = 3 mg L<sup>-1</sup> and salinity = 30 g L<sup>-1</sup>), exhibiting strong correlations ( $p < 0.001$ ). For better insight into these correlations, contaminants from the same chemical class, encompassing a broad range of log Kow and water solubility values (e.g. PAHs and PCBs), were con-

sidered separately. The increase in adsorption on the filters with log Kow for these contaminants was modelled by a linear regression, which explained more than 78% and 89% of the data variance for PAHs and PCBs, respectively (Fig. 2A). The slope of the linear plots was very similar in both contaminant classes, suggesting similarities in the adsorption process on the filter surface. Analogous results were found when adsorption was represented against chemical water solubility, but in this case the slope was negative (Fig. 2B). These correlations may indicate that the more hydrophobic contaminants have a greater affinity for the non-polar fibre-glass surface [31]. This process is primarily controlled by the incompatibility of the compounds with water (the “hydrophobic effect”), rather than by their specific interactions with the inorganic surface [32]. However, dissolved contaminants can be retained both on the filter surface and on the layer formed by the organic matter retained on the filters, due to the ability of DOC to adsorb to the filters. Furthermore, contaminants bound to DOC could also be part of the total material retained on the filters. In any case, the increasing attraction to DOC of the more lipophilic analytes may also cause high sorption percentages for these contaminants.

### 3.3. Adsorption dependence on water characteristics

The star experimental design displayed in Fig. 1 was used to evaluate the influence of the water matrix on the adsorption of contaminants, using this as a dependent variable and the salinity and the DOC content as independent ones. Dispersion of data was modelled using a multiple regression, including the first-order interaction and the quadratic terms. The general equation for the polynomial regression was as follows:

$$\text{Adsorption} = \beta_0 + \beta_1 S + \beta_2 D + \beta_3 SD + \beta_4 S^2 + \beta_5 D^2 \quad (1)$$

where  $S$  is salinity and  $D$  is DOC concentration.

For each analyte, a response surface was obtained as a function of sample DOC and salinity. Fig. 3 shows the response surface for a selection of four studied contaminants. Salinity was found to be the most significant parameter controlling contaminant adsorption. This trend could be interpreted as the *salting out effect*, where the water solubility of hydrophobic contaminants decreases as ionic strength increases, leading to greater adsorption onto the filter [33]. The extent of the salinity effect on adsorption was studied as a function of contaminant properties. Significant correlations ( $p < 0.001$ ) were obtained between the water salinity coefficient ( $\beta_1$ ) in Eq. (1) and the log Kow (Fig. 4) and the solubility of the target analytes.

The influence of the increase in water ionic strength on the solubility properties of the contaminants is higher as their hydrophobicity increases [32,34]. However, the extent of the *salting out effect* is not solely related to compound hydrophobicity, but it is also a complex function of its diffusion molar volume, molecular diameter and hydrophobic surface area [35]. These factors dictate the volume and shape of the aqueous cavities required for the dissolution of neutral compounds [36,37]. This may explain why contaminants from different chemical classes exhibiting similar log Kow values can show diverse responses to

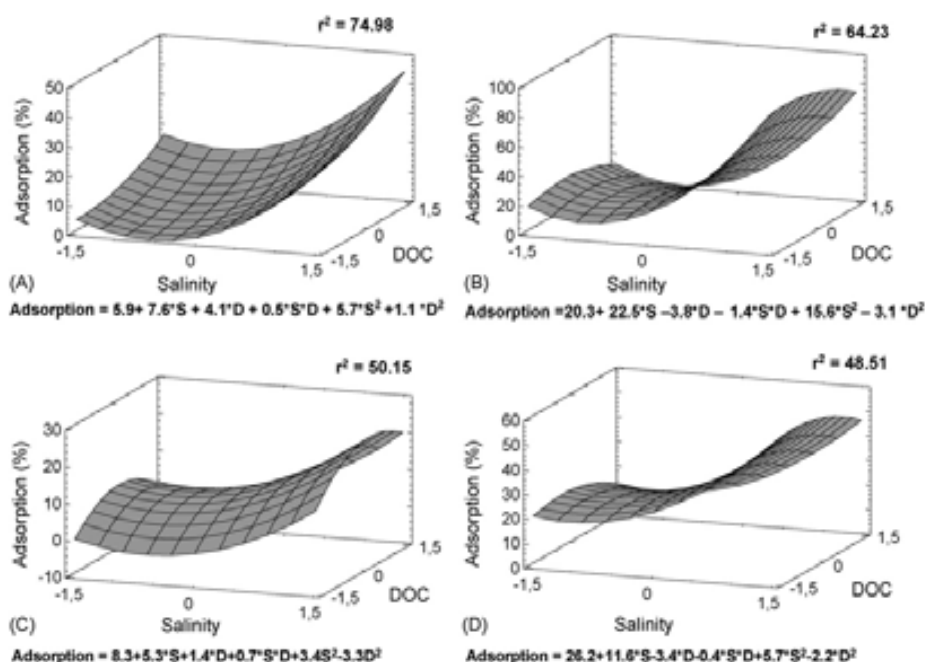


Fig. 3. Surface response of adsorption for benz[a]anthracene (A), benzo[ghi]perylene (B), *p,p'*-DDT (C) and PCB-170 (D) vs. normalized DOC and salinity, in a standardized scale from  $-\sqrt{2}$  to  $+\sqrt{2}$ .

an increase in ionic strength, as was the case, for example, for PCBs and PAHs (Fig. 4 and Table 2).

The minor influence of DOC concentration on filter adsorption does not seem straightforward when compared to salinity. Theoretically, the presence of DOC in water enhances an organic compound's apparent solubility [38,39]. Thus, filter adsorption should decrease as DOC content increases. However, multiple regressions for some of the studied contaminants showed positive coefficients for the DOC variable, indicating that adsorption on the filters increases as the DOC content in water increases (Fig. 3). On the other hand, for most of the studied compounds, the surface response shows a curvature in the DOC

axis; in one interval adsorption increases as DOC increases and in another interval adsorption decreases as DOC concentration increases. The association of contaminants with organic matter (both DOC-bound contaminants and those retained on the layer adsorbed on the filter surface) could be responsible for the concurrent increase of adsorption with DOC content. The decreasing adsorption trend for the highest DOC concentrations may indicate the level of humic substances, which trigger an observable enhancement of contaminant solubility in water. In this respect, DOC concentrations in water under  $10 \text{ mg L}^{-1}$  have been reported to enhance solubility for some PCB congeners and pyrene by factors fewer than 1.5, depending on the characteristics of the humic substances [13,40]. Consequently, the decrease in contaminant adsorption on the filters seems to become considerable at DOC contents greater than  $10 \text{ mg L}^{-1}$  for most of the studied contaminants. In any case, adsorption variations induced by DOC were shown to be secondary compared to the influence of ionic strength.

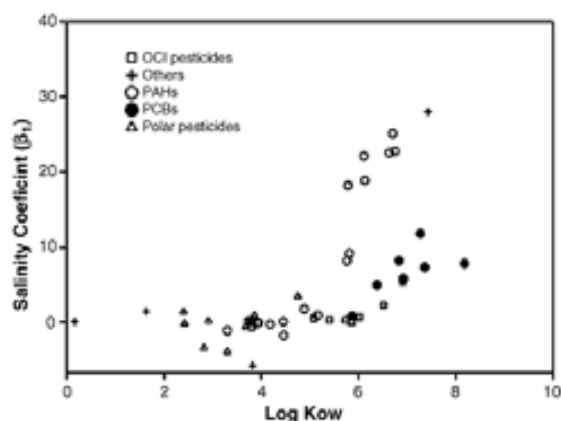


Fig. 4. Relationship between coefficients for salinity in multiple regressions and contaminant physicochemical properties (log  $K_{ow}$ ).

### 3.4. Influence of filter adsorption on the determination of partitioning coefficients

Because dissolved contaminants can adsorb on the filter surface during the analytical procedure, partitioning constants between the particulate and dissolved phases may be overestimated. The results of this study show that this could be significant when high water salinity and hydrophobic contaminants are present. Accordingly, when assessing the partitioning of contaminants in river waters low in salinity and organic matter contents, the loss of dissolved contaminants adsorbed on

Table 3  
Adsorption of selected contaminants on the glass fibre filters for a variety of water conditions

Contaminant	Adsorption (%)			
	DOC = 3 mg L <sup>-1</sup> , salinity = 5 g L <sup>-1</sup>	DOC = 3 mg L <sup>-1</sup> , salinity = 30 g L <sup>-1</sup>	DOC = 17 mg L <sup>-1</sup> , salinity = 5 g L <sup>-1</sup>	DOC = 17 mg L <sup>-1</sup> , salinity = 30 g L <sup>-1</sup>
<b>Chlorinated biphenyls</b>				
PCB-31	–	–	–	–
PCB-44	–	–	1	1
PCB-153	8	9	8	18
PCB-180	15	19	16	26
PCB-209	20	30	21	27
<b>Chlorinated pesticides</b>				
γ-HCH	–	–	–	–
p,p'-DDT	1	1	5	8
<b>Polycyclic aromatic hydrocarbons</b>				
Naphthalene	2	1	2	1
Phenanthrene	3	1	1	1
Chrysene	4	9	13	19
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	6	20	17	28
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene	20	37	21	37
<b>Polar pesticides</b>				
Simazine	2	–	1	–
Atrazine	3	2	3	7
Fenitrothion	–	5	–	–
<b>Others</b>				
Caffeine	26	14	20	24
Trichloroethylphosphate	5	4	2	3
Permethrin	14	23	27	38

the filters is expected to be fewer than 20% (Table 3). However, when dealing with waters with high ionic strength, such as marine seawater, adsorption on the filters could account for around 30% of the total dissolved concentrations for the more hydrophobic PCBs and PAHs considered. Losses of over 50% can be found for the most lipophilic contaminants in salty waters with mid-range DOC contents (around 10 mg L<sup>-1</sup>).

Although the reported data could be useful for evaluating the extent of adsorption of dissolved contaminants on the filters, generalisation to different specific environmental conditions must be done carefully because differences could arise between synthetic samples and naturally occurring waters. The contaminants in this experiment may be more susceptible to filter adsorption than those in natural waters, which present different rates of interaction with DOM or different exposure times to humic substances [41]. On the other hand, other studies have reported that commercially available humic substances tend to be better sorbents, establishing stronger interactions with compounds than those occurring in the aquatic environment [13,42,43]. This might lead to a higher solubility of contaminants in synthetic samples than in natural waters, although it might also cause higher adsorption on the filters of the DOM-bound fraction of contaminants. Furthermore, additional compounds occurring in natural water (e.g. ionic species, metals, other neutral compounds, etc.) could interact both with the surface of the filters and with the analytes themselves. In any case, despite these limitations in mimicking the behaviour of natural waters, the loss of dissolved analytes at low concentrations, due to fil-

ter sorption, should not be disregarded, particularly in high ionic strength waters. Testing the adsorption of dissolved organic contaminants on glass fibre filters, using the specific natural water in question and a method of standard addition, should therefore be performed before applying an analytical methodology, especially when dealing with highly hydrophobic contaminants.

Finally, filter adsorption has been described as largely dependent on analyte concentrations, with the percentage of adsorption increasing when water contaminants are in low concentrations, as in this case (ng L<sup>-1</sup>). At higher concentrations (μg L<sup>-1</sup>), analyte loss due to filter adsorption becomes lower or even not significant, as has been reported for PCBs (<5%) and PAHs (<10%) [24,25].

#### 4. Conclusions

Adsorption on glass fibre filters has been found to be a significant source of bias when studying the partitioning of contaminants in water at low concentration levels (ng L<sup>-1</sup>). The extent of this error strongly depends on the target analyte properties, increasing with the lipophilicity of the contaminant. Water sample characteristics also play an important role in determining the magnitude of the adsorption, with salinity as the main factor enhancing filter adsorption. Even assuming the high variability of natural water environments, the extent of the adsorption of dissolved contaminants on the filter was estimated, which is especially important when studying hydrophobic contaminants in marine and estuarine waters.

## Acknowledgements

Authors wish to acknowledge R. Mas, D. Fanjul and R. Chalor for technical assistance. Research funding was obtained from the Spanish Ministry of Science and Technology REN 2001-1117. Two of us, AG and EJ wish to acknowledge the Government of Catalonia and the former Spanish Ministry of Science and Technology for awarding their respective PhD fellowships.

## References

- [1] M. Vallis, J.M. Bayona, J. Albaigés, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 39 (1990) 329.
- [2] B.J. Bergen, W.G. Nelson, R.J. Pruell, *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 1517.
- [3] E.Y. Zeng, C.C. Yu, K. Tran, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 392.
- [4] E.D. Golberg, M. Baker, D.L. Fox, *J. Mar. Res.* 11 (1952) 194.
- [5] G.J. Stromberg, I.L. Freriks, F. Smedes, W.P. Cofino, in: P. Quevauviller (Ed.), *Quality Assurance in Environmental Monitoring. Sampling and Samples Pretreatment*, VCH, Weinheim, 1995.
- [6] C. Monvet, C. Jücker, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2434.
- [7] S.M. Pike, S.B. Moran, *Mar. Chem.* 57 (1997) 355.
- [8] T.S. Bates, S.E. Hamilton, J.D. Cline, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 16 (1983) 107.
- [9] S. Lee, Y.-C. Kang, J.A. Fuhrman, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 119 (1995) 285.
- [10] P.F. Landrum, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 588.
- [11] D. Barceló, M.C. Hennion, *Anal. Chim. Acta* 338 (1997) 3.
- [12] O. Gustafsson, N. Nilsson, T.D. Bucheli, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4001.
- [13] Y.-P. Chin, G.R. Aiken, K.M. Danielsen, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1630.
- [14] J. Poerschmann, J.-D. Kopinke, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1142.
- [15] K. Hunchak, I.H. Suffet, *J. Chromatogr.* 392 (1987) 185.
- [16] J.H. Hermans, F. Smedes, J.W. Hofstraat, W.P. Cofino, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 2028.
- [17] M.A. Morrison, G. Benoit, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3774.
- [18] D.W. Menzel, *Deep-Sea Res.* 13 (1966) 963.
- [19] B.D. Jönsson, P.J. Wangersky, *Limnol. Oceanogr.* 30 (1985) 966.
- [20] A.R. Abdel-Mouti, *Wat. Res.* 24 (1990) 763.
- [21] S.B. Moran, M.A. Charette, S.M. Pike, C.A. Wicklum, *Mar. Chem.* 67 (1999) 33.
- [22] W.D. Gardner, M.J. Richardson, C.A. Carlson, D. Hansell, A.V. Mishonov, *Deep-Sea Res. II* 50 (2003) 655.
- [23] D.H. Bauw, G.M. De Wilde, G.A. Rood, T.G. Aalbers, *Chemosphere* 22 (1991) 713.
- [24] M.B. Capangpangan, J.A. Noblet, I.H. Suffet, *J. Chromatogr. A* 753 (1996) 279.
- [25] S. Zorita, L. Mathiasson, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 85 (2005) 531.
- [26] D.A. Hinckley, T.F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 995.
- [27] W.A. House, Z. Ou, *Chemosphere* 24 (1992) 819.
- [28] A.L. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaigés, J.M. Bayona, *Chemosphere* 65 (2006) 224.
- [29] R.R. Sokal, F.J. Rohlf, *Biometry. The Principles and Practice of Statistics in Biological Research*, W.H. Freedman and Company, New York, 1995.
- [30] D.W. Schults, S.P. Ferraro, L.M. Smith, F.A. Roberts, C.K. Pindexter, *Wat. Res.* 26 (1992) 989.
- [31] S.-C. Lung, Y. Yanagisawa, T.E. Ford, J.D. Spengler, *Chemosphere* 41 (2000) 1857.
- [32] M.A. Schlantman, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 2184.
- [33] T. Groenewald, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1678.
- [34] M.A. Schlantman, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 961.
- [35] A. Turner, *Sci. Total Environ.* 314–316 (2003) 599.
- [36] M.M. Miller, S.P. Waslik, G.L. Huang, W.-Y. Shiu, D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 522.
- [37] P.M. Gschwend, R.P. Schwarzenbach, *Mar. Chem.* 39 (1992) 187.
- [38] C.T. Chion, R.L. Malcolm, T.I. Brinton, D.E. Kile, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 502.
- [39] B.J. Bergen, W.G. Nelson, R.J. Pruell, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 938.
- [40] M.E. Uhle, Y.-P. Chin, G.R. Aiken, M. McKnight, *Environ. Sci. Technol.* 333 (1999) 2715.
- [41] M.S. Driscoll, J.P. Hasset, C.L. Fish, S. Litten, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1432.
- [42] T.D. Gauthier, W.R. Seitz, C.L. Grant, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 243.
- [43] L.P. Burkhard, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4663.
- [44] D.W. Hawker, D.W. Connell, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 382.
- [45] Syracuse Research Corporation, WWW Page, <http://www.syrres.com/esc/>
- [46] D. Mackay, W.-Y. Shiu, K.-C. Ma, *Physical-Chemical Environmental Fate Handbook*, Chapman & Hall/CRCnetBASE, 2000.

### 2.2.7.1. Discussió addicional a l'article

Els resultats de l'article mostren com la filtració de l'aigua pot provocar un biaix important en la determinació dels COPs dissolts quan s'analitzen contaminants a baixes concentracions (nivells de ng/L) en aigües amb una salinitat elevada ( $\approx 30\text{--}35$  g/L) i uns continguts de carboni orgànic dissolt (DOC) propers als 10 mg/L. En aquestes condicions, força comunes als estuaris, l'adsorció dels congèneres de PCBs més pesants ( $> 8$  Cl) pot arribar a representar al voltant del 50 % de la concentració dissolta total. D'altra banda, aquesta retenció pot assolir un percentatge de pèrdua al voltant del 30 % quan s'analitzen substàncies hidrofòbiques ( $\log K_{ow} > 7$ ) en aigües de característiques similars a l'aigua marina (salinitat  $\approx 30$  g/L i DOC  $\approx 3$  mg/L). En el cas d'aigües semblants a l'aigua de riu (salinitat  $< 5$  g/L i DOC  $\approx 3\text{--}17$  mg/L), l'adsorció dels contaminants més hidrofòbics ( $\log K_{ow} > 7$ ) se situa en xifres properes o inferiors al 20%.

La matèria orgànica dels sistemes naturals i la seva interacció amb els contaminants orgànics és difícil de reproduir en els experiments de laboratori que empen una aigua sintètica amb una matèria orgànica d'origen comercial. Aquest fet pot provocar que les sorcions mesurades en els assajos siguin diferents a les que s'observen amb una aigua d'origen natural. A més, al medi ambient actuen molts altres factors que són també molt difícils de simular al laboratori (contingut i propietats de la matèria en suspensió, presència de col·loides, etc.). Així, tot i que la situació ideal és poder comprovar la magnitud i la importància de l'adsorció dels COPs directament en les mostres reals d'anàlisi, aquesta etapa prèvia no es realitza gairebé mai. En el nostre cas, els assajos de laboratori malauradament es van realitzar amb posterioritat a les campanyes de recollida de mostres, així que es desconeix amb exactitud quina és la importància concreta d'aquest biaix analític en l'aigua de l'Ebre. En qualsevol cas, l'experiment realitzat ha servit per indicar-nos que l'adsorció als filtres no s'ha de menysprear quan es determinen els PCBs més hidrofòbics, almenys en les mostres recollides a la falca salina (salinitat  $> 30$  g/L). De tota manera, a mesura que les concentracions dels anàlits augmenten, l'afectació relativa d'aquest artefacte analític es redueix.

L'adsorció de substàncies orgàniques durant l'etapa de filtració és un fenomen conegut des de la dècada dels setanta (Feely, 1975). Per evitar aquest problema, alguns estudis empen la centrifugació com a mètode de separació dels sòlids en suspensió (Bates *et al.*, 1983; Discroll *et al.*, 1991). Tanmateix, aquesta alternativa també comporta problemes ja pot produir una diferenciació de la matèria en suspensió en funció de la seva densitat de manera que les partícules de baixa densitat poden no quedar ben representades als centrifugats (Hermans *et al.*, 1992). D'aquesta manera, l'absència d'alternativa fiable, conjuntament amb una major facilitat d'operació, han fet que la filtració sigui el mètode emprat en la majoria de les metodologies analítiques que analitzen contaminants orgànics en l'aigua (Barceló i Hennion, 1997). Així, els resultats d'aquesta tesi són perfectament comparables als resultats obtinguts internacionalment en l'anàlisi de la contaminació orgànica d'altres sistemes aquàtics.



## **2.3. Resultats i discussió**

---





## 2.3.1. Contaminació per COPs a l'aigua de l'Ebre

### 2.3.1.1. Nivells generals i distribució entre fases (dissolt /particulat)

A la taula 2.5 es mostren les concentracions de COPs a la fase dissolta i particulada de l'aigua, així com les concentracions totals (dissolt + particulat, ng/L). Les concentracions particulades s'expressen en ng/L (en funció dels litres d'aigua filtrada) i en ng/g, en funció del contingut de sòlids en suspensió.

Taula 2.5. Interval (mínim-màxim) i mitjana (entre parèntesis) de les concentracions de COPs a l'aigua de l'Ebre. S'hi indiquen les concentracions de la fase particulada (n = 26), fase dissolta (n = 18) i els nivells totals (particulat+dissolt) (n = 18).

COMPOST	CONCENTRACIÓ (mínim – màxim(mitjana))			
	PARTICULAT (ng/g)	PARTICULAT (ng/L)	DISSOLT (ng/L)	TOTAL (D+P) (ng/L)
PCB-28	n.d. – 7 (3)	n.d. – 0,1 (0,02)	0,1 – 0,8 (0,3)	0,2 – 0,8 (0,3)
PCB-52	6 – 65 (37)	0,02 – 0,7 (0,2)	0,8 – 6,6 (2,0)	0,9 – 6,7 (2,2)
PCB-99+101	15 – 123 (54)	0,1 – 0,7 (0,4)	0,2 – 9,2 (2,6)	0,5 – 9,7 (2,9)
PCB-149+118	7 – 49 (29)	0,03 – 0,6 (0,2)	0,3 – 2,7 (0,9)	0,5 – 2,9 (1,1)
PCB-153	9 – 88 (22)	0,1 – 0,5 (0,2)	0,02 – 0,8 (0,3)	0,1 – 1,0 (0,5)
PCB-138	n.d. – 36 (20)	n.d. – 0,5 (0,2)	0,1 – 1,1 (0,3)	0,2 – 1,2 (0,5)
PCB-180	6 – 60 (19)	0,04 – 0,8 (0,2)	n.d. – 0,1 (0,05)	0,1 – 0,8 (0,2)
Total PCBs ICES	78 – 362 (178)	0,3 – 3,2 (1,3)	2,2 – 19,7 (6,4)	4 – 21 (8)
Total PCBs 32 cong.	117 – 643 (355)	0,5 – 5,9 (2,5)	3,6 – 31,5 (11,6)	7 – 34 (14)
HCB	n. d. – 36 (6)	n. d. – 0,7 (0,1)	0,1 – 1,5 (0,6)	0,3 – 1,5 (0,8)
$\gamma$ -HCH	n. d. – 9 (1)	n. d. – 0,05 (0,01)	0,2 – 5,6 (2,2)	0,2 – 5,6 (2,2)
<i>p,p'</i> -DDT	21 – 3675 (356)	0,1 – 62,3 (3,9)	0,2 – 1,2 (0,6)	0,6 – 62,9 (5,7)
<i>p,p'</i> -DDE	17 – 89 (35)	0,1 – 0,6 (0,3)	0,08 – 0,7 (0,3)	0,3 – 1,1 (0,6)
<i>p,p'</i> -DDD	7 – 326 (39)	0,03 – 5,5 (0,4)	0,1 – 0,7 (0,4)	0,2 – 6,0 (0,9)
<i>o,p'</i> -DDT <sup>1</sup>	n.d. – 877 (91)*	n.d. – 14,9 (1,7)*	n.d. – 0,6 (0,3)**	0,08 – 15,1 (1,7)**
DDTs <sup>2</sup>	62 – 4034 (430)	0,3 – 68,4 (4,6)	0,6 – 2,0 (1,3)	1,4 – 69,6 (7,1)

n.d.= no detectat; <sup>1</sup> El *o,p'*-DDT no es va analitzar a les mostres de novembre de 2002; <sup>2</sup> Suma de *p,p'*-DDT *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD; \* n = 23; \*\* n = 17.

Els PCBs i els DDTs són els compostos més abundants, seguits pel  $\gamma$ -HCH i l'HCB. Les concentracions són molt variables i per un mateix compost els nivells poden variar més d'un ordre de magnitud i, fins i tot, dos ordres en el cas del *p,p'*-DDT i *o,p'*-DDT (taula 2.5). Posteriorment, a les seccions 2.3.2 i 2.3.3, s'estudiaran algunes de les possibles causes d'aquesta variabilitat.

La comparació dels nivells de contaminació actuals (taula 2.5) amb els descrits als anys vuitanta i noranta, quan encara alguns d'aquests compostos s'empraven i produïen als països mediterranis (Breivik *et al.*, 2002; Breivik *et al.*, 2007), no mostra una disminució molt marcada. En el cas dels DDTs, els nivells actuals fins i tot són més elevats que els descrits als anys noranta (0,98 – 6,77 ng/L) (Cid Montañes *et al.*, 1990; Fernández *et al.*, 1999) i no s'observa la disminució de concentracions descrita als teixits d'alguns organismes (Ruiz *et al.*, 1992; Solé *et al.*, 1994). En el cas dels PCBs, la tendència temporal no és gens clara com a conseqüència de la gran variabilitat de les dades passades

(2,04 – 3,30 ng/L (Aroclor 1260; període 1982-1983) i 43,17 – 108,0 ng/L (suma de 13 congèneres; període 1995–1996)) (Cid Montañes *et al.*, 1990; Fernández *et al.*, 1999). En el cas de l'HCB sí que s'observa una lleugera disminució de les concentracions detectades quan encara existia producció a la fàbrica de Flix (4,05 – 8,50 ng/L, període 1982–1983) i els nivells determinats posteriorment (Grimalt *et al.*, 1998, aquest estudi (taula 2.5)). De tota manera, cal tenir present que la comparació de les concentracions de contaminants existents a l'aigua de riu és una tasca força complicada ja que és una matriu molt dinàmica i heterogènia que pot quedar molt influïda per factors de canvi molt diversos (ex. variables hídriques, patrons de contaminació temporals i geogràfics, abocaments puntuals, etc.).

La distribució dels COPs entre les dues fases de l'aigua (partícules en suspensió i la fase dissolta) depèn de la hidrofobicitat dels compostos ( $\log K_{ow}$ ). A mesura que augmenta la hidrofobicitat d'un compost, incrementa també la seva tendència a associar-se amb les partícules i amb la matèria orgànica present en elles (Chiou *et al.*, 1983; Schwarzenbach *et al.*, 2003). La repartició d'un contaminant entre aquestes dues fases es mesura amb el coeficient de distribució o partició ( $K_p = C_{particulat}/C_{dissolt}$  (L/kg), equació 2.2):

$$K_p \text{ (L/kg)} = \frac{C_{particulat} \text{ (ng/kg)}}{C_{dissolt} \text{ (ng/L)}} \quad (2.2)$$

A la figura 2.8 es representen les constants de distribució aparent dels COPs d'estudi en una de les mostres de l'octubre. S'observa clarament com els valors d'aquesta constant augmenten amb la hidrofobicitat dels compostos ( $\log K_{ow}$ ).

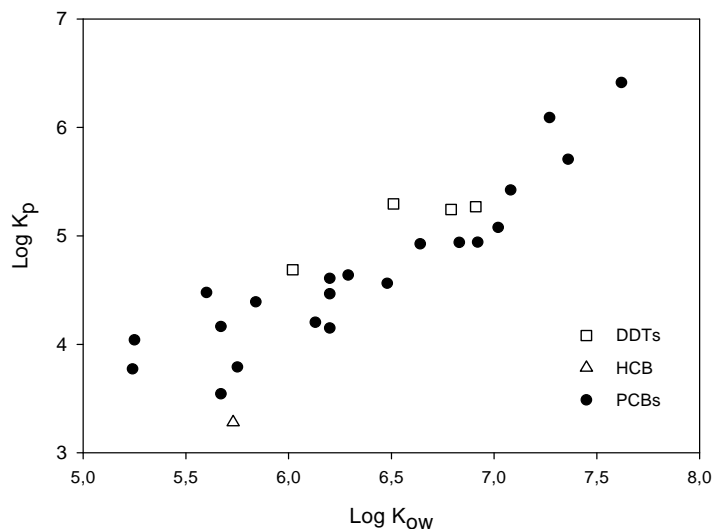


Figura 2.8. Logaritme de la constant de partició aparent dels COPs (equació 2.2) *versus* el logaritme de la constant octanol – aigua ( $K_{ow}$ ) en una mostra de l'octubre de 2003.

Tot i que les partícules en si mateixes presentin un enriquiment en COPs, la contribució de la fase particulada al contingut total de contaminants (dissolt + particulat) és evident que depèn de la quantitat de sòlids suspesos de l'aigua. Quan la quantitat de matèria en suspensió dels rius és baixa ( $MES < 20$  mg/L), gran part dels COPs es transporta a través de la fase dissolta (Horzempa i Di Toro, 1983; Chevreuil *et al.*, 1987; Chevreuil *et al.*, 1990). Així,

no és estrany que a l'Ebre, amb continguts de matèria en suspensió generalment inferiors als 15 mg/L, la fase dissolta tingui una influència molt important en la contaminació total de l'aigua (taula 2.5).

En el cas del  $\gamma$ -HCH, el compost més soluble de tots els COPs considerats, la importància de la fase dissolta és especialment elevada (> 95 % del lindà total) (taula 2.5). La relació ambiental entre els isòmers  $\alpha$ -HCH i  $\gamma$ -HCH ( $\alpha/\gamma$ ) s'empra per diagnosticar si els HCHs existents al medi ambient deriven de l'aplicació de la barreja d'HCH tècnic (8–15 % de  $\gamma$ -HCH) o de la formulació denominada lindà purificat (quasi  $\gamma$ -HCH pur). L'ús predominant de la mescla de l'HCH tècnic (relacions  $\alpha/\gamma$  de 4-6) provoca que les raons  $\alpha/\gamma$  determinades a les mostres ambientals siguin elevades (Ridal *et al.*, 1996). En canvi, l'ús del lindà purificat fa que aquesta raó sigui en general inferior a 1 (Dickhut *et al.*, 2005). A les mostres de l'Ebre també es va analitzar l'isòmer  $\alpha$ -HCH tot i que les concentracions determinades eren molt baixes, properes al límit de detecció o no detectades, i la relació  $\alpha/\gamma$  era en la majoria dels casos inferior a 0,2. Així, sembla que el  $\gamma$ -HCH detectat a l'Ebre deriva fonamentalment de l'ús de la formulació del lindà purificat, la barreja més emprada a l'Europa occidental i que encara actualment es troba autoritzada a Espanya per algunes aplicacions específiques (Fischer *et al.*, 1991; PNA, 2007).

En el cas dels DDTs, el transport associat a les partícules en suspensió té més importància i representa una mitjana del 55 % de la concentració total (30–98 %), bàsicament com a conseqüència de la importància del *p,p'*-DDT particulat (mitjana del 61 %). Amb l'objectiu d'esbrinar si les concentracions de DDTs deriven d'aplicacions recents o de fonts passades, es calcularen les raons entre el DDT i els seus productes de degradació (DDD i DDE) (taula 2.6).

Taula 2.6. Interval (mitjana, n = 18) de les raons DDE/DDTs i DDD/DDTs i contribució del compost *p,p'*-DDT al total de DDTs (percentatge).

	DISSOLT	PARTICULAT	TOTAL (D + P)
DDE/DDTs	0,1 – 0,3 (0,2)	0,01 – 0,3 (0,2)	0,01 – 0,3 (0,2)
DDD/DDTs	0,1 – 0,5 (0,3)	0,02 – 0,3 (0,1)	0,1 – 0,4 (0,2)
DDT/DDTs (%)	17 – 64 (57)	34 – 96 (70)	35 – 91 (65)

Les raons DDE/DDT i DDD/DDTs de les dues fases de l'aigua són molt més petites que la unitat la qual cosa indica que encara actualment hi han aportacions recents del plaguicida DDT al delta de l'Ebre (Tolosa *et al.*, 1995). Altres estudis que analitzaren els COPs als sediments del riu trobaren també resultats similars (ACA, 2005; Lacorte *et al.*, 2006). Tot i que encara es permeten algunes utilitzacions específiques del DDT (producció de dicofof), la prohibició general d'aquest compost a Espanya fa més d'una dècada que és vigent. Així, la destacada presència del DDT sobre dels seus metabòlits és indicativa de l'existència de fonts recents no controlades d'aquest plaguicida a la zona. Sembla que l'aportació incontrolada de DDT estigui sobretot associada als sòlids en suspensió ja que el predomini del DDT és especialment important a la fase particulada (taula 2.6) i els màxims de concentració de DDT a l'aigua estan bàsicament provocats pels increments de DDT particulat. Podria ser que el temps de permanència de les partícules a la columna d'aigua no fos suficient com perquè s'arribi a un equilibri entre el DDT dissolt i particulat, de manera que existís un transport preferent associat a les partícules (Lau *et al.*, 1989; Froese *et al.*, 1997).

En estudiar la partició dels COPs a l'aigua cal no oblidar els resultats obtinguts en l'anàlisi de la influència de l'etapa de la filtració sobre la determinació de les concentracions dissoltes (secció 2.2.7). Per un aigua similar a les mostres

recollides a l'Ebre (salinitat < 2‰ i contingut de DOC mitjà de 2–3 mg/l, *secció 2.3.2.1*, taula 2.8, pàg. 74), el biaix en la determinació de les concentracions dissoltes seria menyspreable per a la majoria de COPs estudiats. Tanmateix, en el cas dels compostos més hidrofòbics (PCBs amb log Kow >7) no es pot descartar que existeixi cert grau d'adsorció als filtres, tot i que cal esperar que no sigui superior al 20 %.

### 2.3.1.2. Toxicitat associada

Es va realitzar una revisió bibliogràfica i es recopilaren diversos valors guia que s'empren per valorar la toxicitat dels organismes aquàtics derivada de l'exposició als COPs de l'aigua (taula 2.7). Dins de les accions previstes per la Directiva marc de l'aigua de la Unió Europea (2000/60/EC), la Comissió ha adoptat una nova proposta de Directiva que estableix unes normes de qualitat ambiental (EQS)<sup>17</sup> per a diversos contaminants presents a les aigües superficials, entre els quals hi figuren els DDTs, l'HCB i els HCHs (European Commission, 2006). D'altra banda, l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (EPA) i el Consell per la Conservació i el Medi Ambient d'Austràlia i Nova Zelanda (ANZECC)<sup>18</sup> també han desenvolupat guies o valors líndar per a determinats contaminants a les aigües superficials (ANZECC, 2000; EPA, 2006).

Taula 2.7. Valors guia de qualitat ambiental dels COPs d'estudi a les aigües superficials continentals.

COMPOST	<i>Environmental Quality Standard (EQS)</i> (European Commission, 2006)		<i>Water Quality Criteria</i> (EPA, 2006)		<i>Water Quality Guidelines</i> (ANZECC, 2000)
	EQS-AA <sup>(1)</sup> (ng/L)	EQS-MAC <sup>(2)</sup> (ng/L)	CMC <sup>(3)</sup> (ng/L)	CCC <sup>(4)</sup> (ng/L)	Líndar 95 % <sup>(5)</sup> (ng/L)
HCB	10	50			
γ-HCH			950		200
HCHs	20*	40*			
p,p'-DDT	10	n.a.			10
DDTs	25**	n.a.	1100	1	
PCBs				14#	30†

<sup>(1)</sup> EQS-AA: *Environmental Quality Standard–Annual Average*. Norma de qualitat ambiental expressada com a valor mitjà anual. <sup>(2)</sup> EQS-MAC: *Environmental Quality Standard–Maximum Allowable Concentration*. Norma de qualitat ambiental expressada com a concentració màxima admissible. n.a. No aplicable. Quan la EQS-MAC està marcada com a no aplicable, el valor de EQS-AA protegeix també contra els pics puntuals de contaminació ja que els valors de EQS-AA són inferiors als derivats amb la toxicitat aguda. <sup>(3)</sup> CMC: *Criteria Maximum Concentration*, és una estimació de la concentració màxima a la que una comunitat aquàtica pot estar exposada puntualment sense que es deriven efectes adversos. <sup>(4)</sup> CCC: *Criterion Continuous Concentration*, és una estimació de la concentració màxima a la que una comunitat aquàtica pot estar exposada prolongadament sense que es deriven efectes adversos. <sup>(5)</sup> Líndar 95 %: Valor líndar per a la protecció del 95 % de les espècies de la comunitat aquàtica. \*Hexaclorociclohexà, barreja d'isòmers. \*\*Suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE i p,p'-DDD. #Aplicable a la quantitat total de PCBs (suma de tots els congèneres o equivalents en Aroclor). †Equivalents en Aroclor 1254.

Els valors recopilats (taula 2.7) són bastant variables ja que s'han desenvolupat amb diferents metodologies i, fins i tot, amb finalitats diferents. Per exemple, dels dos valors facilitats per l'EPA, un d'ells es refereix a la concentració que hi pot haver a l'aigua de manera continuada sense que s'observin efectes adversos sobre la comunitat aquàtica (CCC)<sup>19</sup> i reflecteix una toxicitat crònica, mentre que l'altre fa referència a la concentració màxima permissiblement en una exposició puntual (CMC)<sup>20</sup>. De manera similar, els criteris de qualitat desenvolupats per la Comissió Europea estableixen un valor guia referit a una concentració mitjana anual (EQS-AA)<sup>21</sup>, i una guia referida a la concentració màxima permesa

<sup>17</sup> *Environmental Quality Standards (EQS)*.

<sup>18</sup> *Australian and New Zealand Environment and Conservation Council*.

<sup>19</sup> *Criterion Continuous Concentration (CCC)*.

<sup>20</sup> *Criteria Maximum Concentration (CMC)*.

<sup>21</sup> *Environmental Quality Standard – Annual Average (EQS-AA)*.

de forma puntual (EQS-MAC)<sup>22</sup>. Finalment, les guies de qualitat desenvolupades per l'ANZECC fan referència a una concentració que estadísticament protegeix el 95 % de les espècies de l'ecosistema aquàtic dels efectes adversos derivats de l'exposició als contaminants.

Les concentracions d'HCB i  $\gamma$ -HCH de l'Ebre (taula 2.5) estan totes per sota de les guies recopilades, així que s'estima que probablement no són contaminants problemàtics en relació amb la seva toxicitat pels organismes aquàtics. En canvi, en el cas del PCBs i DDTs, s'observen algunes superacions dels criteris de qualitat (figura 2.9).

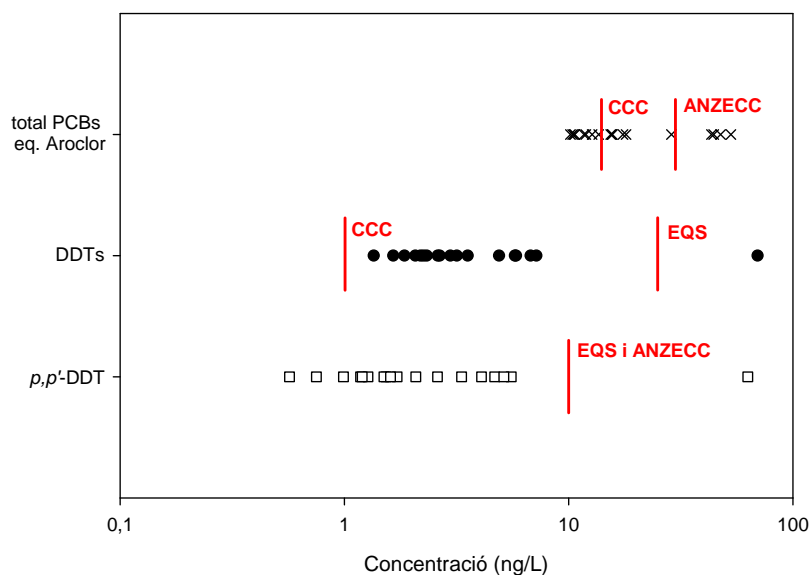


Figura 2.9. Comparació de les concentracions de COPs de l'Ebre amb les guies de qualitat desenvolupades per la Unió Europea, l'EPA i l'ANZECC.

Els criteris de qualitat pels PCBs fan referència al contingut total en equivalents d'Aroclor, així que les concentracions determinades com a suma dels 32 congèneres es van transformar en els corresponents equivalents d'Aroclor. Amb aquest objectiu es va recopilar informació bibliogràfica sobre la caracterització de les mescles tècniques d'Aroclor (Safe *et al.*, 1985; Schultz *et al.*, 1989; Larsen *et al.*, 1993; Frame *et al.*, 1996; Frame, 1997) i es calculà la mitjana del percentatge en pes de cada congènere individual a la mescla comercial d'Aroclor 1254 (la barreja més similar als perfils de PCBs trobats a les mostres d'aigua). Així, els 32 congèneres analitzats en aquest treball representen una mitjana del 64,9 % del total de congèneres existents a la barreja d'Aroclor 1254.

Un 56 % de les mostres analitzades tenen concentracions de PCBs per sobre del líndar de qualitat crònica establert per l'EPA i un 22 % es troba per sobre de la guia de qualitat determinada per l'ANZECC. En el cas dels DDTs, cal remarcar que la totalitat de les mostres analitzades excedeix el líndar de toxicitat crònica establert per l'EPA (1 ng/L). Pel que fa a les normes de qualitat proposades per la Directiva marc de la Unió Europea, el valor mitjà de les concentracions de *p,p'*-DDT (5,7 ng/L) se situa per sota del líndar (10 ng/L), però individualment una mostra es situa per sobre d'aquest valor, amb una concentració de més de 50 ng/L. Aquesta mateixa mostra també es troba per sobre del valor líndar establert a les guies desenvolupades per l'ANZECC. És molt difícil poder verificar el grau d'exactitud

<sup>22</sup> Environmental Quality Standard Allowable Concentration (EQS-MAC).

d'aquestes estimacions, sobretot en el cas concret dels PCBs pels quals la falta d'homogeneïtat en l'expressió de les concentracions (equivalents d'Aroclor *vs.* congèneres individuals) pot provocar un major error associat. En tot cas, aquesta comparació és útil per tal de emfatitzar com la contaminació per PCBs i DDTs a l'Ebre mereix un interès especial atès que no es pot descartar que en alguns casos se'n puguin derivar efectes negatius per a l'ecosistema aquàtic receptor. A més, aquestes guies no tenen en compte els possibles efectes adversos derivats de la bioacumulació d'aquests COPs als organismes, així com la biomagnificació a la xarxa tròfica, fenòmens que poden agreujar encara més les afectacions negatives que se'n derivin.

## 2.3.2. Dinàmica temporal

Les fonts de variabilitat de les concentracions de contaminants a un riu poden ser molt diverses, entre les quals cal destacar les relacionades amb la dinàmica del riu, així com les vinculades amb les possibles fonts de contaminació directes i/o difoses. En aquest apartat s'analitzarà la variabilitat de les concentracions des d'un punt de vista temporal i s'estudiarà la dinàmica de les concentracions de COPs en les diferents campanyes de mostreig. S'analitzarà si aquesta variabilitat es pot relacionar amb determinats factors de canvi de la dinàmica del riu (cabal hídic, temperatura, contingut de carboni orgànic i concentracions de partícules en suspensió) o, pel contrari, els COPs mostren una dinàmica temporal aleatòria. Per fer aquest estudi s'estudiaran separatament la fase dissolta i la fase particulada de l'aigua.

### 2.3.2.1. Fase dissolta

A la figura 2.10 es representa la concentració mitjana ( $\pm$  desviació estàndard) de les concentracions de COPs dissoltes determinades en cadascuna de les campanyes de mostreig.

#### Influència de les condicions hídriques

La figura 2.11 mostra el cabal mitjà diari enregistrat a l'estació d'aforament de Tortosa durant el període de mostreig. S'observa una gran fluctuació, incloent-hi períodes de grans crescudes (desembre del 2002, febrer, març i maig del 2003), així com una etapa amb cabals generalment baixos durant la temporada d'estiatge. Els dies en què es van recollir mostres queden marcats en vermell i indicats amb un asterisc. En general, les nou campanyes de mostreig són una bona representació de la variabilitat hídrica anual ja que inclouen mostres recollides durant una gran crescuda del riu (febrer del 2003, cabal mitjà diari = 1245 m<sup>3</sup>/s), així com als mesos de baix cabal (juny–setembre de 2003, cabal mitjà diari < 200 m<sup>3</sup>/s).

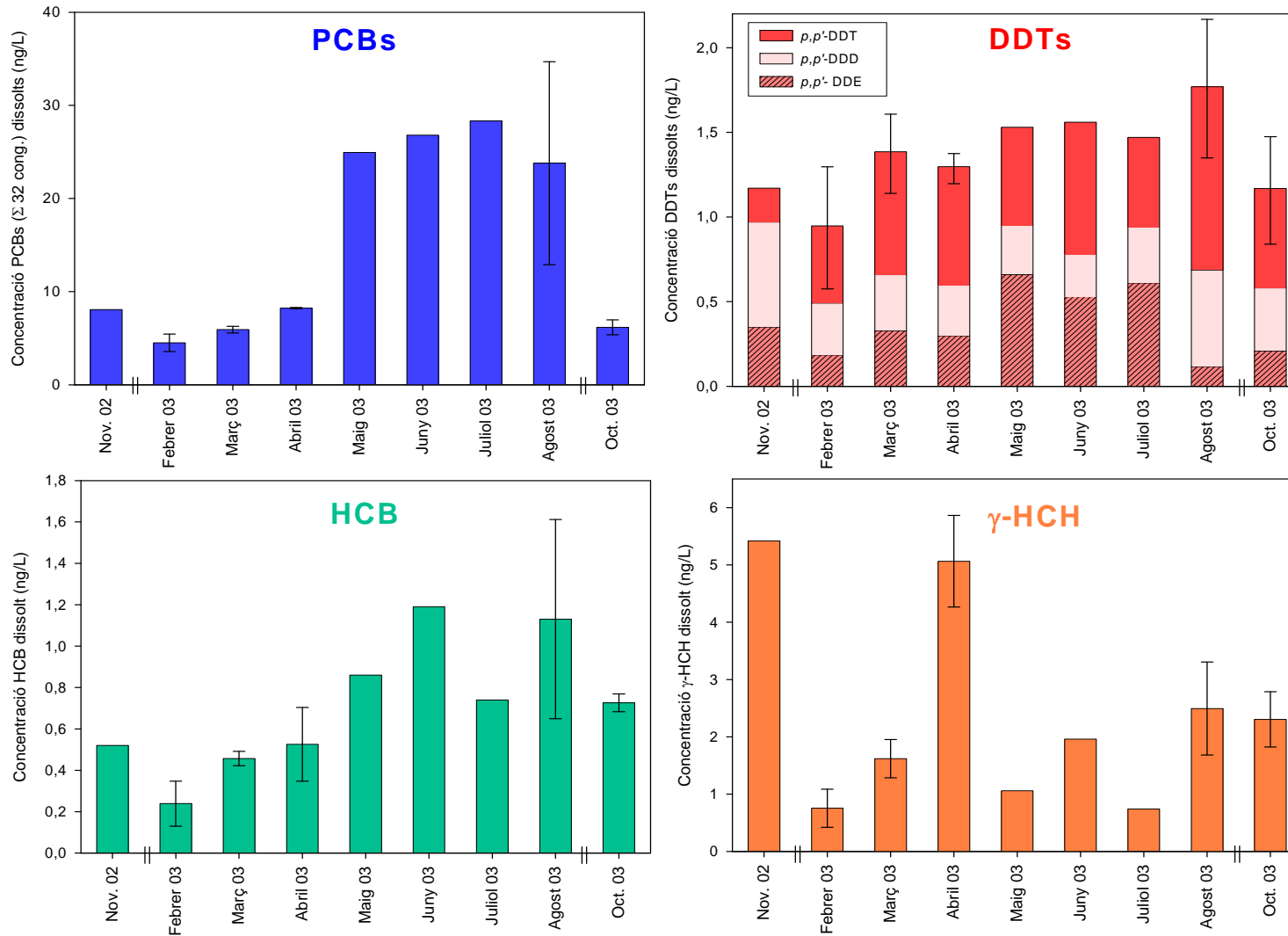


Figura 2.10. Evolució temporal de les concentracions de COPs dissoltes (mitjana ± desviació estàndard) a les diferents campanyes de mostreig. (nombre de mostres (n) = 1, excepte a la campanya de febrer i març amb n = 3, abril i agost amb n = 2 i octubre amb n = 4).



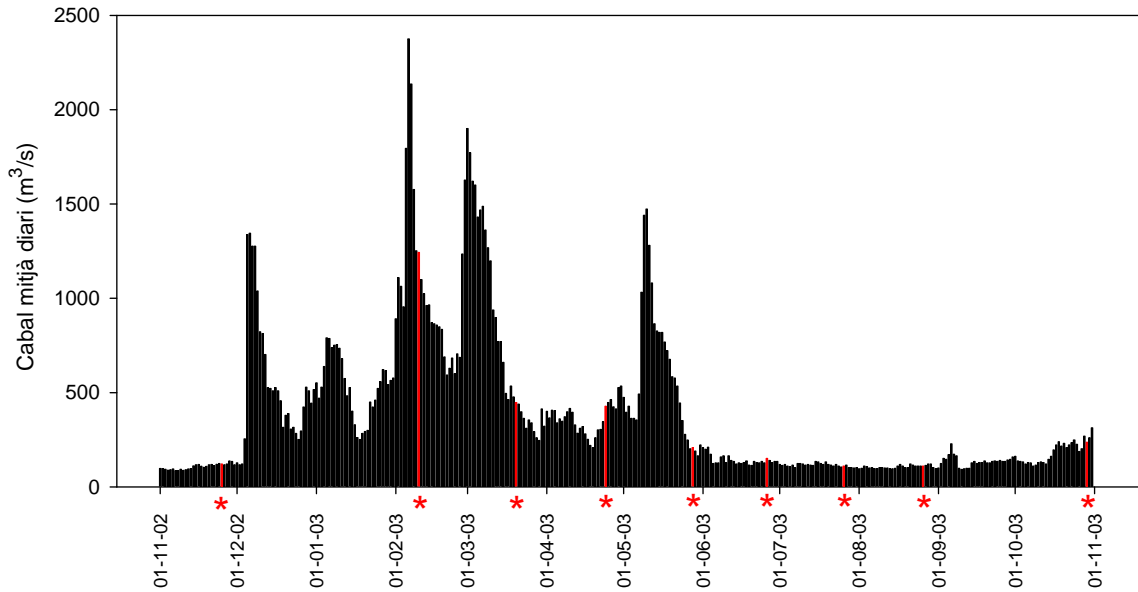


Figura 2.11. Cabal mitjà diari ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) enregistrat a l'estació d'aforament de Tortosa durant el període de mostreig (novembre de 2002 – octubre de 2003) (dades facilitades per la Confederació hidrogràfica de l'Ebre<sup>23</sup>). Els dies de recollida de mostres queden marcats en vermell i amb un asterisc.

Si s'observen les concentracions mostrades a la figura 2.10, s'evidencien alguns màxims dels COPs dissolts durant el període de cabals baixos (maig – agost), sobretot perceptibles en el cas dels PCBs. La concentració mitjana per aquest període augmenta més de tres cops ( $\sim 24 \text{ ng/L}$ ,  $\Sigma 32 \text{ cong.}$ ) en comparació a la concentració trobada a la resta de l'any ( $\sim 6 \text{ ng/L}$ ). D'altra banda, s'observen mínims de concentració al febrer de 2003 que coincideixen amb el cabal màxim. De fet, les concentracions de PCBs i HCB es correlacionen de forma negativa amb el cabal del riu (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) (figura 2.12, cas concret de l'HCB), mentre que en el cas dels DDTs i  $\gamma\text{-HCH}$ , no s'observa cap correlació estadísticament significativa.

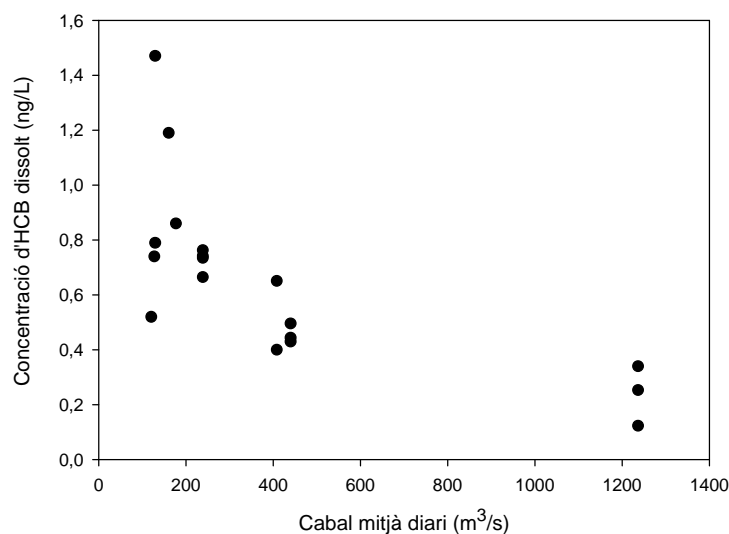


Figura 2.12. Concentració d'HCB dissolt ( $\text{ng/L}$ ) vs el cabal mitjà diari ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

<sup>23</sup> [www.chebro.es](http://www.chebro.es)

En altres rius també s'ha observat una correlació inversa entre les concentracions de PCBs dissolts i els valors de cabal diari (Brown *et al.*, 1985; Chevreuil *et al.*, 1987; Verbrugge *et al.*, 1995; Meharg *et al.*, 2003) i, fins i tot, en alguns casos s'observa una disminució logarítmica similar a la descrita a la figura 2.12 (Larsson *et al.*, 1990; Bremle i Larsson, 1997). Aquesta correlació pot reflectir que les fonts de PCBs i HCB dissolts al riu són relativament constants en el temps de manera que es produeix una dilució durant els episodis d'augment del cabal i, inversament, un efecte de concentració quan el cabal del riu és baix. Aquesta contaminació pot estar relacionada amb el nivell de contaminació de fons de la zona, incloent l'entrada dels COPs via el transport atmosfèric.

### Influència de la temperatura de l'aigua

La temperatura de l'aigua superficial presenta també una elevada fluctuació a causa de l'estacionalitat climàtica. S'observa un període de temperatures màximes a la l'estiu (juny – agost del 2003) amb valors superiors als 26 °C, mentre la temperatura de la resta de mesos se situa al voltant dels 15–18 °C, amb l'excepció dels mínims detectats a l'estació freda (7,5 i 12 °C per a les mostres de febrer i març de 2003, respectivament).

Les concentracions de COPs dissolts també es correlacionen amb la temperatura de l'aigua superficial (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) de manera que a temperatures més elevades s'observen concentracions majors. La figura 2.13 mostra una representació d'aquestes correlacions pels cas concret de l'HCB. Contràriament al que succeïa amb el cabal, en aquest cas la correlació entre les concentracions de DDTs i la temperatura també és significativa (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) però igualment no s'observa cap correlació pel cas del lindà.

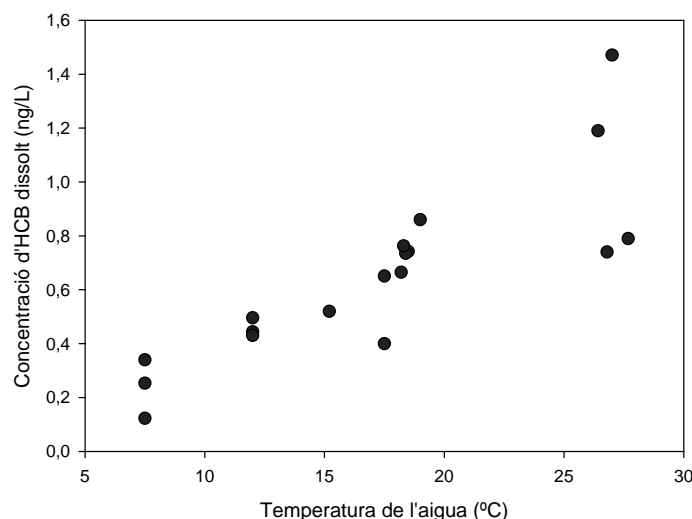


Figura 2.13. Concentració d'HCB dissolt (ng/L) vs la temperatura de l'aigua superficial (°C).

Altres estudis trobaren també correlacions positives entre la concentració de COPs dissolts i la temperatura de l'aigua de riu (Larsson *et al.*, 1990; Bremle i Larsson, 1997). Aquesta tendència pot ser el resultat d'un increment significatiu de la solubilitat dels COPs provocat per l'augment de temperatura de l'aigua (Shiu *et al.*, 1997; Schwarzenbach *et al.*, 2003).

Si s'estudia de forma conjunta la influència del cabal i la temperatura de l'aigua es pot observar com el període de temperatures altes coincideix amb l'època de cabals més baixos i, a la inversa, el mostreig en situació de cabal elevat (febrer 03) coincideix amb les temperatures més baixes (7,5 °C). De fet, aquestes dues variables es troben fortament correlacionades (test de Spearman,  $p < 0,01$ ), així que és impossible determinar quina de les dues exerceix una influència més important sobre la variabilitat dels COPs dissolts.

Cal esmentar el cas concret del  $\gamma$ -HCH dissolt (figura 2.10) el qual mostra un patró estacional bastant diferent a la resta de COPs. Es troben màxims a les mostres recollides al novembre de 2002 i a l'abril del 2003 i, tal i com s'ha esmentat prèviament, no s'observa cap correlació ni amb el cabal ni amb la temperatura de l'aigua. Atès que el líndia es continua emprant a la regió mediterrània per a algunes finalitats específiques (UNEP, 2002; PNA, 2007), és molt probable que la seva variabilitat temporal sigui el resultat d'aplicacions recents a la zona deltaica o, en general, a la resta de la conca hidrogràfica de l'Ebre (Huertas i Grimalt, 2008).

### Influència del carboni orgànic dissolt (DOC)

Un altre dels paràmetres que cal considerar és la interacció dels COPs amb les substàncies orgàniques en solució (carboni orgànic dissolt, DOC). A la taula 2.8 s'indiquen els valors de DOC disponibles (mitjana  $\pm$  desviació estàndard) per a cada campanya de mostreig. Les concentracions oscil·len entre 1,5 i 8,8 mg/L i no es detecta cap tendència estacional clara. A banda d'això, els resultats obtinguts en algunes campanyes són també molt variables (ex. maig i juny). Fins i tot, la determinació d'algunes mostres individuals (realitzada per triplicat) identificà també una elevada variabilitat analítica (RSD > 50%). No se sap amb certesa per què les dades de DOC són tan variables tot i que es creu que les determinacions probablement han quedat afectades per la gran heterogeneïtat existent a la matriu aquosa.

Taula 2.8. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard ( $n = 3$ ) de les concentracions de DOC (mg/L) a cadascuna de les campanyes de mostreig. (\* $n = 2$ ).

CAMPANYA	DOC (mg/L)
Novembre 02	2,2 $\pm$ 0,1
Febrer 03	2,1 $\pm$ 0,2
Març 03	2,7 $\pm$ 1,2
Abril 03*	1,8 $\pm$ 0,2
Maig 03*	3,0 $\pm$ 2,1
Juny 03	4,5 $\pm$ 3,7
Juliol 03	2,6 $\pm$ 0,1
Agost 03*	2,8 $\pm$ 0,2
Octubre 03	2,8 $\pm$ 0,4

No s'observa cap correlació significativa entre el contingut de DOC i les concentracions dels COPs dissoltes (test de Spearman,  $p > 0,05$ ). A causa de la forta associació dels compostos hidrofòbics amb la matèria orgànica, la presència de carboni orgànic dissolt a l'aigua teòricament incrementa la solubilitat aparent dels COPs (Chiou *et al.*, 1986; Evans, 1988; Gunnarsson i Rosenberg, 1996; Piérard *et al.*, 1996). En el nostre cas, les concentracions de DOC (< 10 mg/L) podrien no ser prou elevades com per induir un efecte suficientment perceptible (Chin *et al.*, 1997; Uhle *et al.*, 1999). Tanmateix, el grau d'interacció dels compostos orgànics amb la matèria orgànica dissolta no només depèn de les

concentracions de DOC, sinó que també varia amb la naturalesa i característiques d'aquesta matèria orgànica i amb determinades variables de l'aigua (ex. pH, força iònica, etc.) (Carter i Suffet, 1982). També cal tenir en compte que la gran variabilitat analítica que s'ha detectat pot haver emmascarat qualsevol tendència existent.

### 2.3.2.2. Fase particulada

A la figura 2.14 es mostren les concentracions de COPs al particulat a cada campanya de mostreig (mitjana  $\pm$  desviació estàndard). Les concentracions s'expressen per litre d'aigua filtrada (gràfiques de la dreta de la figura 2.14) i en funció del contingut de sòlids en suspensió (gràfiques situades a l'esquerra de la figura). Existeix una elevada fluctuació temporal i també una elevada variabilitat dins d'una mateixa campanya. No es mostra la gràfica corresponent al  $\gamma$ -HCH al particulat ja que les concentracions eren molt baixes o no detectades.

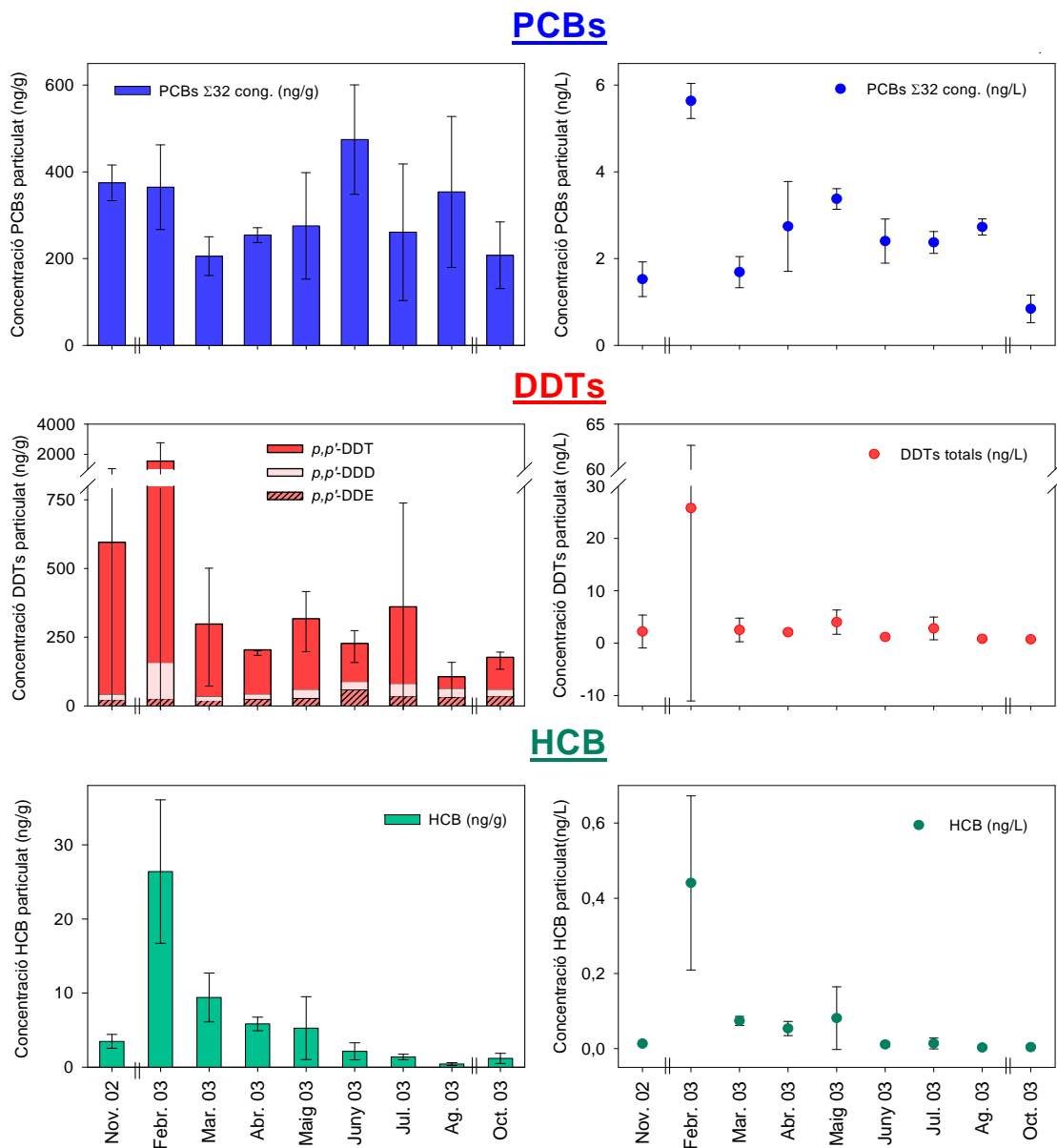


Figura 2.14. Concentracions de COPs (mitjana  $\pm$  desviació estàndard) a les partícules en suspensió de cada campanya de mostreig. (Nombre de mostres (n): novembre 02, febrer i març 03, n = 3; abril i maig, n = 2; juny, n = 5; juliol i agost, n = 2; octubre, n = 4).

### Influència de la matèria en suspensió (MES)

A la figura 2.15 es representa el contingut de MES de les mostres en funció del cabal mitjà diari. Aquestes dues variables es troben correlacionades de manera positiva (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) (Vericat i Batalla, 2006). La quantitat de partícules en suspensió és més elevada a l'època de cabals més alts (febrer – abril de 2003) i, en general, és més baixa quan els cabals són inferiors (juny – octubre 03). La capacitat erosiva i de transport del riu s'incrementa amb l'augment del cabal i creix així el contingut de sòlids en suspensió arrossegats. A més, sovint els màxims de cabal es corresponen amb els episodis plujosos que provoquen també un augment de les aigües d'escolament que transporten alts continguts de sediment en suspensió.

D'altra banda, a la figura 2.15 s'observen també algunes mostres que tenen un elevat contingut de MES però van ser recollides a l'època de cabals baixos (dues mostres del maig de 2003, una mostra del juliol i una altra de l'agost). Els dies previs a la campanya del maig el cabal va arribar fins als 1475 m<sup>3</sup>/s (figura 2.11, *secció 2.3.2.1*, pàg. 72) així que és probable que encara existís un major transport de sediments tot i que el dia concret del mostreig el cabal no era molt elevat (cabal mitjà diari de 176 m<sup>3</sup>/s). Les altres dues mostres recollides al juliol i agost possiblement reflecteixen alguna situació puntual. Si no es consideren aquestes quatre mostres que se surten de la tendència general, la relació lineal entre la MES i el cabal mitjà diari és molt bona i explica més d'un 80 % de la variabilitat total.

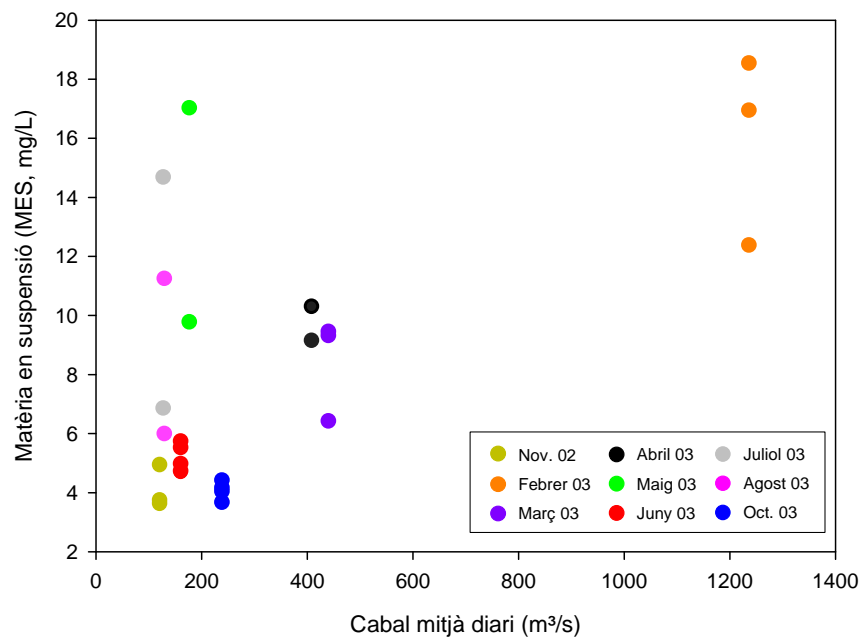


Figura 2.15. Concentracions de la matèria en suspensió de l'aigua (mg/L) en funció del cabal mitjà diari (m<sup>3</sup>/s).

A la representació de les concentracions de COPs al particulat (concentració en ng/L, figura 2.14) s'observen màxims importants a les mostres recollides al febrer de 2003 durant la creixuda del cabal i l'augment de les partícules en suspensió. De fet, les concentracions de COPs a les partícules (ng/L) i els valors de MES es correlacionen de forma significativa (test de Spearman,  $p < 0,01$ ). L'augment de la quantitat de sòlids suspesos arrossegats pel riu comporta també un augment dels contaminants hidrofòbics que es transporten en associació a aquestes partícules. A més, atès que les concentracions de MES depenen del cabal del riu (figura 2.15), les concentracions dels COPs a les partícules

es troben també correlacionades amb el cabal del riu (test de Spearman,  $p < 0,05$ ). Inversament al que succeïa a la fase dissolta, a cabals més elevats es detecten nivells de contaminació majors.

Quan les concentracions de COPs de les partícules s'expressen en funció del contingut de MES de l'aigua (concentracions en ng/g, figura 2.14), es continuen observant màxims a l'època de gran crescuda del riu (HCB i DDTs al febrer). Sembla que les grans descàrregues d'aigua de l'Ebre no només fan augmentar la quantitat de sòlids en suspensió i els contaminants hidrofòbics associats, sinó que també provoquen el transport de partícules enriquides en aquests COPs. Aquesta relació és molt clara pel cas de l'HCB (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) (figura 2.16). És molt possible que les crescudes del riu provoquessin la mobilització d'una part del sediment contaminat amb compostos clorats (PCBs, DDTs i HCB entre d'ells) (Swindlehurst *et al.*, 1995; ACA, 2005) que es troba retinut a l'embassament de Flix. De fet, un treball recent descriu que es produeixen mobilitzacions del sediment emmagatzemat a Flix quan el cabal del riu és superior als 900 m<sup>3</sup>/s (Lourencetti *et al.*, 2008). Així, els cabals superiors als 1.000 m<sup>3</sup>/s detectats al febrer del 2003 (màxim de 2.420 m<sup>3</sup>/s) haurien permès la mobilització del sediment contaminat i que aquest arribés a la zona deltaica i produís els màxims observats a la figura 2.14.

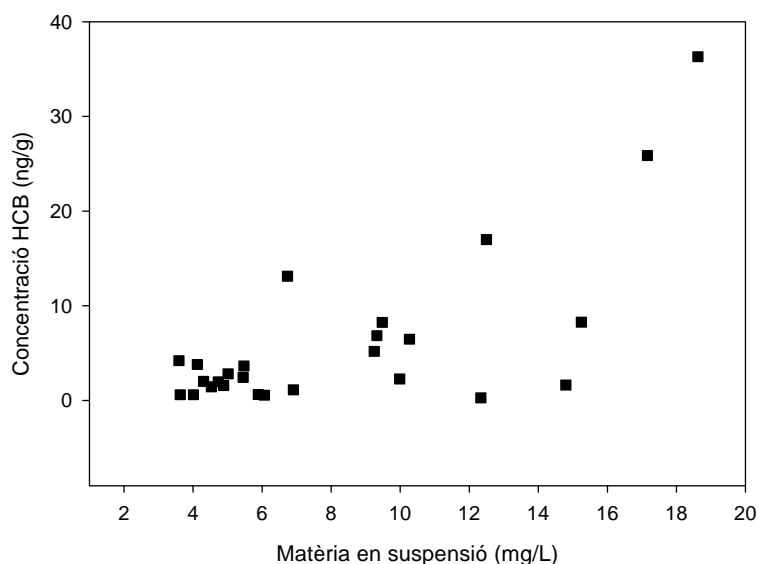


Figura 2.16. Representació de les concentracions d'HCB a les partícules en suspensió en funció dels continguts de MES.

Respecte a la contaminació per DDTs al particulat, és important remarcar que els màxims estan provocats fonamentalment pels pics del compost originari, el *p,p'*-DDT (figura 2.14). A les mostres amb concentracions elevades (DDTs > 2 ng/L, n = 9), el *p,p'*-DDT representa una mitjana del 84 % del total mentre aquest percentatge es redueix fins al 61 % a la resta de mostres (< 2 ng/L, n = 15). Alguns d'aquests màxims es troben associats a moments d'augment del cabal i elevades concentracions de MES (febrer – maig 2003) però es detecten també pics de concentració en mostres amb baixos continguts de sòlids suspesos (ex. màxims del novembre 02 i juliol 03, figura 2.14). Aquest fet suggereix que, a part de la possible mobilització de material contaminat provocat per les crescudes del riu, hi ha altres fonts o factors que afecten a les concentracions DDTs a l'aigua de l'Ebre. Alguns autors han assenyalat que l'agricultura pot ser una de les causes de la contaminació actual per DDT a la part baixa de l'Ebre (ACA, 2005; Navarro *et al.*, 2006).

La producció del plaguicida dicofol per l'empresa Montecinca, S.A. (conca de l'Ebre a l'alçada de Montsó (Osca)), també ha estat esmentada com una de les fonts possibles de DDT al riu Ebre (Lacorte *et al.*, 2006). El plaguicida dicofol conté el DDT com a impuresa amb un contingut màxim que es troba legislativament fixat en un 0,1 % (Directiva europea 79/117/EEC) (Rasenberg i van de Plassche, 2003). Atès que la zona propera a l'empresa productora de dicofol es troba notablement impactada pel DDT (C.H.E., 2004; de la Cal *et al.*, 2008), no es pot descartar que els residus d'aquest plaguicida puguin ser arrossegats pel riu fins arribar a la part baixa de l'Ebre. Tot i això, cal considerar que aquesta empresa productora es troba a més de 200 km de la zona deltaica i entre mig es troben els embassaments que retindrien gran part del material en suspensió que pogués mobilitzar-se. De totes maneres, aquest material podria ser de nou arrossegat cap a la part baixa del riu en els moments de crescuda del riu.

El DDT també pot ser introduït al delta com a conseqüència de la utilització directa del mateix plaguicida dicofol. A Espanya, l'ús del dicofol està permès i es calcula que al 2000 es van aplicar al voltant d'unes 100 – 150 tones a l'àrea mediterrània espanyola amb l'objectiu de controlar plagues que afecten el cultiu de cítrics i d'altres fruites (Rasenberg i van de Plassche, 2003).

Les barreges comercials de dicofol presenten quantitats de *o,p'*-DDT equivalents o superiors als continguts de l'isòmer *p,p'*-DDT ( $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT >1) (Qiu *et al.*, 2005). Contràriament, les mescles tècniques de DDT contenen aproximadament un 15 – 20 % de l'isòmer *o,p'*-DDT i la raó  $o,p'$ -/ $p,p'$ - acostuma a ser inferior a 0,3 (WHO, 1989; Venkatesan *et al.*, 1996). Així, quan les mostres ambientals presenten valors elevats per la raó  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT (~ 0,4 – 16) és una indicació que el DDT s'introdueix al medi ambient com a resultat de l'ús o l'existència del dicofol (Pham *et al.*, 1996; Qiu *et al.*, 2004; Wan *et al.*, 2005). Aquesta associació es realitza sota la premissa que l'isòmer *o,p'*-DDT acostuma a ser metabolitzat al medi ambient amb més rapidesa que el *p,p'*- (MacGregor, 1976; Martijn *et al.*, 1993) i que la degradació ambiental de les mescles tècniques de DDT és improbable que produeixi relacions  $o,p'$ -/ $p,p'$ - superiors a les de la mateixa mescla (Qiu *et al.*, 2005). Les concentracions de *o,p'*-DDT a les mostres de l'Ebre són puntualment elevades (taula 2.5, apartat 2.3.1.1, pàg. 65) i les relacions entre isòmers  $o,p'$ -/ $p,p'$ - es troben entre 0,01 i 1,2 amb un 17 % de les mostres amb una raó superior a 0,3. Així, com a mínim part de la contaminació per DDT al delta de l'Ebre pot ser el resultat de la seva introducció indirecta a través de l'entrada del dicofol (Li *et al.*, 2006). De tota manera, sembla difícil poder esbrinar si el DDT s'introdueix com a resultat de la producció de dicofol a Montsó o com a conseqüència de l'aplicació agrícola d'aquest plaguicida.

Respecte als PCBs, les seves concentracions també mostren màxims durant l'avinguda del febrer de 2003. Tot i això, aquests màxims no són tan marcats com els detectats pels DDTs i l'HCB (figura 2.14, concentració en ng/g). Les dades de la figura 2.14 es refereixen a la suma del total de PCBs i s'inclouen congèneres amb un ampli interval de propietats fisicoquímiques. Per estudiar més concretament el comportament dels congèneres individuals, a la figura 2.17 s'ha representat el percentatge mitjà ( $\pm$  desviació estàndard) de la contribució dels congèneres de PCBs (classificats segons el seu grau de cloració) a la concentració total de PCBs en cada campanya.

Els congèneres pentaclorats predominen amb claredat a les mostres recollides durant les campanyes amb cabal baix (novembre 02, juny – octubre 03). En canvi, en condicions de cabal més elevat, sobretot en la crescuda del febrer, augmenta la importància relativa dels congèneres més pesants (6, 7 i 8 àtoms de clor). Les entrades de PCBs al riu *via* el transport atmosfèric difós (intercanvi aire – aigua i deposició seca i humida) podrien tenir una major importància

en els moments de cabal baix i afectar amb més importància als PCBs més lleugers (Ferreira *et al.*, 2003). En canvi, en els moments d'alta descàrrega hídrica i sedimentària predominen aquells congèneres de PCBs més pesants que es mobilitzen preferentment a partir del transport del sediment en suspensió (Meharg *et al.*, 2003).

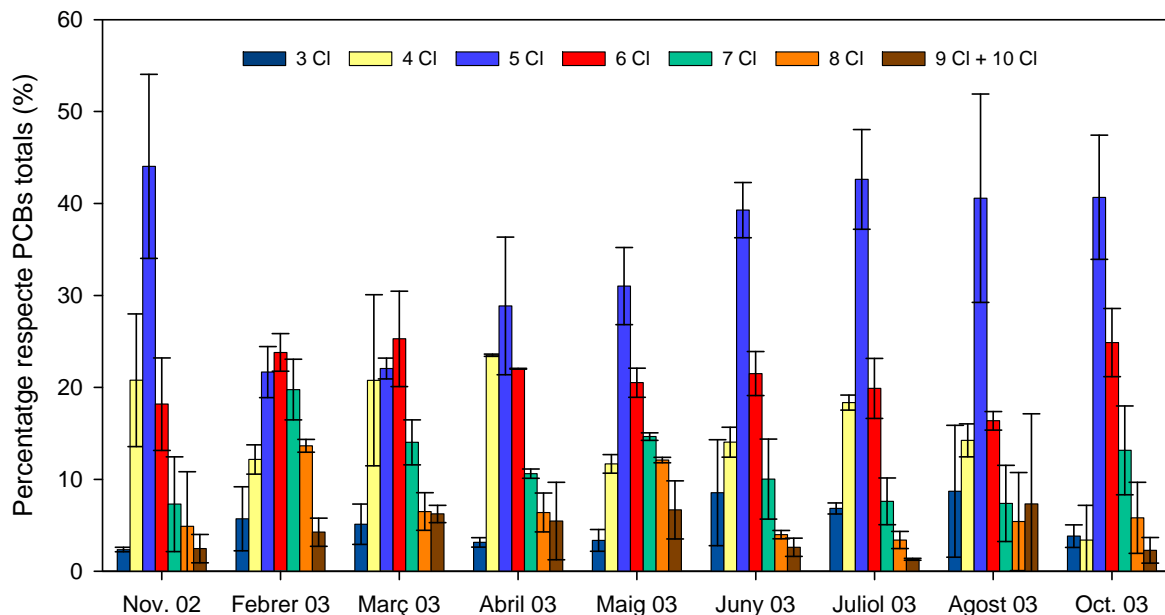


Figura 2.17. Contribució (percentatge mitjà  $\pm$  desviació estàndard) dels congèneres a les concentracions totals de PCBs en cada campanya. Els congèneres queden classificats segons el seu grau de cloració (la nomenclatura X Cl fa referència al nombre de clors (X) existents a l'anell bifenílic).

### Influència del carboni orgànic particulat

Determinades característiques dels sòlids en suspensió (mida, contingut de carboni orgànic, grau d'aromaticitat,...) condicionen la seva capacitat d'interacció amb els COPs (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Es va determinar el contingut del carboni orgànic i nitrogen total (% en pes) de la matèria en suspensió de l'Ebre. Els resultats es troben a la figura 2.18.

Els valors que s'observen a la figura són molt variables, fins i tot entre dins d'una la mateixa campanya. Tot i això, en el cas del carboni orgànic (POC), les mostres recollides al febrer són les que presenten els percentatges més baixos (figura 2.18). De fet, les mostres recollides al període de major descàrrega sòlida i hídrica (febrer – maig) tenen un percentatge de carboni orgànic menor ( $3,3 \pm 1,6$  %) que les mostres recollides en condicions de cabals més baixos (nov. 02, juny – oct. 03:  $6,4 \pm 2,1$  %) (test de Mann-Whitney,  $p < 0,01$ ). En el cas del nitrogen particulat (NP) no s'observa cap tendència significativa probablement a causa a la gran variabilitat de les dades dins d'una mateixa campanya (febrer – maig:  $0,9 \pm 1,0$  %; nov. 02, juny – oct. 03:  $1,7 \pm 1,1$  %).



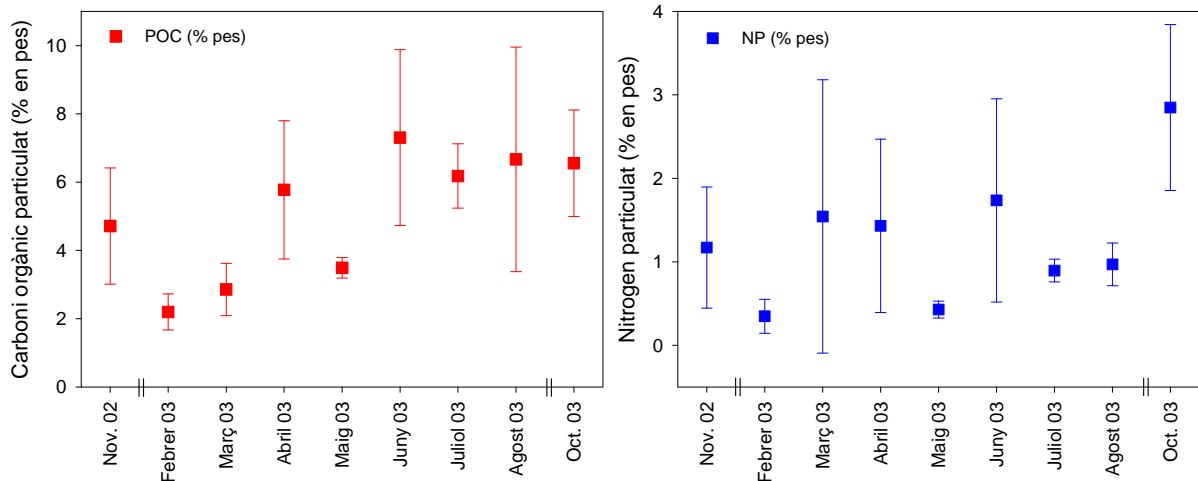


Figura 2.18. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard del contingut de carboni orgànic (POC, % pes) i nitrogen particulat (NP, % pes) dels sòlids en suspensió de les diferents campanyes de mostreig. (Nombre de mostres (n): novembre 02, febrer i març 03, n = 3; abril i maig, n = 2; juny, n = 5; juliol i agost, n = 2; octubre, n = 4).

La matèria orgànica als estuaris deriva de la producció autòctona (fitoplàncton i vegetació aquàtica) o també de fonts al·lòctones (material terrestre, detritus orgànics, aportacions d'aigües residuals, etc.) (Knox, 2000). Quan el cabal del riu és elevat, aquest té la capacitat d'arrossegar grans quantitats de MES i de mobilitzar i transportar les restes del material al·lòcton d'origen terrestre (caracteritzat pels baixos continguts de carboni orgànic) (Chevreuil *et al.*, 1990; Cauwet, 1991). De fet, la fracció de carboni orgànic particulat (POC, %) es correlaciona de forma negativa amb la quantitat de sòlids suspesos transportats pel riu Ebre (test de Spearman,  $p < 0,01$ ).

La disminució del contingut de carboni orgànic de les partícules en suspensió en general provoca una disminució del seu contingut en COPs ja que aquestes partícules tenen menor capacitat de sorció dels compostos hidrofòbics (Teil *et al.*, 1998; Ko i Baker, 2004). En canvi, en les mostres aquí analitzades passa justament el contrari; quan les partícules tenen baixos continguts de carboni orgànic presenten un major enriquiment en COPs (figura 2.19, cas de l'HCB, test de Spearman,  $p < 0,01$ ).

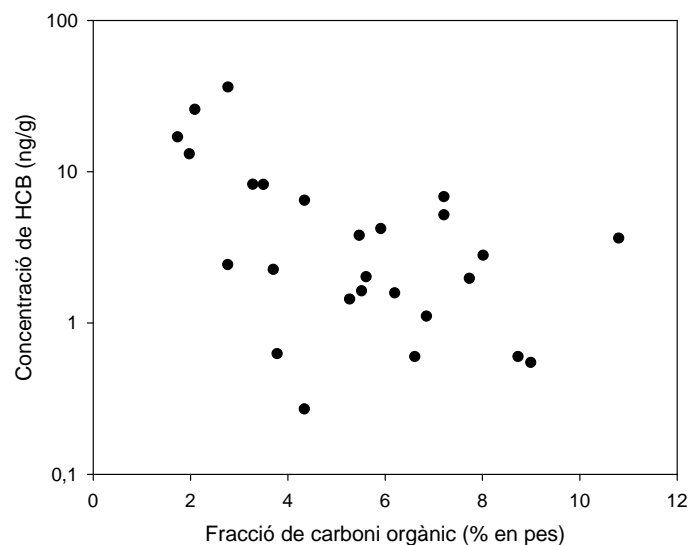


Figura 2.19. Relació entre la concentració d'HCB (ng/g) i el contingut de carboni orgànic (% pes) de les partícules en suspensió.

Sembla que l'augment del cabal de l'Ebre provoca un important arrossegament de partícules en suspensió d'origen terrestre amb baixos continguts de carboni orgànic però elevats continguts de COPs. Tot i que aquest material enriquit pot provenir de diversos indrets de la conca hidrogràfica, és inevitable pensar en possibles mobilitzacions dels sediments contaminats dipositats a l'embassament de Flix (Lourencetti *et al.*, 2008).

D'altra banda, els resultats de les determinacions de la raó C/N a les partícules en suspensió es mostren a la figura 2.20. La relació atòmica C/N dona informació sobre l'origen de la matèria orgànica als ecosistemes aquàtics ja que algunes fonts característiques presenten valors diferenciats. Els teixits de les plantes superiors mostren valors entre 20 i 500, la matèria orgànica dels sòls terrestres al voltant de 10–12 i els organismes planctònics ( $C/N \approx 5-7$ ) i les comunitats bacterianes ( $C/N \approx 4$ ) tenen raons més baixes (Hedges *et al.*, 1986; Hedges *et al.*, 1997). Així, quan als ecosistemes aquàtics es detecten valors elevats ( $C/N > 7$ ) són una indicació de la influència del material d'origen terrestre, mentre que les relacions més baixes reflecteixen una major importància de la producció planctònica (Ko i Baker, 2004).

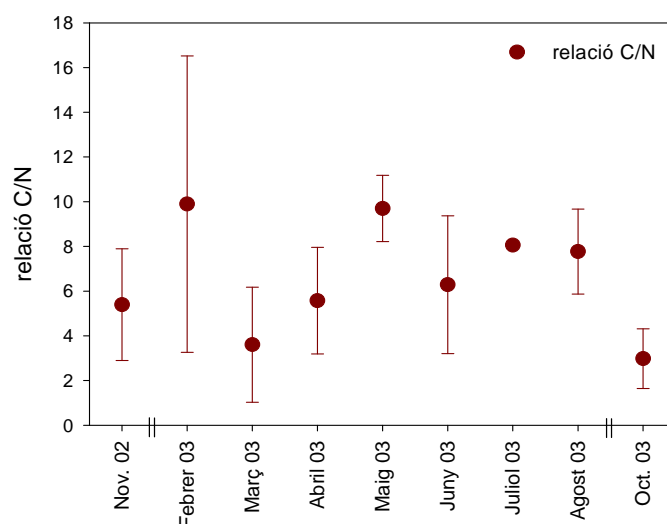


Figura 2.20. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard de la relació atòmica C/N a les partícules en suspensió de les diferents campanyes de mostreig.

Els valors més elevats de la relació C/N corresponent a les mostres recollides al febrer i maig (mitjana total de  $9,8 \pm 4,7$ , figura 2.20) i indiquen de nou la importància del material d'origen terrestre en els moments de gran descàrrega sedimentària. De tota manera, la gran variabilitat de les dades, fins i tot dins d'una mateixa campanya, limita enormement la discussió d'aquests resultats. De fet, la interpretació de la relació C/N pot arribar a ser una tasca força complexa ja els processos que fan variar aquest coeficient són molt diversos i no necessàriament es reproduïxen als diferents punts de mostreig. Per exemple, la vegetació aquàtica que creix en algunes zones de l'estuari ( $C/N > 8$ ) pot fer augmentar aquesta relació (Atkinson i Smith, 1983; Duarte, 1992; Wang *et al.*, 2003). D'altra banda, la raó C/N també varia en funció de l'estat de degradació de la matèria orgànica. En general, la relació C/N de la matèria orgànica degradada disminueix com a resultat de la incorporació del nitrogen per la biomassa bacteriana (Hedges *et al.*, 1997). Contràriament, la degradació del plàncton, més ric en nitrogen, justament provoca una tendència inversa i produeix un augment de la raó C/N per una pèrdua preferent del nitrogen davant del carboni (Gordon i Cranford, 1985; Thornton i McManus, 1994).

D'altra banda, és necessari comentar els resultats sorprenentment baixos trobats en algunes de les mostres ( $C/N < 3$ , figura 2.20), per sota dels valors que normalment s'atribueixen als organismes vius (Müller, 1977). Com que l'anàlisi del nitrogen particulat no és capaç de considerar únicament les formes orgàniques (Liu *et al.*, 2007), aquestes raons tan baixes probablement indiquen la contribució del nitrogen inorgànic al contingut total (Ruttenberg i Goñi, 1997; Goñi *et al.*, 2005). Molt possiblement aquest nitrogen inorgànic s'introdueixi al riu amb les descàrregues d'aigües residuals i de fertilitzants nitrogenats emprats per l'agricultura (Sierra *et al.*, 2002).

### 2.3.3. Dinàmica geogràfica

Les concentracions de COPs no només varien temporalment sinó que també s'observa una gran variabilitat de valors entre les mostres recollides en una mateixa campanya. En aquest apartat estudiarà si s'observa cap tendència geogràfica reproduïble. A la figura 2.21 es representen les concentracions de COPs totals (fase dissolta + particulada) a diversos punts mostrejats en cinc campanyes diferents. S'abasta tota la zona deltaica, des de la localitat d'Amposta fins a la desembocadura del riu.

La disminució de la concentració d'un contaminant en direcció a la desembocadura d'un riu indica que les fonts predominants de contaminació se situen aigües amunt de l'estuari (Verbrugge *et al.*, 1995). En el cas de l'Ebre, els nivells d'HCB i PCBs en algunes de les campanyes disminueixen en direcció a la desembocadura (figura 2.21). Així, és molt probable que part d'aquesta contaminació provingui de fonts situades aigües amunt de l'estuari. Tot i això, aquesta tendència no és en cap cas molt marcada i no es pot descartar que sigui el resultat de les particularitats concretes dels punts de mostreig i/o la variabilitat i heterogeneïtat de la matriu aquosa. En el cas de l'HCB al febrer, les seves concentracions clarament augmenten en direcció a la desembocadura com a conseqüència d'una major importància de l'HCB particulat i al fort increment de la MES en direcció al mar.

Respecte als DDTs, s'han representat només les concentracions de *p,p*-DDT atès que és el compost predominant. Tot i que els nivells tenen una lleugera tendència a disminuir en direcció al mar, també s'observen importants màxims dins de la zona deltaica (punt 8, figura 2.21). Aquest fet indica que no es pot descartar que es produeixin entrades addicionals de *p,p*-DDT dins de l'estuari, probablement associades a l'activitat agrícola (ex. aportacions directes o indirectes a partir del dicofol). L'estudi de la contaminació dels sediments de l'Ebre trobà també un augment de les concentracions de DDT a la zona deltaica (ACA, 2005; Lacorte *et al.*, 2006) i l'estudi dels sòls de camps de cultiu de la ribera detectà també concentracions elevades als arrossars del delta (Bosch Suades *et al.*, 2008).

Les variacions geogràfiques del lindà no sembla que segueixin cap patró reproduïble. Així, la concentració pot disminuir en direcció al mar (març, agost 2003, figura 2.21), augmentar (abril) o trobar màxims dins l'àrea deltaica (febrer i octubre). Pot ser que existeixin aportacions de lindà aigües amunt del delta però també és molt probable que es produeixin aplicacions dins de la zona de l'estuari (Huertas i Grimalt, 2008).

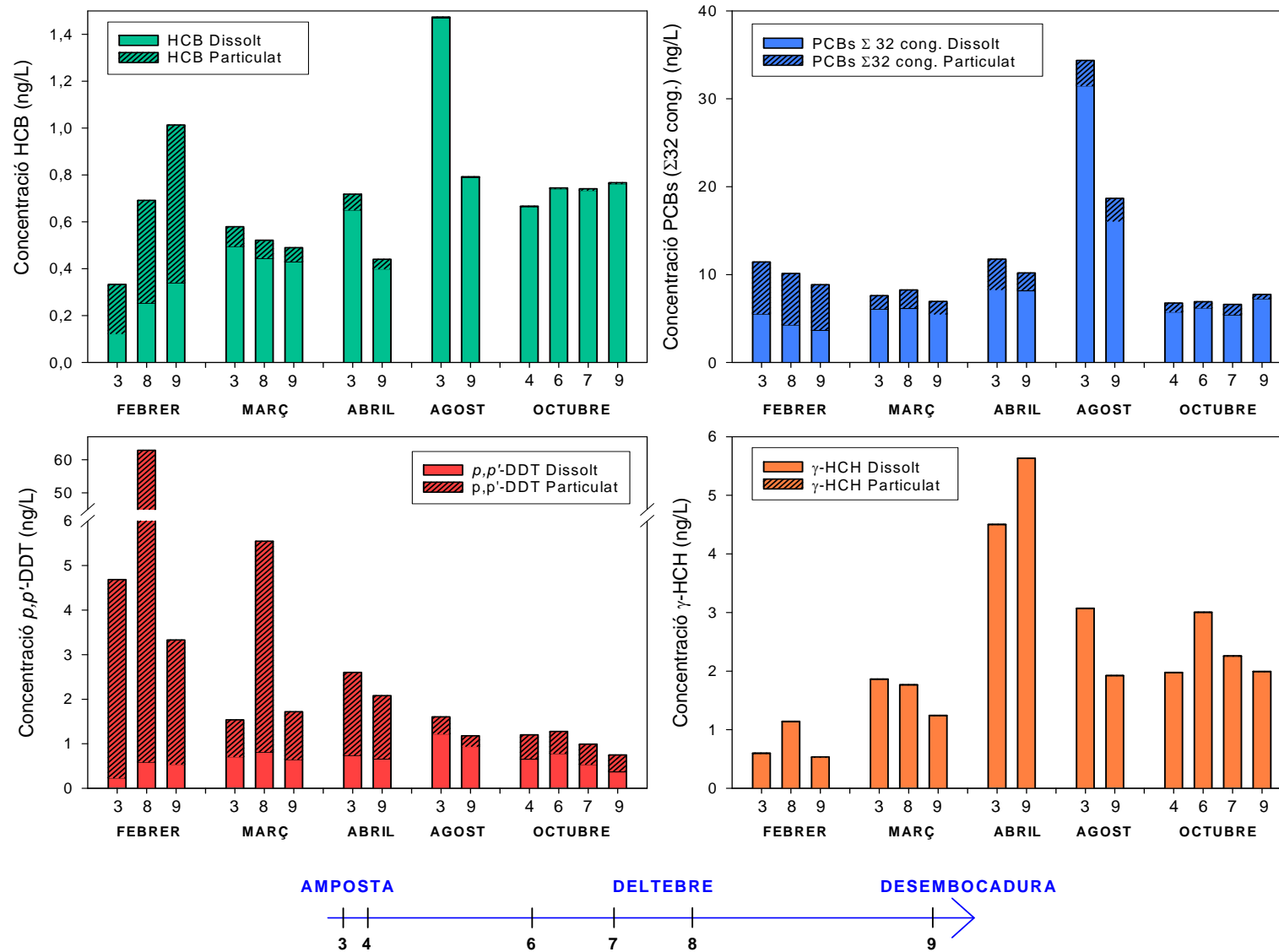


Figura 2.21. Distribució de la concentració de COPs (dissolt + particulat, ng/L) a diferents punts mostrejats al febrer, març, abril, agost i octubre de 2003. La línia sota dels gràfics localitza, de manera aproximada, els punts de mostreig dins de la zona deltaica, des d'Amposta fins a la desembocadura del riu.

### 2.3.4. Fluxos de descàrrega de COPs a la Mediterrània

Les pressions agrícoles, urbanes i industrials poden provocar l'emissió i abocament de múltiples contaminants al riu i, finalment, la seva descàrrega al mar. Tot i això, la recerca destinada a l'estudi dels fluxos de contaminants dels rius mediterranis al mar no ha estat molt abundant. El programa MED POL<sup>24</sup>, durant la seva primera fase (1975–1980), va abordar aquest estudi tot i que el projecte va trobar moltes limitacions com a conseqüència del reduït nombre de contaminants que s'analitzaven amb regularitat. Així, només es va poder fer una valoració comparativa de les magnituds i es va posar de manifest la importància de les descàrregues dels rius de la zona nord-occidental de la Mediterrània (un terç de la descàrrega total) (UNEP/MAP, 2004a). Els dos rius que més contribueixen a aquestes descàrregues, el Roine i l'Ebre, tampoc han estat gaire estudiats. Centrant-nos en els COPs, únicament es disposa dels càlculs realitzats al Roine durant el període de 1994–1995 (Tronczynski i Moisan, 1996) i les dades de l'Ebre dels anys 1982–1983 (Cid Montañes *et al.*, 1990).

El flux instantani de descàrrega d'un contaminant (massa/unitat de temps) està definit com el producte de la seva concentració a l'aigua pel volum d'aigua descarregat. Tanmateix, quan es considera un període de temps determinat (ex. un any), cal integrar el producte entre el volum total descarregat i la concentració del contaminant durant aquell període de temps. Normalment aquests càlculs resulten dificultosos a causa de la manca de dades. Tot i que el cabal es registra amb una periodicitat elevada, les mesures dels contaminants solen ser més escasses i, com a màxim, es pot disposar d'una periodicitat mensual o setmanal en el millor dels casos (Walling i Webb, 1985).

A la figura 2.22 es presenten les principals metodologies de càlcul desenvolupades per superar la problemàtica de la manca de dades i poder calcular els fluxos de descàrrega contaminant del riu (UNEP/MAP, 2003). El mètode A (mitjana aritmètica) és el més senzill dels mètodes està basat en el càlcul d'una concentració mitjana que posteriorment es multiplica per la descàrrega total anual. Aquest mètode és útil quan les concentracions dels contaminants són temporalment estables però, en general, és poc exacte (UNEP/MAP, 2004b). El mètode B (mitjana ponderada per la descàrrega)<sup>25</sup> es basa en el càlcul d'una concentració mitjana ponderada pel cabal i té en compte la variabilitat estacional. Posteriorment, aquesta concentració ponderada es multiplica per la descàrrega anual. D'altra banda, el mètode C (fluxos parcials)<sup>26</sup> està basat en el càlcul d'una concentració mitjana ponderada entre dos períodes de mostreig. Aquesta concentració es multiplica per la descàrrega del període considerat i després se sumen tots els fluxos individuals fins a completar l'any hidrològic. La utilitat d'aquest mètode depèn de l'adequació dels intervals de mostreig als principals canvis de concentració (UNEP/MAP, 2004b). Finalment, el mètode D (model de regressió) es basa en l'establiment de relacions empíriques, normalment logarítmiques, entre les concentracions i els cabals. Sovint aquest mètode s'aplica quan les concentracions dels compostos es troben correlacionades amb el cabal del riu, tot i que no és gaire adequat per estimar les descàrregues de compostos amb un comportament irregular (ex. plaguicides d'aplicació esporàdica) (Godfrey *et al.*, 1995).

<sup>24</sup> Mediterranean Marine Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL). <http://www.medpol.org>.

<sup>25</sup> Averaged weighted mean.

<sup>26</sup> Partial fluxes.

A. Mitjana aritmètica	$C_{mitjana} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad F_{anual} = C_{mitjana} \times Q_{anual}$
B. Mitjana ponderada per la descàrrega	$C_{QP} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad F_{anual} = C_{QP} \times Q_{anual}$
C. Fluxos parcials	$C_z = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^{i+1} Q_i} \quad F_{anual} = \sum_{z=1}^n C_z \times Q_z$
D. Model de regressió	$\log C_i = a \times \log Q_i + b \quad F_{anual} = \sum_{d=1}^{365} C_i \times Q_d$

Figura 2.22. Metodologies emprades en el càlcul del flux màssic de descàrrega dels rius. Modificat a partir de UNEP/MAP (2003). ( $C_i$  = concentració en el moment  $i$ ;  $C_{mitjana}$  = concentració mitjana;  $Q_{anual}$ : descàrrega anual;  $F_{anual}$ = flux anual;  $C_{QP}$ : concentració mitjana ponderada per la descàrrega;  $Q_i$ : cabal en el moment  $i$ ;  $C_z$ : concentració parcial (temps comprès entre  $i$  i  $i+1$ );  $Q_z$ : descàrrega parcial (temps comprès entre  $i$  i  $i+1$ );  $Q_d$  = cabal diari).

En aquest apartat es presenta una estimació de les descàrregues de contaminants de l'Ebre a la Mediterrània per un període recent (2002–2003). Es va decidir emprar el mètode de la mitjana ponderada per la descàrrega (mètode B) ja que és un mètode capaç de recollir la variabilitat temporal. Aquest mètode ha estat emprat en una gran varietat d'estudis i es troba acceptat i recomanat internacionalment (Walling i Webb, 1985; HELCOM, 1993; Schäfer *et al.*, 2002; UNEP/MAP, 2004b). Els resultats d'aquest estudi es presenten en forma de publicació científica. En aquest article també s'analitza la variabilitat temporal de les concentracions de contaminants, aspecte que ha quedat àmpliament cobert a l'apartat 2.3.2 d'aquest capítol. L'article mostra els resultats dels COPs analitzats en aquesta tesi i també d'altres plaguicides més polars. Això és conseqüència d'un estudi més ampli que va més enllà dels objectius de la present tesi. Per tant, en aquest treball només es comentaran els resultats que fan referència als COPs.



**ARTICLE 2:**

Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs.

A. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaigés i J.M. Bayona. 2006. *Chemosphere* 65, 224-236.

---







Chemosphere 65 (2006) 224–236

CHEMOSPHERE

www.elsevier.com/locate/chemosphere

## Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs

Anna I. Gómez-Gutiérrez<sup>a,1</sup>, Eric Jover<sup>a</sup>, Laurent Bodineau<sup>b</sup>,  
Joan Albaigés<sup>a</sup>, Josep M. Bayona<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Chemistry, I.I.Q.A.B.-C.S.I.C., Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain

<sup>b</sup> Laboratory of Analytical and Marine Chemistry, Université de Lille, CNRS, EP1750 Elico, Bâtiment C8, Villeneuve d'Ascq, France

Received 19 September 2005; received in revised form 16 February 2006; accepted 27 February 2006

Available online 17 April 2006

### Abstract

Annual input estimates for several organic contaminants from the Ebro River into the Northwestern Mediterranean Sea were carried out on the basis of monthly sampling from November 2002 to October 2003. Some organochlorine compounds (DDT and its degradation products, DDD and DDE, PCBs (9 congeners), HCB and  $\gamma$ -HCH) were selected due to their reported occurrence in the river. Furthermore, some polar pesticides used in the Ebro Delta were also determined (atrazine, simazine, diazinon, fenitrothion and molinate). Concentrations ranged from 0.4 to 19.5 ng l<sup>-1</sup> for the organochlorine compounds (sum of particulate and dissolved phases) and from not detected (ND) to 170 ng l<sup>-1</sup> for the more polar pesticides, which were only found in the dissolved phase. The sum of PCB congeners (mean 8.9 ng l<sup>-1</sup>) showed the highest concentrations among the organochlorine compounds and atrazine (mean 82 ng l<sup>-1</sup>) among the polar pesticides. Based on the contaminant concentrations and on hydrological data, contaminant discharges into the sea were estimated amounting in total to 167 and 1258 kg year<sup>-1</sup> of organochlorine compounds and polar pesticides, respectively. Furthermore, it was observed that PCBs, DDTs and HCB inputs were basically influenced by spate periods due to an increase in suspended particulate matter associated to runoff and sediment resuspension. Whereas for more water soluble contaminants, such as the agrochemicals, their seasonal use had a higher incidence in contaminant fluxes. Bulk chemical parameters such as SPM, DOC, POC, %OC, %ON and C/N ratio provided additional information on the organic matter sources. This provides a better understanding of the temporal variability of the contaminant concentrations.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Organochlorine compounds; Pesticides; River outflow; Contaminant transport processes; Contaminant loads; Temporal trends

### 1. Introduction

Large amounts of nutrients, organic matter, pathogens, heavy metals, organic contaminants and radioactive substances could reach the marine environment from land-based and diffuse sources. These include discharges of municipal, industrial and agricultural wastes, river and continental runoff and atmospheric deposition. In addition

to this, ground water entrances into coastal areas, affected by the seasonal exchange of freshwater and saltwater, have also been documented as a source of anthropogenic chemicals into the coastal waters (Michael et al., 2005). In fact, about 80% of the contamination load to the marine environment is said to have originated from inland human activities. In this context, river discharges have been recognized as a major pressure for the coastal waters. Thus, the assessment of contaminant loads transported by rivers is considered necessary for better coastal zone management.

Several studies have been carried out to estimate the transport of suspended sediments, nutrients, organic and inorganic contaminants by rivers into different regional seas (Webb et al., 1997; Quémérais et al., 1999; Steen

\* Corresponding author. Fax: +34 932045904.

E-mail address: jbtqam@iiqab.csic.es (J.M. Bayona).

<sup>1</sup> Doctorate Program of Environmental Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona (U.A.B.), E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain.

et al., 2001; Meybeck et al., 2003; De Gieter et al., 2005; Warrick et al., 2005). However, this information is very limited in the Mediterranean, where about 80 rivers may contribute to its contamination. The large rivers such as the Po, Rhone and Ebro are contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic solvents (Meybeck and Ragu, 1997). Moreover, rivers carrying agricultural runoff (e.g. Rhone, Ebro, Po, Axios, Loudias and Aliakmon) are also important point sources of pesticides discharged into the Mediterranean (UNEP/MAP, 2001).

An assessment of the regional contribution to land-based contamination load in the Mediterranean was done in the framework of MED POL Phase I (1975–1980). The assessment highlighted the importance of the North-western basin since it accounted for one-third of the total contaminant load, the Rhone and Ebro being the main rivers discharging their waters in this region (UNEP/MAP, 2004a). The discharges of organochlorine pesticides and PCBs were estimated for the Rhone River for the period of 1994–1995 (Tronczynski and Moisan, 1996). A survey of organochlorine contaminants was also carried out in the Ebro River during 1982–1983 (Cid Montañes et al., 1990). On the other hand, to the best of our knowledge, an estimate of contaminant fluxes are not available for polar pesticides in the NW Mediterranean Sea except for some organonitrogen herbicides that have been evaluated in the Ebro and Rhone Rivers (Tronczynski and Moisan, 1996; Gascón et al., 1998).

In this work, loads of organochlorine compounds (OCs) and polar pesticides from the Ebro River into the Mediterranean Sea have been estimated on the basis of nine sampling campaigns during the period of November 2002 to October 2003. PCBs, HCB, DDTs and  $\gamma$ -HCH were selected by their previously reported occurrence in the river (Grimalt et al., 1988; Cid Montañes et al., 1990;

Amaral et al., 1996; Fernández et al., 1999). Furthermore, two triazinic herbicides (atrazine and simazine), a thiocarbamate herbicide (molinate) and two organophosphate insecticides (diazinon and fenitrothion) were chosen since they are currently used in the agricultural activities undertaken in the river basin (Chiron et al., 1993; Readman et al., 1993; Oubiña et al., 1996; Pocerull et al., 1998; Aguilar et al., 1999; Santos et al., 2000). Finally, several bulk chemical parameters (e.g. SPM, POC, PON and DOC) were determined in order to better characterize the source of the aquatic dissolved and particulate organic matter.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Environmental setting

The Ebro River is the longest (928 km) freshwater waterway in Spain with a watershed of about 84000 km<sup>2</sup> (Fig. 1). It flows through North Eastern Spain and reaches the NW Mediterranean forming a delta of 320 km<sup>2</sup>. Agricultural activities are developed (77% of the total area) (Sierra et al., 2004) around this delta. Furthermore, the Ebro Delta hosts a characteristic natural habitat, basically wetlands (Prat and Ibáñez, 1995).

The outflow of the Ebro into the Mediterranean Sea is about 9.2 km<sup>3</sup> year<sup>-1</sup>. It is one of the most important rivers in the Mediterranean, and the second in importance in the NW Mediterranean, after the Rhone (53.9 km<sup>3</sup> year<sup>-1</sup>). The mean annual discharge determined 38 km upstream the river mouth (city of Tortosa) was 416 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> for the period of 1960–1999, showing a decreasing trend (UNEP/MAP, 2003). Furthermore, as a result of the river flow regulation during the last century, more than 100 reservoirs exist along its course. Sediment discharge estimates revealed a dramatic reduction from 14–25 Mt year<sup>-1</sup> (1880–1934, pre-damming) to 0.12–0.15 Mt year<sup>-1</sup> (1983–

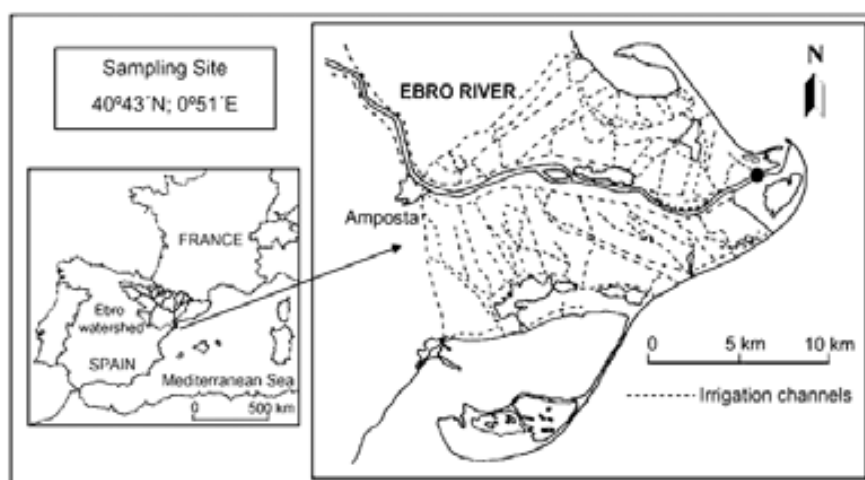


Fig. 1. Map of the study area showing the sampling site location (●).

1990) (Guillén and Palanques, 1992). Even in years of high precipitation, sediment discharge does not exceed the 5% of the pre-damming load (Palanques et al., 1990).

The main sources of anthropogenic compounds expected in the river are from urban wastewater (population in the basin is ca.  $3 \times 10^6$  inhabitants (1998), CHE, 2005) and pesticide inputs. These are derived from agricultural activities both in the basin and in the delta area, where the rice crop is predominant (54% of the total delta surface) (Prat and Ibáñez, 1995). Industrial inputs are also expected, mainly by the presence of a chlor-alkali plant (95 km upstream, Flix, Tarragona), with more than one hundred years of activity, and by several others chemical factories present in the basin.

## 2.2. Sampling

Surface water samples were collected once a month, from November 2002 to October 2003, except for December 2002, January 2003 and September 2003 (nine field campaigns). These were taken at a sampling point near the river mouth (40°43'N–0°51'E) (Fig. 1). Daily sampling was checked to be representative of the monthly river hydrodynamic conditions. The measured water conductivity values were verified to correspond to that of freshwater samples.

Precleaned 2.5 l glass amber bottles were deployed closed with a homemade device, at a 0.5 m depth, as described previously (IOC, 1984). This device consists in a stainless steel cage holding the sampling bottle, which is submerged sealed with a PTFE stopper that can be remotely opened at the desired sampling depth. The collected water samples were transported refrigerated to the laboratory where they were filtered through a previously kiln-fired (400 °C overnight) GF/F glass fiber filter (47 mm × 0.7 µm; Whatman, Maidstone, UK). Filters (particulate phase) were kept in the dark at –20 °C until analysis. Dissolved phase refers to the fraction of contaminants passing through the filter. This includes the compounds that are both truly dissolved as well as those associated with colloidal organic matter. These filtrates were kept in the dark at 4 °C and extracted within the same day of sampling (3–6 h from sampling). Simultaneously to the sampling, dissolved oxygen, temperature and conductivity data were obtained with a multiparametric probe (YSI, Yellow Springs, OH, USA).

Prior to chemical analysis, three replicate aliquots of the filtered sample were acidified (pH = 2 with HCl) and then were determined for dissolved organic carbon (DOC). The dissolved phase was then spiked with a surrogate solution of PCB IUPAC # 65 (2,3,5,6-tetrachlorobiphenyl), PCB IUPAC # 166 (2,3,4,4',5,6-hexachlorobiphenyl) and terbuthylazine (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) in methanol (Suprasolv®, Merck, Darmstadt, Germany). This achieved a final concentration in water of  $4 \text{ ng l}^{-1}$  for each PCB and  $700 \text{ ng l}^{-1}$  for terbuthylazine. Filters were also spiked for recovery calculations with a

solution of these three surrogates with 0.7 ng for each PCB and 0.1 µg for terbuthylazine.

## 2.3. Chemical analysis

### 2.3.1. Bulk chemical parameters

Suspended particulate matter (SPM) content was determined by gravimetry, after drying the filter in an air-heated oven (55 °C until constant weight) and equilibrated at room temperature in a desiccator. One quarter of the filter was used for POC and PON determination, which was done by dry combustion in an elemental analyzer (LECO CHNS 932, St. Louis, MO, USA). Prior to the measurement, inorganic carbon was removed by exposure to concentrated HCl fumes for 48 h. Following acid-fuming, the filters were dried under vacuum in a desiccator for 24 h and maintained at 45 °C for 24 h (Maldonado et al., 1999). DOC was measured in the filtrate using a TOC-5000 Shimadzu instrument, following the EPA Method 9060A.

### 2.3.2. Particulate phase

Spiked filters were extracted three times by sonication with 10 ml of dichloromethane–methanol (1:1) (Suprasolv®, Merck) for 15 min. The recovered extracts were combined and dried with anhydrous sodium sulfate (Merck). Then they were concentrated in a rotary evaporator to 0.5 ml and solvent-exchanged to hexane (Merck). Extract fractionation was carried out by open column chromatography (3 g of neutral alumina Merck, deactivated with 3% (w/w) Milli-Q water) and the OCIs were eluted with 5.5 ml of hexane (Merck) in fraction I (PCBs, HCB and *p,p'*-DDE) and 6 ml of hexane:ethyl acetate (9:1) (Merck) in fraction II ( $\gamma$ -HCH, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDT). Finally, the column was eluted with 12 ml of ethyl acetate (fraction III) containing more polar compounds. Cleaned extracts of fractions I and II were analyzed by GC-ECD using a HP 5890 series II chromatograph equipped with a HP 6890 autosampler. Samples were injected in the splitless mode (48 s) at 250 °C and the detector was held at 310 °C. Helium 4.6 ( $1.5 \text{ ml min}^{-1}$  at 70 °C) and nitrogen 5.0 ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ) were used as carrier and make-up gases. Chromatographic separation was achieved by using a 50 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm CPSi18 CB column (Chrompack, Netherlands) with a temperature program of 70 °C (1 min) to 150 °C at  $15 \text{ °C min}^{-1}$  and then to 300 °C at  $3 \text{ °C min}^{-1}$ , holding it for 8 min. The presence of OCIs was confirmed by means of GC-MS using a Trace GC-MS (Thermo Quest, Austin, TX) working in the electron impact mode and operating at 70 eV. The transfer line and ion source temperatures were held at 240 and 200 °C, respectively. Confirmatory analyses were also performed by GC-MS in the negative ion chemical ionization mode (Agilent Technologies 6890A, Geneva, Switzerland) coupled with a 5973N MS detector. Ammonia was used as reagent gas and the ion source was kept at  $1.4 \times 10^{-4}$  Torr and 170 °C.

The concentrations were calculated from the calibration curves for 9 PCB congeners (IUPAC No. 28, 52, 99 + 101, 149 + 118, 153, 138 and 180) (Accustandard, New Haven, CT, USA), *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, HCB and  $\gamma$ -HCH (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany). Herein, PCBs stands for the sum of the congeners described above and DDTs for the sum of *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD. Individual calibration plots were linear from 0.01 to 2 ng ( $r^2 > 0.996$ ). Recoveries were calculated from the surrogates. Quantification was performed by the internal standard method using 2,4,6-trichloro and 2,2',3,4,4',5,6,6'-octachlorobiphenyl, PCBs IUPAC # 30 and IUPAC # 204, respectively (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany).

The presence of polar pesticides in the third fraction was determined by GC–MS working in the full scan acquisition mode and by using a BPX-5 column (30 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m) from SGE (Ringwood, Australia) temperature programmed from 70 °C (1 min) to 300 °C at 10 °C min<sup>-1</sup> holding it for 20 min. The polar pesticides studied (atrazine, simazine, diazinon, fenitrothion and molinate) were not detected in the particulate phase.

### 2.3.3. Dissolved phase

Two litres of previously filtered water were preconcentrated by solid-phase extraction (SPE) using a 100 mg polymeric phase cartridge Strata X<sup>TM</sup> from Phenomenex (Torrance, CA, USA). After eluting with 10 ml ethyl acetate-hexane (1:1), the extract was rotaevaporated to roughly 0.5 ml and dried through activated anhydrous sodium sulfate (Merck). The sample was fractionated using an alumina open column chromatography as indicated above for the particulate phase. OCl<sub>3</sub> were analyzed by GC-ECD and polar pesticides by GC–MS as explained for the particulate phase. Polar pesticides detected in the dissolved phase were quantified in the full scan mode using compound characteristic ions. Triphenylamine was used as internal standard to compensate for the sensitivity variation of the MS detector. Calibration curves were prepared with each injection of the samples in the GC–MS system.

### 2.3.4. Quality assurance and quality control

Repeatability was evaluated by processing a triplicate of river water samples. An average RSD value was below 10% for polar pesticides and PCBs and below 20% in case of organochlorine pesticides.

Mean recoveries found when using PCB-65 and PCB-166 as surrogates were 82% and 102%, respectively, in the particulate phase and 86% and 83%, respectively, in the dissolved phase. For the polar pesticides recoveries were higher than 75%. Resulting data for PCBs and organochlorine pesticides were corrected for surrogate recoveries.

Procedural blanks were processed in the same manner as real samples and evaluated with each set of water samples. Blank values were ca. 0.4 ng for PCB congeners and 0.08 ng for organochlorine pesticides. Limits of detection

(LODs) were calculated as the average blank value plus three times the standard deviation of the blanks and ranged from 0.003 to 0.04 ng l<sup>-1</sup> for individual PCBs and organochlorine pesticides in the particulate phase. In the dissolved phase the values ranged from 0.002 to 0.09 ng l<sup>-1</sup>. For the polar pesticides, LODs ranged from 0.05 to 3 ng l<sup>-1</sup>.

### 2.4. Calculation of contaminant inputs

The method used to estimate the yearly contaminant discharges ( $F_{\text{annual}}$ ) was based on the UNEP guidelines (UNEP/MAP, 2004b) and has been widely accepted (Walling and Webb, 1985; HELCOM, 1993; Steen et al., 2001). A flow-averaged mean concentration ( $C_{\text{av}}$ ) was calculated for the available data, which was corrected by the total water discharge in the sampled period. The equations used were:

$$C_{\text{av}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (1)$$

$$F_{\text{annual}} = C_{\text{av}} Q_T \quad (2)$$

where  $C_i$  and  $Q_i$  are the instantaneous concentration and water flow discharge, calculated by means of a daily averaged water flow, respectively for each sampling event.  $Q_T$  represents the total river discharge for the period considered (November 02–October 03), calculated by adding the monthly averaged water flow. River outflow data was obtained from the Confederación Hidrográfica del Ebro (C.H.E., Spanish Ministry for the Environment) from a continuous register.

Furthermore, to study the temporal contaminant discharge variation,  $C_i$  and  $Q_i$  were considered for each monthly period and expressed as g day<sup>-1</sup>.

## 3. Results

### 3.1. Bulk chemical parameters

Despite the high flow regulation, the hydrological regime of the Ebro River shows large variability between low and high water discharge periods (Fig. 2). In this regard, during the sampling period, the daily average flow ranged from less than 130 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (July and August) up to 1236 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (February). SPM correlated significantly with the flow rate (Pearson correlation,  $r = 0.678$ , significance value  $< 0.05$ ), reaching a maximum in February (19.6 mg l<sup>-1</sup>) (Fig. 2). However, other maximum concentrations in SPM were also evidenced in May and August, which cannot be related to an increase in the river flow. Values for POC and DOC did not show a definite trend, with the maximum and the minimum corresponding to different months of the sampling period. Organic carbon (OC) and organic nitrogen (ON) percentages in the particulate matter also presents monthly fluctuations with minima in February and May and a maximum in June. Considering the mass loads, similar patterns were observed

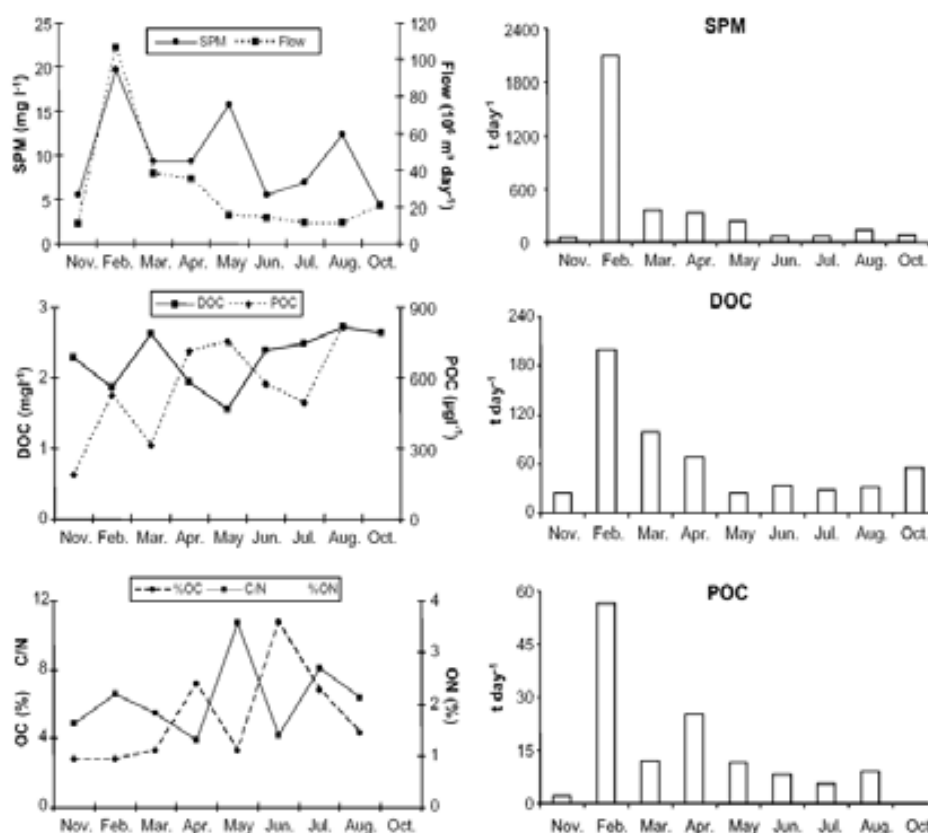


Fig. 2. The temporal trends and loads of some chemical bulk parameters. SPM: Suspended Particulate Matter ( $\text{mg l}^{-1}$ ); Flow refers to water discharge per day recorded at Tortosa (Tarragona) by the Confederación Hidrográfica del Ebro (Spanish Ministry for the Environment); DOC: Dissolved Organic Carbon ( $\text{mg l}^{-1}$ ); POC: Particulate Organic Carbon ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ); %OC and %ON refers to the percentage of organic carbon and nitrogen in the SPM, respectively; C/N is an atomic ratio in the SPM.

for SPM, POC and DOC with a high mass emission period from February (maximum) to April and a low emission period from May to November. Although flooding events have been importantly buffered after the river damming, sediment transport to the Delta is mainly related to spate periods (Ibáñez et al., 1996). Accordingly, the SPM daily load corresponding to February alone accounts for the 61% of sum of the total inputs along the sampling period.

### 3.2. Temporal variability of contaminant concentrations

Concentrations of OCs in water are shown in Table 1 as the sum of the dissolved and the particulate phase contents. Their temporal variability on a monthly basis for both phases is plotted in Fig. 3.

PCBs in the particulate phase ranged from 0.3 to  $2.5 \text{ ng l}^{-1}$  ( $78\text{--}249 \text{ ng g}^{-1}$ ) with a mean value of  $1.2 \text{ ng l}^{-1}$  ( $140 \text{ ng g}^{-1}$ ). A maximum concentration expressed as  $\text{ng l}^{-1}$  was detected in February. This was concurrent with the maximum flow rate and the SPM concentration (Fig. 2). However, referring the PCB concentration to the

SPM ( $\text{ng g}^{-1}$ ), higher values were found in the months with a lower flow rate and SPM (November 02, June and July 03). In the dissolved phase ( $2.2\text{--}18.1 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $7.7 \text{ ng l}^{-1}$ ) higher values were observed during low water discharge conditions during the dry period from May to August (daily mean discharges below  $180 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). However, in November, with a low daily discharge ( $121 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), the concentration in the dissolved phase was in the lower range.

Concentrations of DDTs in the particulate phase ( $0.5\text{--}5.6 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $2.2 \text{ ng l}^{-1}$ ) present the highest concentration in May, February and July samples. However, when concentrations are referred to particulate contents ( $62\text{--}634 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $226 \text{ ng g}^{-1}$ ), the maximum value correspond to July. Individual compounds (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD) follow basically the same trend. DDTs in the dissolved phase ( $0.7\text{--}1.6 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $1.3 \text{ ng l}^{-1}$ ) seem to be relatively constant in time, but a minimum was found in October.

The *p,p'*-DDT was predominant over its degradation products (*p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD), representing a mean of 70% (ranging from 34% to 82%) of the DDTs in the par-

Table 1  
Comparison of contaminant concentrations ( $\text{ng l}^{-1}$ ) with data previously reported in the Ebro River (mean values in brackets)

Compound	This study	Other studies	Reference
PCBs <sup>a</sup>	3.0–19.5 (8.9)	2.04–3.30 (2.64) <sup>f</sup> 43.17–108.0 (76.29) <sup>g</sup>	Cid Montañes et al. (1990) Fernández et al. (1999)
DDTs <sup>a</sup>	1.3–7.2 (3.5)	0.98–1.31 (1.15) 1.97–6.77 (3.10) <sup>f</sup>	Cid Montañes et al. (1990) Fernández et al. (1999)
Lindane <sup>a</sup>	0.54–5.64 (2.29)	0.005–0.044 (0.026) <sup>f</sup> 2.1–5.5 (3.0) 0.22–20.58 (3.38) <sup>g</sup>	Cid Montañes et al. (1990) Amaral et al. (1996) Fernández et al. (1999)
HCB <sup>a</sup>	0.43–1.21 (0.78)	0.085–1.55 (0.66) 4.05–8.50 (6.27) <0.01–19	Grimalt et al. (1988) Cid Montañes et al. (1990) Amaral et al. (1996)
Atrazine <sup>b</sup>	12–170 (82)	17–190 100 60–240 (168)	Readman et al. (1993) Chiron et al. (1993) Aguilar et al. (1999)
Simazine <sup>b</sup>	9–59 (41)	87–440 150 50–1060 (345)	Readman et al. (1993) Chiron et al. (1993) Aguilar et al. (1999)
Molinate <sup>b</sup>	ND–26.3 (9.6)	254–1400 500 ND–290	Readman et al. (1993) Chiron et al. (1993) Aguilar et al. (1999)

<sup>a</sup> Sum of dissolved and particulate phase.

<sup>b</sup> Only detected in the dissolved phase.

<sup>c</sup> Quantified as Aroclor 1260.

<sup>d</sup> Sum of congeners #77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 156, 167, 169, 170, 180 and 194.

<sup>e</sup> Sum of dichlorobenzophenone, *p,p'*-DDE, *p,p'*-TDE and *p,p'*-DDT.

<sup>f</sup> Concentration only in the particulate phase.

<sup>g</sup> Sum of  $\gamma$ -HCH and  $\alpha$ -HCH.

ticulate phase. In the dissolved phase, this percentage decreases to 45% (ranging from 17% to 63%). In this respect, the ratios between DDTs and *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD are lower than unity, being the DDE/DDTs ratio between 0.08 and 0.3 (mean 0.2) in the particulate phase and between 0.05–0.4 (mean 0.3) in the dissolved phase. The DDD/DDTs ratios range from 0.07 to 0.3 (mean value 0.1) and from 0.2 to 0.5 (mean value 0.3) in the particulate and the dissolved phases, respectively.

HCB concentrations in the particulate phase ( $0.01$ – $0.67 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $0.11 \text{ ng l}^{-1}$ ) show two maxima, one in February and a second in May. This is consistent with maxima values also reported for PCBs and DDTs. Furthermore, particulate HCB concentrations correlated with SPM (Pearson correlation,  $r = 0.815$ , significance value  $< 0.01$ ). When the concentration is normalized to the SPM content ( $0.3$ – $36 \text{ ng g}^{-1}$ , mean  $7.2 \text{ ng g}^{-1}$ ), the same trend appears. In the dissolved phase ( $0.34$ – $1.19 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $0.67 \text{ ng l}^{-1}$ ) the higher values were found in May–October with a maximum in June.

Lindane ( $\gamma$ -HCH) was detected in the particulate phase only in three out of the nine campaigns and concentrations were very low (not detected (ND)– $0.04 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $0.01 \text{ ng l}^{-1}$ ). In the dissolved phase, it was detected in all the samples at higher concentrations ( $0.53$ – $5.63 \text{ ng l}^{-1}$ , mean  $2.28 \text{ ng l}^{-1}$ ). The temporal concentrations of  $\gamma$ -HCH in the dissolved phase show two maxima in November and April.

For polar pesticides, the temporal variability encountered in concentrations was higher than that observed for organochlorine compounds. Nevertheless, for all the studied compounds the minimal concentration was found in the winter period, mainly in February (Fig. 4). The period of maximum concentration is more dependent on the studied compounds, but it is generally found between April and July, apart from a local maximum for diazinon in November. The triazinic herbicides were the most abundant in all the sampling seasons, ranging from  $12.2$  to  $170 \text{ ng l}^{-1}$  (mean  $84.1 \text{ ng l}^{-1}$ ) and from  $8.7$  to  $57.6 \text{ ng l}^{-1}$  (mean  $42.4 \text{ ng l}^{-1}$ ) for atrazine and simazine, respectively. Molinate, a thiocarbamate, ranging from ND to  $26.3 \text{ ng l}^{-1}$  (mean  $9.6 \text{ ng l}^{-1}$ ), presents a more regular distribution with a high concentration period from May to August and a maximum in June. For the organophosphorous pesticides, diazinon ranged from  $0.2$  to  $1.7 \text{ ng l}^{-1}$  (mean  $0.8 \text{ ng l}^{-1}$ ) and fenitrothion from ND to  $42.5 \text{ ng l}^{-1}$  (mean  $13.8 \text{ ng l}^{-1}$ ).

### 3.3. Contaminants loads

Estimates of organochlorine discharges accounting for the Ebro River into the NW Mediterranean are shown in Table 2. PCBs are the chemical class released in the highest amount with a considerable importance of the discharge associated with the dissolved phase ( $60 \text{ kg year}^{-1}$ , 75% of the total); where the lower chlorinated congeners

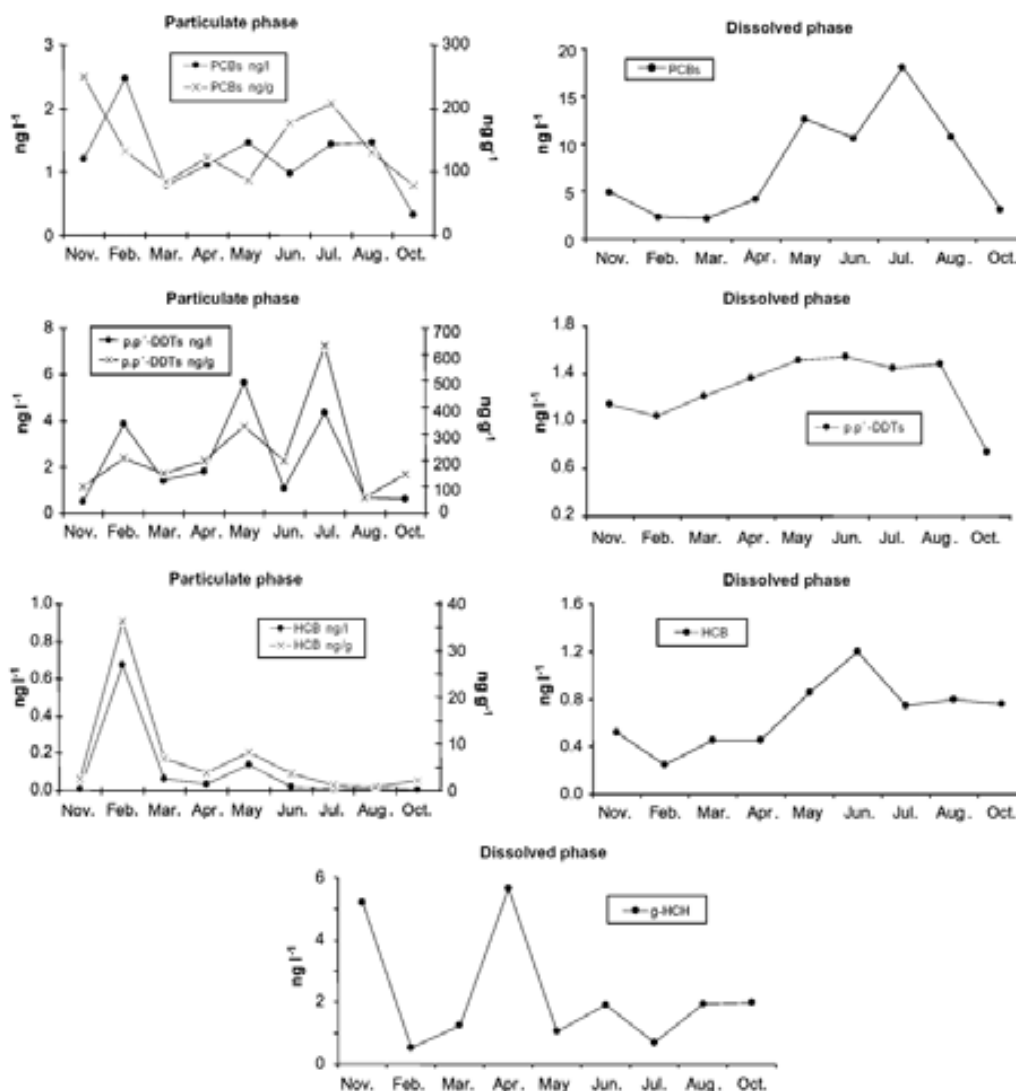


Fig. 3. Temporal trends of organochlorine concentrations in the particulate and the dissolved phases of Ebro River waters.

predominate. Moreover, a total of 50 kg year<sup>-1</sup> of DDTs is out flow by the river, being the *p,p'*-DDT the major constituent (33 kg), followed by *p,p'*-DDD (9 kg) and *p,p'*-DDE (8 kg). DDT discharge is predominantly associated to particles (66% for the DDTs), mainly due to the particulate *p,p'*-DDT contribution, which represents 75% of the total discharge of this compound. The load of lindane was estimated at 26 kg year<sup>-1</sup>, mostly in the dissolved form (more than 99%). About 11 kg of HCB are discharged per year to the sea, 4 kg within the particulate and 7 kg in the dissolved phase.

For a better understanding of the temporal fluctuation of these discharges, daily loads have been calculated. These are presented in Figs. 5 and 6. For PCBs, DDTs and HCB, a maximum is observed in February (Fig. 5), corresponding to a monthly mean flow (1086 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, CHE, 2005)

about three times higher than the monthly mean value for the studied period (398 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, CHE, 2005). It is almost one order of magnitude higher than the typical values of the dry months (June–August 03). Furthermore, the increase in the SPM transport during the overflow period leads to a substantial increase in the amount of PCBs, DDTs and HCB associated to the particles discharged into the sea. The trend for lindane is totally different since no maximum in discharge is observed in February, but an increase in loads was detected in April, which is concurrent with the high concentration found in the water (5.64 ng l<sup>-1</sup>).

Annual loads estimated for the analyzed polar pesticides are summarized in Table 2, which are several orders of magnitude higher than those of the OCl. The daily emission rates do not always parallel the concentration trends



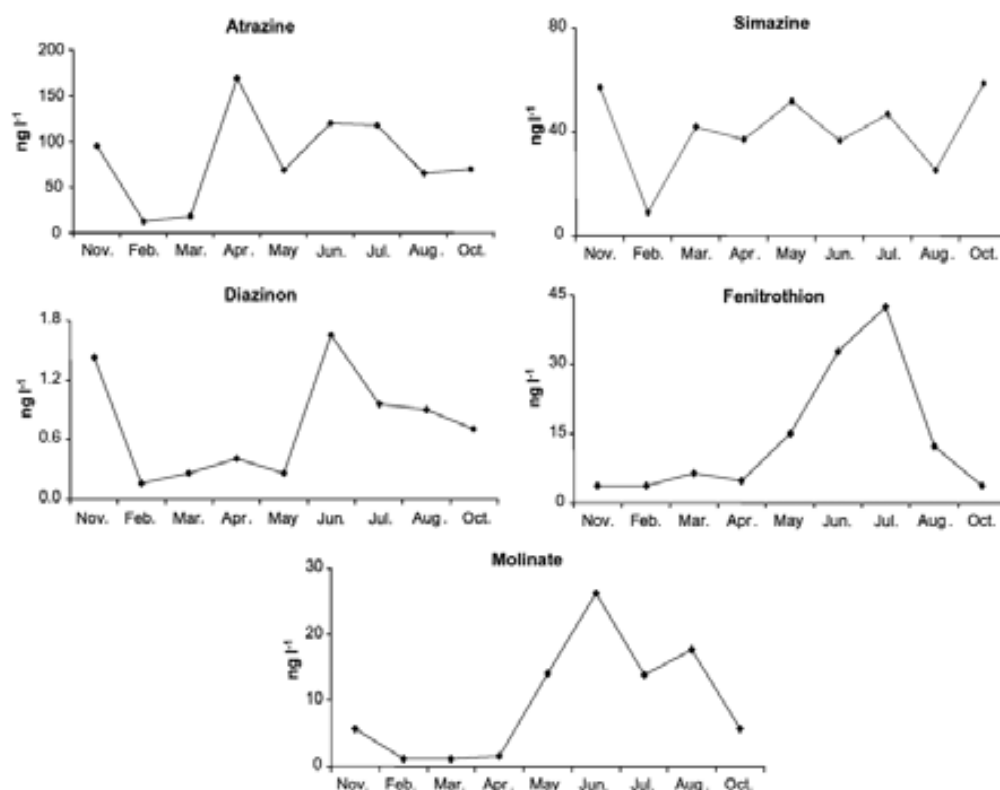


Fig. 4. Temporal trends of polar pesticide concentrations in the dissolved phase of the Ebro River waters.

Table 2  
Riverine annual loads of chemical bulk parameters and organic contaminants ( $\text{kg year}^{-1}$ ) in the NW Mediterranean

Chemical component	River	This study	Other studies	Reference
SPM ( $\text{Mt year}^{-1}$ )	Ebro	0.16	0.12	Guillén and Palanques (1992)
DOC ( $\text{t year}^{-1}$ )	Ebro	26.5		This study
POC ( $\text{t year}^{-1}$ )	Ebro	6.6		This study
PCBs <sup>a</sup>	Ebro	80	12	Cid Montañes et al. (1990)
	Rhone		304 <sup>b</sup>	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
DDTs <sup>a</sup>	Ebro	50	8 <sup>c</sup>	Cid Montañes et al. (1990)
	Rhone		196 <sup>b</sup>	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
Lindane <sup>a</sup>	Ebro	26		This study
	Rhone		403	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
HCB <sup>a</sup>	Ebro	11	30	Cid Montañes et al. (1990)
	Rhone		172	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
Atrazine	Ebro	719	869	Gascón et al. (1998)
	Rhone		5809	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
Simazine	Ebro	367	497	Gascón et al. (1998)
	Rhone		2059	Tronczynski and Moisan (1996) <sup>d</sup>
Diazinon	Ebro	6		This study
Fenitrothion	Ebro	104		This study
Molinate	Ebro	62		This study

<sup>a</sup> Sum of dissolved and particulate phases.

<sup>b</sup> Concentration only in the particulate phase.

<sup>c</sup> Sum of *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT.

<sup>d</sup> Values reported refer to the estimations calculated with the same method used in this study.

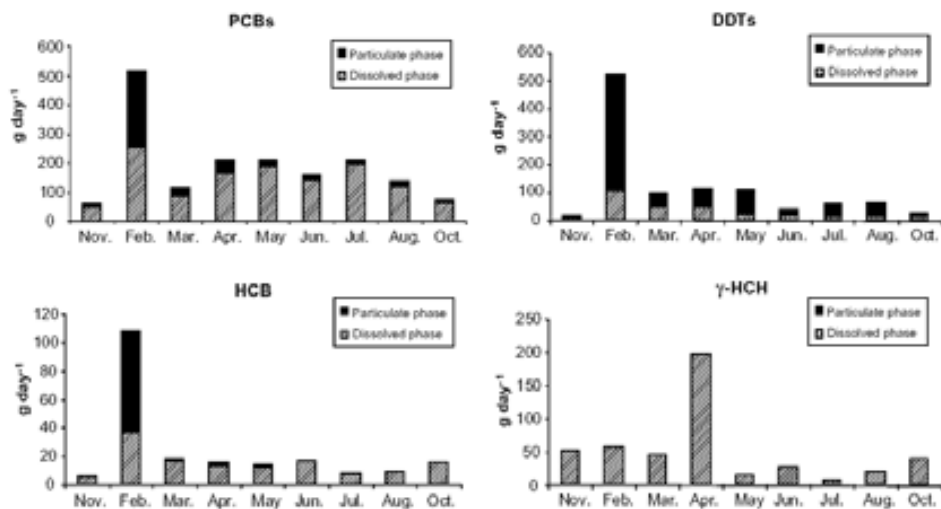


Fig. 5. Temporal variation of organochlorine loads (g day<sup>-1</sup>) in the Ebro River.

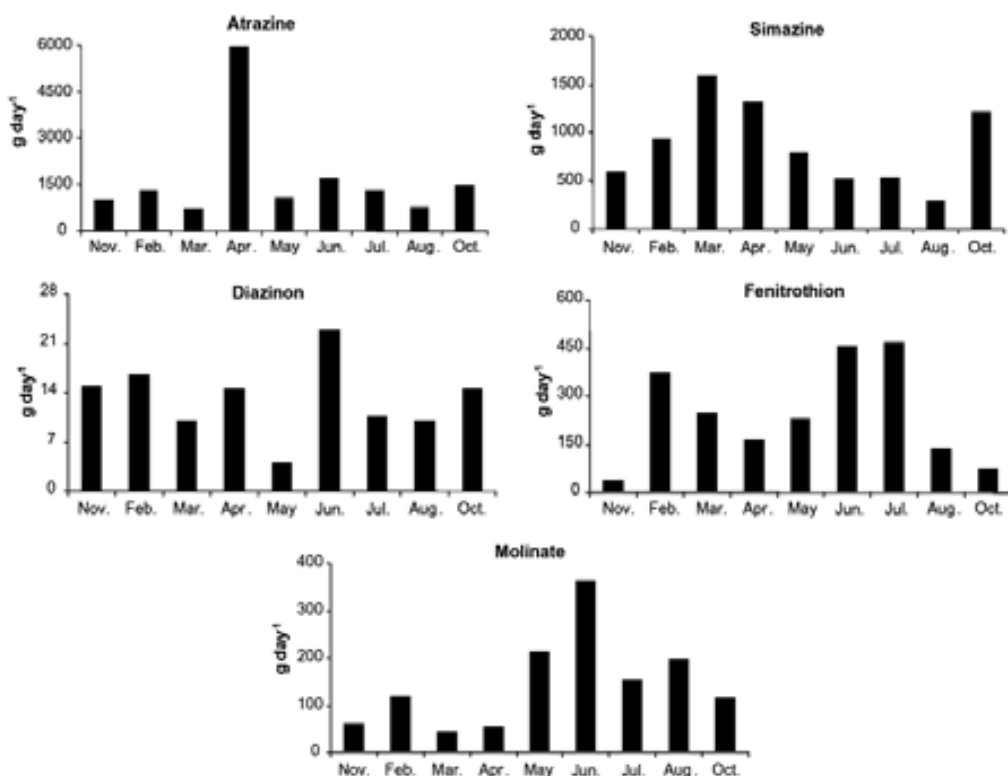


Fig. 6. Temporal variation of polar pesticides loads (g day<sup>-1</sup>) in the Ebro River.

(Fig. 6). In this sense, even if in February the lowest concentrations were observed for all polar compounds, the emission was compensated for the high river flow during this period. In any case, triazinic compounds are still the predominant with atrazine fluxes ranging from nearly

6.0 kg day<sup>-1</sup> in April and 0.7 kg day<sup>-1</sup> in March and August, when there is the lowest water discharge. The lower discharge was obtained for diazinon, which presents a maximum discharge of 23 g day<sup>-1</sup> in June and a minimum of 4 g day<sup>-1</sup> in May.

## 4. Discussion

### 4.1. Organic matter sources

The temporal profiles of the water SPM and the flow rate exhibit prominent maxima in February (Fig. 2). High water discharges are characterized by low %OC and %ON and high C/N values, indicative of the terrigenous origin of the SPM (Cauwet, 1991; Amon and Meon, 2004). On the other hand, the two local maxima in the SPM concentration found in May and August are not related with an increase in the water discharge. The high values of the ratio C/N observed for these months are more characteristic of a terrigenous SPM (Maksymowska et al., 2000). It suggests that these maxima could be attributed to the agricultural activity, which contributes to the soil remobilization. Conversely, in June the maximum in the %OC and %ON for the SPM corresponds to a minimum in the C/N ratio, which is more characteristic of biogenic aquatic production (Hellings et al., 1999).

### 4.2. Data assessment

The concentrations of the present contaminants and those reported previously in the Ebro River are shown in Table 1. The total PCBs found in this study are higher than those reported by Cid Montañes et al. (1990) and lower than those found by Fernández et al. (1999). It is known that PCB data may exhibit a large variability due to different quantification methods. However, the lower concentrations (expressed as Aroclor 1260) reported by Cid Montañes et al. (1990), when PCB production was still active in the region, could be explained by a dilution effect since the water samples were collected out of the river mouth, where some mixing between river and marine waters could occur. On the other hand, the values reported by Fernández et al. (1999) are nearly one order of magnitude higher than those found in this study.

It is difficult to assess the variations among different studies because several reasons account for them, particularly the temporal trends of inputs, the location of the sampling stations, the hydrological regime of the river in the sampling period and the accuracy of the analytical methodologies. However, the present data are the most comprehensive in covering nearly an annual cycle in a station representative of the outflow of the river.

The mean concentrations of DDTs and lindane are in agreement with those reported previously (Table 1), but DDTs data are higher than those found by Cid Montañes et al. (1990). This could be attributed to the sampling location as for PCBs. In general, it has been found that *p,p'*-DDT is the predominant compound (maximum  $5.1 \text{ ng l}^{-1}$ ) and the calculated ratios between the degradation products and the parent *p,p'*-DDT are much lower than unity, indicating the possible presence of recent inputs in the area (Tolosa et al., 1995). The prevalence of *p,p'*-DDT over its degradation products has also been reported in a survey

carried out recently in lower course river sediments (ACA, 2005). It suggests the possibility that this pesticide could come from local applications, probably from agricultural use. However, remobilization from upstream contaminated sediments cannot be undervalued, due to the presence of an old factory 95 km upstream the sampling point (Flix, Tarragona).

The HCB concentrations are similar to those reported in 1985–1986 by Grimalt et al. (1988), but much lower than those reported in 1982–1983 by Cid Montañes et al. (1990), which reached  $8.50 \text{ ng l}^{-1}$ . This could possibly be attributed to the mobilization of residues from the production plant upstream the Ebro River (Flix), where the production of this compound reached about  $1 \text{ kt year}^{-1}$  in the period of 1980–1983. In this respect, concentrations as high as  $19 \text{ ng l}^{-1}$  were found in a sampling point close to the chlorinated organic solvent factory (Amaral et al., 1996).

The encountered concentrations for the triazinic compounds are of the same order of magnitude as those previously reported, taking into account that these studies usually refer to periods of usage of these pesticides, therefore, overestimating the annual range of concentrations. However, in the case of molinate a significant decrease seems to be occurring.

As far as the river discharges are concerned, the only data existing to the best of our knowledge are those reported by Cid Montañes et al. (1990) for OCIs and Gascón et al. (1998) for atrazine and simazine. The values reported for PCBs, DDTs and HCB (Table 2) are consistent with the concentration patterns described earlier, which may account for the differences observed. However, the monthly sampling adopted in this work, which encompassed months with elevated water discharge and a flood episode (flow rates reaching  $2420 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), may provide more consistent discharge values, in accordance with natural river fluctuations. The values obtained for triazinic compounds are slightly lower than those reported previously ( $\approx 30\%$ ), but still indicating a long standing input. No other estimates are available for molinate, diazinon fenitrothion and lindane.

Contaminant load estimates have a certain degree of uncertainty when a continuous record of water discharge is available whereas concentration data are obtained discontinuously, monthly in the present study. Errors in accuracy and precision in flux estimate may derive from the calculation procedures and several methods have been proposed and studied (Walling and Webb, 1985; Clarke, 1990; Littlewood, 1995; Moatar and Meybeck, 2005). The load estimates reported in this study could be subjected to the error sources described previously. However, the calculation of sediment transport based on the present data ( $0.16 \text{ Mt year}^{-1}$ ) has been successfully compared with a previous consistent estimate ( $0.12 \text{ Mt year}^{-1}$ ; Guillén and Palanques, 1992), which enhances the accuracy of the contaminant load values reported here.

Contaminant loads for the Rhone River (Table 2), also discharging the waters into the NW Mediterranean, are up to one order of magnitude higher than the values found for the Ebro (Tronczynski and Moisan, 1996). Apart from differences in water concentrations, it has to be taken into account that the Rhone River outflow is about 6 times higher than that of the Ebro (UNEP/MAP, 2003).

#### 4.3. The fate of contaminants in the river water

For PCBs, the dissolved concentrations represent 82% of the total as a mean of all samples, 88% for HCB and more than 99% for lindane. However, a higher fraction of DDTs was associated to the particulate phase (55% as a mean, ranging from 29% to 79%). In general, the particulate-dissolved partitioning of compounds is determined by their physicochemical properties, namely by the  $K_{ow}$  (Schwarzenbach et al., 2003), although the occurrence of a colloidal phase may enhance their solubility (Bergen et al., 1993). The apparent distribution coefficients ( $K_d$ ), defined as the ratio between the compound content in the SPM (compound mass per mass of particle) and the concentration in the dissolved phase (compound mass per volume), show differences among the studied compounds. In this way, DDTs seem to be relatively enriched in the particulate phase (with an average of distribution coefficient for the nine campaigns,  $\log K_d = 5.21 \text{ kg}^{-1}$ ) with respect to the sum of PCB congeners ( $\log K_d = 4.31 \text{ kg}^{-1}$ ) and HCB ( $\log K_d = 3.71 \text{ kg}^{-1}$ ). The fact that the *p,p'*-DDT predominance over its degradation products was higher in the particulate than in the dissolved phase (see Section 3.2) and that concentration maxima in particles for *p,p'*-DDT were found when the SPM was mainly terrigenous (higher C/N) may indicate the existence of recent inputs of this compound which have not reached equilibrium in the water body.

Maximum discharges were found for PCBs, DDTs and HCB in February in both the particulate and the dissolved phases (Fig. 5), which is attributable to the spate period. Since high OCs concentrations were also encountered in this month (Fig. 3), particularly for HCB, it appears that particles transported in this period are enriched in these kinds of OCs. In addition, the high value of the C/N ratio could indicate a higher contribution of terrigenous material (see Section 4.1). This suggests that part of these suspended materials could come from the remobilization of polluted sediments stored in dams upstream (i.e. Flix dam) (Swindlehurst et al., 1995; ACA, 2005). An increase in SPM was also found in May, which is translated into higher organochlorine concentrations similar to what occurred in February. On the other hand, maximum concentrations observed in July (PCBs and DDTs) are not due to an increase in either SPM or in the river flow but probably due to a different source of organic matter (high C/N rate).

The trend for  $\gamma$ -HCH is different compared to the rest of OCs because it mainly occurs in the dissolved phase, behaving similar to polar pesticides. The fluctuations of

its concentrations in the dissolved phase (Fig. 3) are not attributable to hydrological variations. This temporal distribution could possibly reflect the recent use of this compound in agricultural activities, since lindane is one of the pesticides still used in most Mediterranean countries (UNEP/MAP, 2004a).

The emission patterns observed for the polar pesticides differ from those of OCs. Their presence and trends could be more associated to their agricultural application and weather conditions. This is in part due to the physicochemical properties because they are more associated with the dissolved than with the particulate phase and are less persistent in the environment. In this way, the leaching and runoff of these compounds from agricultural fields to the river due to rainfall cannot be neglected as it has already been reported in other studies (Southwick et al., 2003; Nakano et al., 2004). As a result, the behavior of these contaminants could be due to different processes and, therefore, the observed pattern is difficult to interpret. Finally, when considering the contribution of pesticides to the Mediterranean Sea, it has to be pointed out that the Ebro River is not the only source for these kinds of contaminants in this area; as it can be seen in Fig. 1, irrigation channels from the delta rice fields discharge directly into the sea.

#### 4.4. Influence of hydrological conditions

Organochlorine contaminant concentrations and loads in the particulate phase are related to the origin and abundance of suspended solids and are not highly influenced by water flow, with the exception of the February flooding event. The increase of the flow and of the SPM in February induces the mobilization of a major amount of organochlorine contaminants which were transported to the sea (Fig. 5). However, in the dissolved phase, concentrations seem to be more sensitive to water flow variations, with higher values during the dry period (May–August), possibly due to a lower dilution factor.

Polar pesticides are also affected by river flow variations, exhibiting lower concentrations in February when the river flow was at its maximum level. However, apart from hydrological conditions, the maximum discharges are associated with, as in the case of lindane, the higher water concentrations, in relation with other parameters like seasonal use and mobilization.

### 5. Conclusions

The emission rates of different contaminants (organochlorine compounds and polar pesticides) of the Ebro River into the NW Mediterranean have been assessed, polar pesticides being the most abundant. However, the data presented show that organochlorine contaminants continue to be of concern in this area, with a history of production. This highlights the need for their continued monitoring in the Ebro basin. Furthermore, DDT still predominates over its degradation products, indicating

recent inputs of this banned product. This stresses the importance of the Ebro River as a source of this compound into the Mediterranean Sea. Flooding events result in an increase of PCBs, DDTs and HCB inputs into the sea due to their influence on processes like soil leaching, runoff and sediment remobilization. In the case of lindane and the currently applied polar pesticides, it was found that the amount discharged into the sea was primarily affected by their seasonal use.

#### Acknowledgements

Authors wish to acknowledge D. Fanjul, R. Chaler and R. Mas for their technical assistance and the *Confederación Hidrográfica del Ebro* for the water discharge data. Research funding was obtained from the Spanish Ministry of Science and Technology REN2001-1117. A.I.G. and E.J.C. acknowledge the Government of Catalonia and the former Spanish Ministry of Science and Technology for awarding PhD fellowships.

#### References

- ACA, 2005. Agència Catalana de l'Aigua, Catalan Government. <<http://mediambient.gencat.net/aca/>> (accessed 15.02.06.).
- Aguilar, C., Ferrer, I., Borrull, F., Marcé, R.M., Barceló, D., 1999. Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 386, 237–248.
- Amaral, O.C., Otero, R., Grimalt, J.O., Albaigés, J., 1996. Volatile and semi-volatile organochlorine compounds in tap and riverine waters in the area of influence of a chlorinated organic solvent factory. *Wat. Res.* 30, 1876–1884.
- Amon, R.M.W., Meon, B., 2004. The biogeochemistry of dissolved organic matter and nutrients in two large Arctic estuaries and potential implications for our understanding of the Arctic Ocean system. *Mar. Chem.* 92, 311–330.
- Bergen, B.J., Nelson, W.G., Pruell, R.J., 1993. Partitioning of polychlorinated biphenyl congeners in the seawater of New Bedford harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 27, 938–942.
- Cauwet, G., 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. *Mar. Res.* 32, 269–283.
- CHE, 2005. Confederación Hidrográfica del Ebro, Spanish Government. <<http://www.chebro.es>> (accessed 15.02.06.).
- Chiron, S., Alba, A.F., Barceló, D., 1993. Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2352–2359.
- Cid Montañes, J.F., Risebrough, R.W., De Lappe, B.W., Marino, M.G., Albaigés, J., 1990. Estimated inputs of organochlorines from the river Ebro into the Northwestern Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* 21, 518–523.
- Clarke, R.T., 1990. Bias and variance of some estimators of suspended sediment load. *Hydrol. Sci. J.* 35, 253–261.
- De Gieter, M., Elskens, M., Baeyens, W., 2005. Fluxes and major transport routes of Arsenic in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.* 95, 15–30.
- Fernández, M.A., Alonso, C., González, M.J., Hernández, L.M., 1999. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* 38, 33–43.
- Gascón, J., Salau, J.S., Oubina, A., Barceló, D., 1998. Monitoring of organonitrogen pesticides in the Ebro River. Preliminary loadings estimates. *Analyst* 123, 941–945.
- Grimalt, J.O., Gómez-Belinchón, R., Llop, R., Albaigés, J., 1988. Water-phase distribution of hexachlorobenzene in a deltaic environment (Ebro Delta, Western Mediterranean). *Chemosphere* 17, 1893–1903.
- Guillén, J., Palanques, A., 1992. Sediment dynamics and hydrodynamics in the lower course of a river highly regulated by dams: the Ebro River. *Sedimentology* 39, 567–579.
- HELCOM, 1993. Second Baltic Sea Pollution Load Compilation. Baltic Sea Environment Proceedings No. 45. Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki, Finland.
- Hellings, L., Dehairs, F., Tackx, M., Keppens, E., Baeyens, W., 1999. Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt estuary as traced by stable carbon isotope composition. *Biogeochemistry* 47, 167–186.
- Ibáñez, C., Prat, N., Curiel, A., 1996. Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro River and its estuary. *Regul. River.* 12, 51–62.
- IOC, 1984. Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches. Manuals and Guides No. 13. UNESCO, Paris.
- Littlewood, I.G., 1995. Hydrological regimes, sampling strategies, and assessment of errors in mass load estimates for United Kingdom rivers. *Env. Int.* 21, 211–220.
- Maksymowska, D., Richard, P., Piekarek-Jankowska, H., Riera, P., 2000. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the gulf of Gdansk (Southern Baltic sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 21, 585–598.
- Maldonado, C., Bayona, J.M., Bodineau, L., 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black Sea water. *Environ. Sci. Tech.* 33, 2693–2702.
- Meybeck, M., Ragu, A., 1997. River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients. Environmental Information and Assessment Document. UNEP, Nairobi, Kenya.
- Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H.H., Syvitski, J.P.M., 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global Planet. Change* 39, 65–93.
- Michael, H.A., Mulligan, A.E., Harvey, C.F., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436, 1145–1148.
- Moutar, F., Meybeck, M., 2005. Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic River Loire. *Hydrol. Process.* 19, 429–444.
- Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ota, K., Inoue, T., 2004. A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region—1: Field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan. *Water Res.* 38, 3017–3022.
- Oubina, A., Ferrer, I., Gascón, J., Barceló, D., 1996. Disappearance of aerially applied fenitrothion in rice crop waters. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3551–3557.
- Palanques, A., Plana, F., Maldonado, A., 1990. Recent influence of man on the Ebro margin sedimentation system, Northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Geol.* 95, 247–263.
- Pocurull, E., Aguilar, C., Borrull, F., Marcé, R.M., 1998. On-line coupling of solid-phase extraction to gas chromatography with mass spectrometric detection to determine pesticides in water. *J. Chromatogr. A* 818, 85–93.
- Prat, N., Ibáñez, C., 1995. Effects of water transfers projected in the Spanish National Hydrological Plan on the ecology of the lower river Ebro (N.E.Spain) and its Delta. *Wat. Sci. Technol.* 31, 79–86.
- Quémerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T.T., Gagnon, P., Fortin, B., 1999. Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.* 33, 840–849.
- Readman, J.W., Albanis, T.A., Barceló, D., Galassi, S., Tronezynski, J., Gabrieliades, G.P., 1993. Herbicide contamination of Mediterranean

- estuarine waters: results from a MED POL pilot survey. *Mar. Pollut. Bull.* 26, 613–619.
- Santos, T.C.R., Rocha, J.C., Barceló, D., 2000. Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibrate acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 879, 3–12.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second ed. John Wiley, New York.
- Sierra, J.P., Sánchez-Arcilla, A., Figueras, P.A., González del Río, J., Kassmussen, E.K., Mössö, C., 2004. Effects of discharge reductions on salt wedge dynamics of the Ebro River. *Riv. Res. Appl.* 20, 61–77.
- Southwick, L.M., Grigg, B.C., Foush, J.L., Kornecki, T.S., 2003. Atrazine and metolachlor in surface runoff under typical rainfall conditions in southern Louisiana. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5355–5361.
- Steen, R.J.C.A., van der Baart, M., Hiep, B., van Hattum, W.P., Cofino, W.P., Brinkman, U.A.Th., 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt estuary (1995–1997). *Environ. Poll.* 115, 65–79.
- Swindlehurst, R.J., Johnston, P.A., Tröndle, S., Stringer, R.L., Stepheson, A.D., Stone, I.M., 1995. Regulation of toxic chemicals in the Mediterranean: the need for an adequate strategy. *Sci. Total Environ.* 171, 243–264.
- Tolosa, I., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environ. Sci. Technol.* 20, 2519–2527.
- Troneczynski, J., Moisan, K., 1996. Contaminants organiques organozotés et organochlorés dissous et particulaires dans le Rhône ; Suivi annuel juin 1994-aout 1995 a Arles: niveaux des concentrations et evaluation des flux bruts du Rhone a la Mediterranee. Rapport scientifique IFREMER DEL/CCM p. 96.
- UNEP/MAP, 2001. Protecting the Mediterranean from land-based pollution. UNEP/MAP, Athens.
- UNEP/MAP, 2003. Riverine transport of water, sediment and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No. 141. UNEP/MAP, Athens.
- UNEP/MAP, 2004a. Transboundary Diagnostic Analysis (T.D.A.) for the Mediterranean Sea. UNEP/MAP, Athens.
- UNEP/MAP, 2004b. Guidelines for river (including estuaries) pollution monitoring programme for the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 151. UNEP/MAP, Athens.
- Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Mar. Poll. Bull.* 16, 488–492.
- Warrick, J.A., Washburn, L., Brzezinski, M.A., Siegel, D.A., 2005. Nutrient contributions to the Santa Barbara Channel, California, from the ephemeral Santa Clara River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 62, 559–574.
- Webb, B.W., Phillips, J.M., Walling, D.E., Littlewood, I.G., Watts, C.D., Leeks, G.J.L., 1997. Load estimation methodologies for British rivers and their relevance to the LOIS RACS (R) programme. *Sci. Total Environ.* 194/195, 379–389.

### 2.3.4.1. Discussió addicional a l'article

Més de 50 kg de PCBs (7 ICES) i DDTs (~ 33 kg de *p,p*-DDT) són introduïts anualment a la Mediterrània a través de la descàrrega del riu Ebre. Les entrades d'HCB se situen al voltant dels 11 kg/any i uns 26 kg en el cas del lindà. La comparació de les descàrregues màssiques aquí calculades amb les obtingudes als estudis previs no evidencien cap tendència clara a la disminució (amb l'excepció de l'HCB) (Cid Montañes *et al.*, 1990). Novament, aquest fet posa de manifest la importància de la contaminació per COPs a la zona tot i després de tants anys de la prohibició d'aquests contaminants.

El càlcul dels fluxos màssics comporta implícitament una inexactitud difícil de quantificar (Schwartz i Naiman, 1999; Degens i Donohue, 2002). Aquesta incertesa disminueix quan la freqüència del mostreig és capaç de copsar els principals canvis de la dinàmica natural del riu i de les fluctuacions de les concentracions dels contaminants a l'aigua. Malauradament, les metodologies d'anàlisi dels COPs, normalment llargues i costoses, provoquen que la freqüència de la seva determinació no sigui molt elevada. En aquest estudi es van analitzar els nivells de COPs a l'Ebre amb una freqüència mensual durant un any hidrològic. D'aquesta manera es tingueren en compte les fluctuacions temporals de les concentracions i es consideraren els dos extrems possibles: les condicions de baix cabal i els moments d'avinguda. Anàlogament al que succeeix en altres rius de clima mediterrani, es demostrà que els períodes de crecuda de l'Ebre són clau en la descàrrega anual dels COPs, sobretot a causa de l'augment del transport dels contaminants associats a les partícules en suspensió (Cánovas *et al.*, 2008; Radakovitch *et al.*, 2008). De tota manera, el registre del cabal diari (figura 2.11, *secció 2.3.2.1*, pàg. 72) mostrà l'existència d'altres períodes de crecuda del riu on no va ser possible recollir mostres (desembre 02, març i maig de 2003). Així, les descàrregues màssiques anuals aquí calculades possiblement es troben en cert grau infravalorades respecte a la descàrrega real per aquest període. Malgrat això, es considera que aquestes dades són una contribució importat a l'estudi de les fonts de COPs a la Mediterrània i una bona actualització de les dades preexistents.

Tot i que el transport atmosfèric és efectivament la font predominant d'entrada de COPs al medi marí (Tanabe *et al.*, 1982; Lipiatou i Albaigés, 1994; Tolosa *et al.*, 1997; Breivik i Wania, 2002), les descàrregues del riu poden ser especialment importants a les zones prodeltaiques i a l'àrea costanera. En aquest sentit, la determinació de les concentracions de DDTs i HCB en els sediments de la Mediterrània nord-occidental mostrà que les concentracions més elevades es detectaven als punts més propers a les desembocadures de l'Ebre i del Roine (Tolosa *et al.*, 1995). Posteriorment, a capítol 4 d'aquesta tesi es tractarà aquest tema dins d'un àmbit més global, a tota la Mediterrània, i es constatarà la importància dels rius com a fonts d'entrada de COPs a la conca.

## **2.4. Conclusions**

---





Les conclusions assolides en aquest capítol són les següents:

#### Secció experimental:

- S'ha optimitzat una metodologia analítica adequada per a l'anàlisi dels COPs en la fase dissolta i en les partícules en suspensió de l'aigua de l'Ebre. Els paràmetres de qualitat analítica són satisfactoris i validen els resultats experimentals obtinguts. Tot i això, les baixes concentracions trobades per alguns congèneres de PCBs, properes als límits de detecció/quantificació, augmentaren la incertesa analítica de les mostres menys concentrades.
- La filtració de les mostres pot provocar una adsorció als filtres dels COPs dissolts i infravalorar el seu contingut envers dels COPs a la fase particulada. Aquest fenomen és especialment important en el cas dels COPs més hidrofòbics (PCBs més pesants) que es troben a concentracions traça en aigües d'elevada salinitat. Malgrat això, actualment la filtració continua essent la metodologia més emprada ja que no existeix cap alternativa fiable. Així, els resultats d'aquesta tesi són perfectament comparables amb la bibliografia internacional. De tota manera, és recomanable comprovar la importància d'aquest artefacte analític per cada cas específic.

#### Nivells de contaminació:

- Les concentracions totals d'HCB, HCHs, DDTs i PCBs a l'aigua de l'Ebre es troben entre 0,1 – 34 ng/L. Amb l'excepció de l'HCB, no s'observa cap disminució clara de les concentracions des dels anys vuitanta fins a l'actualitat. La comparació amb les guies de qualitat mostra que la contaminació per COPs és improbable que provoqui efectes negatius sobre l'ecosistema aquàtic receptor, amb l'excepció dels PCBs i DDTs trobats en algunes de les mostres.
- Les concentracions de COPs a l'aigua de l'Ebre són molt variables. Temporalment, les concentracions dissoltes es correlacionen amb el cabal del riu i amb la temperatura de l'aigua superficial. A l'època d'estiatge, amb temperatures elevades i cabals baixos, les concentracions dissoltes són més elevades, probablement com a resultat d'un menor efecte de dilució i un augment de la solubilitat aparent dels compostos. Això sembla indicar que les fonts de COPs dissolts són relativament constants, relacionades amb el nivell de contaminació de fons de la zona, inclosa l'entrada via el transport atmosfèric. En el cas de la fase particulada, el factor de canvi més important és l'augment del cabal ja que provoca un major transport de partícules en suspensió i COPs associats però també té la capacitat de mobilitzar partícules enriquides en COPs (sediment emmagatzemat als embassaments (Flix) i/o altres indrets).
- Les concentracions de COPs a l'Ebre són també molt variables dins d'una mateixa campanya de mostreig. Malgrat això, no s'ha pogut evidenciar un patró geogràfic clar i reproduïble. Tot i això, les concentracions de PCBs i HCB tenen una lleugera tendència a disminuir en direcció a la desembocadura, la qual cosa indicaria que una part important de les fonts d'aquests contaminants es troben localitzades aigües amunt del delta.

- El *p,p'*-DDT és el compost majoritari de les espècies de DDTs analitzades, així que encara es produeixen aportacions recents d'aquest plaguicida a la zona, sobretot lligades a la matèria en suspensió (abundància mitjana del 70 %). Les fonts d'aquesta contaminació poden relacionar-se amb la mobilització de partícules contaminades amb DDT des de diferents indrets de la conca (embassaments (Flix) i/o altres zones de la conca (Montsó)) i/o amb les activitats agrícoles (aplicació directa del DDT o indirecta a través del dicofol). La distribució espacial d'aquest compost, amb pics de concentració en punts intermedis dins l'estuari, probablement indica l'aportació de DDT a través de les activitats agrícoles desenvolupades al delta.
- El comportament del lindà, bàsicament present en la fase dissolta, és totalment diferent al de la resta dels COPs estudiats. La seva variabilitat temporal i espacial no es relaciona amb cap de les variables estudiades (cabal, temperatura, carboni orgànic, etc.) i probablement és el resultat dels usos recents d'aquest plaguicida a la conca hidrogràfica de l'Ebre i a la zona deltaica.

#### Introducció de COPs a la Mediterrània:

- S'han estimat els fluxos anuals de descàrrega de COPs de l'Ebre a la Mediterrània. En aquest càlcul s'han considerat períodes de baix cabal i moments de crescuda del riu. El riu Ebre descarrega anualment al voltant de 80 kg de PCBs (7 ICES), 50 kg de DDTs (33 kg de *p,p'*-DDT), 26 kg de  $\gamma$ -HCH i 11 kg d'HCB.
- Els continguts de matèria en suspensió de l'Ebre (<15 mg/L) no són molt elevats i, com a conseqüència, gran part del fluxos de COPs es transporten a través de la fase dissolta (75 % del transport total de PCBs, 66 % de l'HCB i 99 % en el cas del lindà), amb l'excepció dels DDTs (34 %) i PCBs més pesants (18 % en el cas del PCB-180). No obstant això, durant els períodes d'avinguda aquesta tendència s'inverteix i es produeix un clar increment de la descàrrega d'HCB, DDTs i PCBs al particulat. Les crescudes del riu són un element clau per la descàrrega de COPs al mar ja que produeixen un augment de l'escolament, la lixiviació, l'arrossegament de sòls i la remobilització de sediments. En canvi, la descàrrega cap a mar de compostos més solubles com el lindà no està tan influenciada per les avingudes, sinó que depèn bàsicament de la dinàmica de les concentracions a l'aigua.

## **2.5. Conclusions (english)**

---



The main conclusions reached in this chapter are as follows:

#### Experimental section:

- A suitable analytical methodology for the analysis of POPs in the Ebro river water has been optimized, for both the particulate and dissolved phases. Analytical quality parameters are generally satisfactory, validating the results obtained. However, the low concentrations found for some PCB congeners, with values close to detection and quantification limits, increased uncertainty for the less contaminated samples.
- Filtration of samples can cause a bias in quantification of the amount of dissolved contaminants due to filter sorption. The phenomenon is especially important in the case of the most hydrophobic POPs (heavier PCBs) that are found in very low concentrations in waters of high salinity. In spite of this, filtration of samples is actually the most commonly used methodology due to the lack of a reliable alternative. The results of this Thesis are therefore perfectly comparable to those in the international literature. Nevertheless, the importance of this potential artefact should be checked for each specific situation.

#### Levels of contamination:

- The concentrations of total HCB, HCHs, DDTs and PCBs (sum of 32 congeners) in the waters of the Ebro are in the range of 0,1 – 34 ng/L. With the exception of HCB, no clear decrease in concentrations has been observed since the 1980s. Comparison of these values with the ecotoxicological guidelines shows that it cannot be ruled out that PCBs and particularly DDTs in some samples, could have some adverse effects on the aquatic ecosystem.
- Concentrations of POPs in the Ebro water are highly variable. Over time, dissolved concentrations correlate well with river flow and water temperature. With high temperatures and low river flow, dissolved concentrations are at their highest, probably as a result of the lesser effect of dilution and an increase in the apparent solubility of the contaminants. This seems to indicate that sources of POPs in the dissolved phase are quite constant, and related with the background level of contamination in the area, including the atmospheric transport. In the particulate phase, the increase in river flow is crucial because it implies greater transportation of suspended particles as well as the ability to mobilise material with high concentrations of POPs (sediment stored in dams and/or other terrestrial materials).
- POP concentrations in the Ebro are also highly variable within the same sampling campaign. No clear and reproducible geographical pattern has been detected, even though the concentrations of PCBs and HCB seem to diminish slightly downstream, probably indicating that an important part of the inputs come from sources located upstream from the delta.
- *p,p'*-DDT is the most abundant of all DDT species, indicating that recent inputs of this pesticide are entering the area, mainly associated to particulate matter (average abundance of 70%). The sources of this pollution can be related to the transportation of particles with high concentrations of DDT (sediment stored in dams (Flix) or other areas in the basin (Monzón)) or to the agricultural activities in the region (direct application of DDT or indirect due

to dicofol). The spatial distribution of this pesticide, with peaks of concentration at intermediate points in the estuary, possibly reflects the fact that inputs of DDT are also related to agricultural activities carried out in the Delta.

- The variability of lindane, basically found in the dissolved phase, is totally different to that of the other POPs studied. This variability over time and space does not correlate with any of the variables considered (flow, organic carbon, temperature, etc.), probably as a consequence of recent uses of this pesticide in the river basin and in the Delta.

#### POPs loads to the Mediterranean:

- An estimate of POP loads from the Ebro River into the Mediterranean has been carried out, considering both low and high flow conditions. The Ebro annually discharged around 80 kg of PCBs (7 ICES), 50 kg of DDTs (33 kg of *p,p'*-DDT), 26 kg of  $\gamma$ -HCH and 11 kg of HCB.
- As a consequence of low concentrations of suspended organic matter in the Ebro (<15 mg/L), most POP loads are transported through the dissolved phase (75% of the total flow of PCBs, 66% of HCB and 99% in the case of lindane), with the exception of DDTs (34%) and the heavier PCBs (18% in the case of PCB-180). However, this trend is reversed at times of high river flow and an increase of HCB, DDTs and PCBs transported in association with suspended matter takes place. Rises in the river are a key element for POP loads to the Mediterranean due to the increase of runoff, lixiviation, dragging of soils and the remobilization of sediments. However, the discharge of more soluble compounds such as lindane is not influenced by flood episodes to the same extent, and it is basically controlled by the variability of concentrations in water.

## 2.6. Referències

- ACA. 2005. Agència Catalana de l'Aigua. Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats i altres contaminants a l'Ebre. <http://mediambient.gencat.net/cat/>.
- Albaigés, J., Farrán, A., Soler, M., Gallifa, A. i Martín, P. 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutants hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of western Mediterranean fishes. *Marine Environmental Research*, 22: 1-18.
- Alberto, L. J. i Nadal, J. 1981. Residuos organoclorados en huevos de diez especies de aves del Delta del Ebro. *Publicaciones del Departamento de Zoología de la Universidad de Barcelona*, 8: 73-83.
- ANZECC. 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, Artarmon NSW.
- Atkinson, M. i Smith, S. V. 1983. C:N:P ratios of benthic marine plants. *Limnology and Oceanography*, 28: 568-574.
- Ballschmiter, K. i Zell, M. 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 302: 20-31.
- Barceló, D. i Hennion, M. C. 1997. Sampling of polar pesticides from water matrices. *Analytica Chimica Acta*, 338: 3-18.
- Bates, T. S., Hamilton, S. E. i Cline, J. D. 1983. Collection of suspended particulate matter for hydrocarbon analyses: continuous flow centrifugation vs filtration. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 16: 107-112.
- Bayona, J. M. i Díez, S. 2001. La contaminació química de la cuenca baixa del riu Ebro. Posibles incidències associades al P.H.N. En: Prat, N. i Ibáñez, C. El curso inferior del Ebro y su Delta. Situación actual. Impacto ambiental del Plan Hidrológico Nacional. Un nuevo modelo de gestión del agua para el bajo Ebro. Universidad de Barcelona, Barcelona, p. 191-201.
- Bosch Suades, C., Grimalt, J. O., Gispert, J. R., Roig, R. i García, E. 2008. Organochlorine compounds in agricultural soils and crops irrigated with Ebre River water collected downstream from the residues of a chloro-alkali plant. *Industrial pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture*, Campus Tarragona Centre. Tarragona, 6-8 February 2008. Sponsored by the Agència Catalana de l'Aigua, the Agència de Residus de Catalunya and the Department de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach. 2. Emissions. *Science of the Total Environment*, 290: 199-224.
- Brevik, K. i Wania, F. 2002. Mass budgets, pathways, and equilibrium states of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment. *Environmental Science and Technology*, 36: 1024-1032.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach. 3. An update. *Science of the Total Environment*, 377: 296-307.
- Bremle, G. i Larsson, P. 1997. Long-term variations of PCB in the water of a river in relation to precipitation and internal sources. *Environmental Science and Technology*, 31: 3232-3237.
- Brown, M. P., Werner, M. B., Sloan, R. J. i Simpson, K. W. 1985. Polychlorinated biphenyls in the Hudson River. *Environmental Science and Technology*, 19: 656-661.
- C.H.E. 2004. Estudio sobre la repercusiones de la presencia de DDTs y mercurio en aguas del río Cinca medio sobre la fauna ictícola. Confederación Hidrográfica del Ebro. Comisaría de Aguas. Área de Gestión Medioambiental.
- Cánovas, C. R., Hubbard, C. G., Olías, M., Nieto, J. M., Black, S. i Coleman, M. L. 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350: 25-40.
- Carter, C. W. i Suffet, I. H. 1982. Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology*, 16: 735-740.
- Cauwet, G. 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. *Marine Chemistry*, 32: 269-283.
- Cid Montañes, J. F., Risebrough, R. W., De Lappe, B. W., Mariño, M. G. i Albaigés, J. 1990. Estimated inputs of organochlorines from the river Ebro into the Northwestern Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 21: 518-523.



- Chevreuil, M., Chesterikoff, A. i Létolle, R. 1987. PCB pollution behaviour in the River Seine. *Water Research*, 21: 427-434.
- Chevreuil, M., Granier, L., Chesterikoff, A. i Létolle, R. 1990. Polychlorinated biphenyls partitioning in waters from river, filtration plant and wastewater plant: the case for Paris (France). *Water Research*, 24: 1325-1333.
- Chin, Y.-P., Aiken, G. R. i Danielsen, K. M. 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science and Technology*, 31: 1630-1635.
- Chiou, C. T., Porter, P. E. i Schmedding, D. W. 1983. Partitioning equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science and Technology*, 17: 227-231.
- Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I. i Kile, D. E. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and Technology*, 20: 502-508.
- Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1997. Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in western Mediterranean seawater. *Marine Chemistry*, 57: 313-324.
- de la Cal, A., Eljarrat, E., Raldúa, D., Durán, C. i Barceló, D. 2008. Spatial variation of DDT and its metabolites in fish and sediment from Cinca River, a tributary of Ebro River (Spain). *Chemosphere*, 70: 1182-1189.
- Degens, B. P. i Donohue, R. D. 2002. Sampling Mass Loads in Rivers - A Review of Approaches for Identifying, Evaluating and Minimising Estimation Errors. Water and Rivers Commission, Water Resource Technical Series No WRT 25.
- Dickhut, R. M., Cincinelli, A., Cochran, M. i Ducklow, H. W. 2005. Atmospheric concentration and air-water flux of organochlorine pesticides along the Western Antarctic Peninsula. *Environmental Science and Technology*, 39: 465-470.
- Discroll, M. S., Hassett, J. P. i Fish, C. L. 1991. Extraction efficiencies of organochlorine compounds from Niagara River water. *Environmental Science and Technology*, 25: 1432-1439.
- Duarte, C. M. 1992. Nutrient concentration of aquatic plants: patterns across species. *Limnology and Oceanography*, 37: 882-889.
- EPA. 2006. National Recommended Water Quality Criteria. United States Environmental Protection Agency. <http://epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>.
- ERCROS. 2008. La fábrica de Ercros, S.A. en Flix. <http://www.ercros.es/>.
- European Commission. 2006. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. Commission of the European Communities. (COM(2006) 398 final) (SEC(2006) 947). [http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/surface\\_water.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/surface_water.htm).
- Evans, H. E. 1988. The binding of three PCB congeners to dissolved organic carbon in freshwaters. *Chemosphere*, 17: 2325-2338.
- Feely, R. A. 1975. Major element composition of the particulate matter in the near-bottom nepheloid layer of the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 3: 121-156.
- Fernández, M. A., Alonso, C., González, M. J. i Hernández, L. M. 1999. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro river (Spain). *Chemosphere*, 38: 33-43.
- Ferreira, A. M., Martins, M. i Vale, C. 2003. Influence of diffuse sources on levels and distribution of polychlorinated biphenyls in the Guadiana River estuary, Portugal. *Marine Chemistry*, 83: 175-184.
- Fischer, R. C., Krämer, W. i Ballschmiter, K. 1991. Hexachlorocyclohexane isomers as markers in the water flow of the Atlantic Ocean. *Chemosphere*, 23: 889-900.
- Font, G., Mañes, J., Moltó, J. C. i Picó, Y. 1996. Current developments in the analysis of water pollution by polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 733: 499-471.
- Frame, G. M., Cochran, M. i Bowadt, S. 1996. Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *Journal of High Resolution Chromatography*, 19: 657-668.
- Frame, G. M. 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclor on 20 different HRGC columns. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357: 714-722.

- Froese, K. L., Verbrugge, D. A., Snyder, S. A., Tilton, F., Tuchman, M., Ostaszewski, A. i Giesy, J. P. 1997. PCBs in the Detroit River Water Column. *Journal of Great Lakes Research*, 23: 440-449.
- García-Flor, N., Guitart, C., Ábalos, M., Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 2005. Enrichment of organochlorine contaminants in the sea surface microlayer: an organic carbon-driven process. *Marine Chemistry*, 96: 331-345.
- GENCAT. 2007. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Informació del riu Ebre a Flix. [http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio\\_ambiental/Flix/inici.jsp](http://mediambient.gencat.net/cat/ciudadans/informacio_ambiental/Flix/inici.jsp).
- Godfrey, J. T., Foster, G. D. i Lippa, K. A. 1995. Estimated annual loads of selected organic contaminants to Chesapeake Bay via a major tributary. *Environmental Science and Technology*, 29: 2059-2064.
- Goñi, M. A., Cathey, M. W., Kim, Y. H. i Voulgaris, G. 2005. Fluxes and sources of suspended organic matter in an estuarine turbidity maximum region during low discharge conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 63: 683-700.
- Gordon, D. C. J. i Cranford, P. J. 1985. Detailed distribution of dissolved and particulate organic matter in the Arctic Ocean and comparison with other oceanic regions. *Deep-Sea Research*, 32: 1221-1232.
- Grimalt, J. O., Gómez-Belinchón, J. I., Llop, R. i Albaigés, J. 1988. Water-phase distribution of hexachlorobenzene in a deltaic environment (Ebre Delta, Western Mediterranean). *Chemosphere*, 17: 1893-1903.
- Guillén, J. i Palanques, A. 1992. Sediment dynamics and hydrodynamics in the lower course of a river highly regulated by dams: the Ebro River. *Sedimentology*, 39: 567-579.
- Guillén, J. i Palanques, A. 1997. A historical perspective of the morphological evolution in the lower Ebro river. *Environmental Geology*, 30: 174-180.
- Gunnarsson, J. S. i Rosenberg, R. 1996. Eutrophication increases the association of PCB to dissolved organic matter in marine microcosms. *Marine Pollution Bulletin*, 33: 100-111.
- Hedges, J. I., Clark, W. A., Quay, P. D., Richey, J. E., Devol, A. H. i Santos, U. M. 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon river. *Limnology and Oceanography*, 31: 717-738.
- Hedges, J. I., Keil, R. G. i Benner, R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27: 195-212.
- HELCOM. 1993. Second Baltic Sea pollution load compilation. Baltic Sea Environment Proceedings No. 45. Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki.
- Helsel, D. R. 1990. Less than obvious: statistical treatment of data below the detection limit. *Environmental Science and Technology*, 24: 1766-1774.
- Hermans, J. H., Smedes, F., Hofstraat, J. W. i Cofino, W. P. 1992. A method for estimation of chlorinated biphenyls in surface waters: influence of sampling method on analytical results. *Environmental Science and Technology*, 26: 2028-2035.
- Horzempa, L. i Di Toro, D. 1983. The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. *Water Research*, 17: 851-859.
- Huertas, D. i Grimalt, J. O. 2008. Organochlorine compounds accumulated in toxic chloro-alkali plant waste in Flix reservoir: influence in fish downstream. Industrial pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture., Campus Tarragona Centre. Tarragona, 6-8 February 2008. Sponsored by the Agència Catalana de l'Aigua, the Agència de Residus de Catalunya and the Department de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya.
- Ibáñez, C., Rodríguez-Capitolo, A. i Prat, N. 1995. The combined impacts of river regulation and eutrophication on the dynamics of the salt wedge and the ecology of the lower Ebro River (North-east Spain). En: Harper, D. M. i Ferguson, J. D. *The ecological basis for river management*. John Wiley and Sons, New York, p. 105-114.
- Ibáñez, C., Prat, N. i Canicio, A. 1996. Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro river and its estuary. *Regulated rivers: research and management*, 12: 51-62.
- Ibáñez, C., Canicio, A., Day, J. W. i Curcó, A. 1997. Morphologic development, relative sea level rise and sustainable management of water and sediment in the Ebre Delta, Spain. *Journal of Coastal Conservation*, 3: 191-202.
- Ibáñez, C., Saldaña, J. i Prat, N. 1999. A model to determine the advective circulation in a three layer, salt wedge estuary: application to the Ebre river estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 271-279.

- Knox, G. A. 2000. Estuarine ecosystems: a systems approach. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Ko, F.-C. i Baker, J. E. 2004. Seasonal and annual loads of hydrophobic organic contaminants from the Susquehanna River basin to the Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 840-851.
- Kou, D. i Mitra, S. 2003. Extraction of semivolatile organic compounds from solid matrices. En: Mitra, S. *Sample preparation techniques in analytical chemistry*. Wiley-Interscience, New Jersey, p. 139-182.
- Lacorte, S., Raldúa, D., Martínez, E., Navarro, A., Díez, S., Bayona, J. M. i Barceló, D. 2006. Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). *Environmental Pollution*, 140: 471-482.
- Larsen, B., Bowadt, S. i Facchetti, S. 1993. Separation of toxic congeners from PCB mixtures on two series coupled narrow-bore columns (50 m Sil-8 and 25 HT-59). En: Albaigés, J. *Environmental Analytical Chemistry of PCBs*. Gordon and Breach Science Publishers, p. 3-24.
- Larsson, P., Okla, L., Tyding, S.-O. i Westöö, B. 1990. Contaminant sediment as a source of PCB in a river system. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 47: 746-754.
- Lau, Y. L., Oliver, B. G. i Krishnappan, B. G. 1989. Transport of some chlorinated contaminants by the water, suspended sediments, and bed sediments in the St. Clair and Detroit Rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 293-301.
- Li, J., Zhang, G., Qi, S., Li, X. i Peng, X. 2006. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, 372: 215-224.
- Lipiatou, E. i Albaigés, J. 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry*, 48: 153-164.
- Liu, K.-K., Kao, S.-J., Wen, L.-S. i Chen, K.-L. 2007. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter and biogeochemical processes in the eutrophic Danshuei Estuary in northern Taiwan. *Science of the Total Environment*, 382: 103-120.
- Loconto, P. R. 2006. *Trace Environmental Quantitative Analysis. Principles, Techniques and Applications*. Second Edition. CRC Taylor and Francis, Boca Raton.
- Lourencetti, C., Grimalt, J. O., López, J. A., Vericat, D. i Batalla, R. J. 2008. Influence of Ebro River flow regimes on the mobilization of chlorinated POPs. *Industrial pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture*, Campus Tarragona Centre. Tarragona. Sponsored by the Agència Catalana de l'Aigua, the Agència de Residus de Catalunya and the Department de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya.
- Llorente, G., Ruiz, X. i Nadal, J. 1984. Teneur en organochlorés du canard colverd dans le delta de l'Ebre. En: VII Journées Études Pollutions. CIESM, Lucerne, p. 451-459.
- MacDougall, D., Amore, F. J., Cox, G. V., Crosby, D. G., Estes, F. L., Freeman, D. H., Gibbs, W. E., Gordon, G. E., Keith, L. H., Lal, J., Langner, R. R., McClelland, N. I., Phillips, W. F., Pojasek, R. S., Sievers, R. E., Smerko, R. G., Wimert, D. C., Crummett, W. B., Libby, R., Laitinen, H. A., Reddy, R. M. i Taylor, J. K. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry*, 52: 2242-2249.
- MacGregor, J. S. 1976. DDT and its metabolites in the sediments of southern California. *Fishery Bulletin*, 74: 27-35.
- Mañosa, S., Mateo, R. i Guitart, R. 2001. A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife. *Environmental Monitoring and Assessment*, 71: 187-205.
- Martijn, A., Bakker, H. i Schreuder, R. H. 1993. Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 51: 178-184.
- Meharg, A. A., Wright, J., Leeks, G. J. L., Wass, P. D., Owens, P. N., Walling, D. E. i Osborn, D. 2003. PCB congener dynamics in a heavily industrialized river catchment. *Science of the Total Environment*, 314-316: 439-450.
- Mouvet, C. i Jücker, C. 1997. Influence of various filters on the concentration of pesticides dissolved in water. *Environmental Science and Technology*, 31: 2434-2437.
- Müller, P. J. 1977. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 765-776.
- Navarro, A., Tauler, R., Lacorte, S. i Barceló, D. 2006. Chemometrical investigation of the presence and distribution of organochlorine and polyaromatic compounds in sediments of the Ebro River basin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385: 1020-1030.

- Newman, M. C., Dixon, P. M., Looney, B. B. i Pinder, J. E. 1989. Estimating mean and variance for environmental samples with below detection limit observations. *Journal of American Water Resources Association*, 25: 905-916.
- Palanques, A., Plana, F. i Maldonado, A. 1990. Recent influence of man on the Ebro margin sedimentation system, northwestern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 95: 247-263.
- Pastor, D., Jover, L., Ruiz, X. i Albaigés, J. 1995. Monitoring organochlorine pollution in Audouin's Gull eggs: the relevance of sampling procedures. *Science of the Total Environment*, 162: 215-223.
- Pham, T., Lum, K. i Lemieux, C. 1996. Seasonal variation of DDT and its metabolites in the St. Lawrence River (Canada) and four of its tributaries. *Science of the Total Environment*, 179: 17-26.
- Piérard, C., Budzinski, H. i Garrigues, P. 1996. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environmental Science and Technology*, 30: 2776-2783.
- PNA. 2007. Plan nacional de aplicación del Convenio de Estocolmo y el Reglamento 850/2007 sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Subdirección General de calidad del aire y prevención de riesgos del Ministerio de Medio Ambiente, <http://www.pops.int/documents/implementation/nips/submissions/default.htm>.
- Porte, C. i Albaigés, J. 1993. Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans and fishes. Implication in biomonitoring studies. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 26: 273-281.
- Prat, N. i Ibáñez, C. 2003. *Avaluació crítica del Pla Hidrològic Nacional i proposta per a una gestió sostenible de l'aigua del baix Ebre*. Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències Biològiques, Barcelona.
- Qiu, X., Zhu, T., Li, J., Pan, H., Li, Q., Miao, G. i Gong, J. 2004. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environmental Science and Technology*, 38: 1368-1374.
- Qiu, X., Zhu, T., Yao, B., Hu, J. i Hu, S. 2005. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science Technology*, 39: 4385-4390.
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Olivier, P., Ludwig, W., Grenz, C. i Probst, J.-L. 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 77: 285-295.
- Rasenberg, M. H. C. i van de Plassche, E. J. 2003. Risk profile and summary report for dicofol dossier prepared for the UNECE Convention on Long-range transboundary air pollution's expert group on POPs. Ministry of VROM/DGM. 4I0002.A1/R0012/EVDP/Nijm.
- Rawa-Adkonis, M., Wolska, L. i Namiesnik, J. 2006. Analytical procedures for PAH and PCB determination in water samples - error sources. *Critical reviews in Analytical Chemistry*, 36: 63-72.
- Ridal, J. F., Kerman, B., Durham, L. i Fox, M. E. 1996. Seasonality of air-water fluxes of hexachlorocyclohexanes in Lake Ontario. *Environmental Science and Technology*, 30: 852-858.
- Risebrough, R. W., De Lappe, B. W., Walker II, W., Simoneit, B. R. T., Grimalt, J., Albaigés, J., Garcia Regueiro, J. A., Ballester i Nolla, A. i Mariño Fernandez, M. 1983. Application of the Mussel Watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro Delta. *Marine Pollution Bulletin*, 14: 181-187.
- Ruiz, X., Llorente, G. i Nadal, J. 1984. Distribution patterns of organochlorine compounds in five tissues of *Bubulcus ibis* nestlings (Ardeidae) from the Ebro delta, Northeast Spain. *Vie et Milieu*, 34: 21-26.
- Ruiz, X. i Llorente, G. A. 1991. Seasonal variation of DDT and PCB accumulation in muscle of carp (*Cyprinus carpio*) and eels (*Anguilla anguilla*) from the Ebro Delta, Spain. *Vie et Milieu*, 41: 133-140.
- Ruiz, X., Petriz, J. i Jover, L. 1992. PCB and DDT contamination of heron eggs in the Ebro delta, Spain. *IWRB Special Publications*, 20: 115-117.
- Ruttenberg, K. C. i Goñi, M. A. 1997. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, 139: 123-145.
- Safe, S., Safe, L. i Mullin, M. 1985. Polychlorinated biphenyls: congener-specific analysis of a commercial mixture and a human milk extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33: 24-29.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E. i Etcheber, H. 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry*, 79: 229-242.

- Schultz, D. E., Petrick, G. i Duinker, J. C. 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science and Technology*, 23: 852-859.
- Schulz, D. E., Petrick, G. i Duinker, J. C. 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science and Technology*, 23: 852-859.
- Schwartz, S. S. i Naiman, D. Q. 1999. Bias and variance of planning level estimates of pollutant loads. *Water Resources Research*, 35: 3475-3487.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. i Imboden, D. M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Second Edition. John Wiley, New York.
- Shiu, W.-Y., Wania, F., Hung, H. i Mackay, D. 1997. Temperature dependence of aqueous solubility of selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and dibenzofuran. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42: 293-297.
- Sierra, J. P., Sánchez-Arcilla, A., González del Río, J., Flos, J., Movellán, E., Mösso, C., Martínez, R., Rodilla, M., Falco, S. i Romero, I. 2002. Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. *Continental Shelf Research*, 22: 361-378.
- Sokal, R. R. i Rohlf, F. J. 1995. *Biometry: the Principles and Practice of Statistics in Biological Research*. 3rd edition. W.H. Freeman and Co., New York.
- Solé, M., Porte, C., Pastor, D. i Albaigés, J. 1994. Long-term trends of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides in mussels from the western Mediterranean coast. *Chemosphere*, 28: 897-903.
- Swindlehurst, R. J., Johnston, P. A., Tröndle, S., Stringer, R. L., Stephenson, A. D. i Stone, I. M. 1995. Regulation of toxic chemicals in the Mediterranean: the need for an adequate strategy. *Science of the Total Environment*, 171: 243-264.
- Tanabe, S., Tatsukawa, R., Kawano, M. i Hidaka, H. 1982. Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCB (BHC) isomers and DDT compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Antarctic Oceans. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 38: 137-148.
- Teil, M. J., Blanchard, M., Chesterikoff, A. i Chevreuil, M. 1998. Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France). *Science of the Total Environment*, 218: 103-112.
- Terrado, M., Barceló, D. i 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.
- Thompson, M. i Wood, R. 1993. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 65: 2123-2144.
- Thompson, M., Ellison, S. L. R. i Wood, R. 2006. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 78: 145-196.
- Thomsen, V., Schatzlein, D. i Mercurio, D. 2003. Limits of detection in spectroscopy. *Spectroscopy*, 18: 112-114.
- Thornton, S. F. i McManus, J. 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38: 219-233.
- Thurman, E. M., Ferrer, I. i Zweigenbaum, J. A. 2006. High-resolution and accurate mass analysis of xenobiotics in food. *Analytical Chemistry*, 78: 6703-6708.
- Tolosa, I., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes and budgets of organochlorinated compounds in the northwest mediterranean sediments. *Environmental Science and Technology*, 29: 2519-2527.
- Tolosa, I., Readman, J. W., Fowler, S. W., Villeneuve, J. P., Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1997. PCBs in the western Mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Research II*, 44: 907-928.
- Tronczynski, J. i Moisan, K. 1996. Contaminants organiques organoazotés et organochlorés dissous et particulaires dans le Rhône; Suivi annuel juin 1994 – août 1995 a Arles: niveaux des concentrations et evaluation des flux bruts du Rhône a la Mediterranee. Rapport scientifique IFREMER. DEL/CCM.

- Turnewitsch, R., Springer, B. M., Kiriakoulakis, K., Vilas, J. C., Aristegui, J., Wolff, G., Peine, F., Werk, S., Graf, G. i Waniek, J. J. 2007. Determination of particulate organic carbon (POC) in seawater: the relative methodological importance of artificial gains and losses in two glass-fiber-filter based techniques. *Marine Chemistry*, 105: 208-228.
- Uhle, M. E., Chin, Y.-P., Aiken, G. R. i McKnight, D. M. 1999. Binding of polychlorinated biphenyls to aquatic humic substances: the role of substrate and sorbate properties on partitioning. *Environmental Science and Technology*, 33: 2715-2718.
- UNEP. 2002. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Mediterranean Regional Report. United Nations Environmental Programme, Switzerland.
- UNEP/MAP. 2003. Riverine transport of water, sediment and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No. 141. UNEP/MAP, Athens.
- UNEP/MAP. 2004a. Transboundary Diagnostic Analysis (T.D.A.) for the Mediterranean Sea. UNEP/MAP, Athens.
- UNEP/MAP. 2004b. Guidelines for river (including estuaries) pollution monitoring programme for the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 151. UNEP/MAP, Athens.
- Venkatesan, M. I., Greene, G. E., Ruth, E. i Chartrand, A. B. 1996. DDTs and dumsite in the Santa Monica Basin, California. *Science of the Total Environment*, 179: 61-71.
- Verbrugge, D. A., Giesy, J. P., Mora, M. A., Williams, L. L., Rossmann, R., Moll, R. A. i Tuchman, M. 1995. Concentrations of dissolved and particulate polychlorinated biphenyls in water from the Saginaw River, Michigan. *Journal of Great Lakes Reseach*, 21: 219-233.
- Vericat, D. i Batalla, R. J. 2006. Sediment transport in a large impounded river: The lower Ebro, NE Iberian Peninsula. *Geomorphology*, 79: 72-92.
- Villeneuve, J. P., de Mora, S. J. i Cattini, C. 2002. World-wide and Regional Intercomparison for the Determination of Organochlorine Compounds and Petroleum Hydrocarbons in Sediment Sample IAEA-417. IAEA/AL/131 (IAEA/MEL/71). International Atomic Energy Agency (IAEA). Marine Environment Laboratory, Monaco.
- Villeneuve, J. P., de Mora, S. J. i Cattini, C. 2004. World-wide and Regional Intercomparison for the Determination of Organochlorine Compounds and Petroleum Hydrocarbons in Mussel Tissue IAEA-432. IAEA/AL/146 (IAEA/MEL/74). International Atomic Energy Agency. Marine Environment Laboratory, Monaco.
- Walling, D. E. i Webb, B. W. 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin*, 16: 488-492.
- Wan, Y., Hu, J., Liu, J., An, W., Tao, S. i Jia, Z. 2005. Fate of DDT – related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe basin, North China. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 439-445.
- Wang, X.-C., Chen, R. F. i Berry, A. 2003. Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain *n*-alkanes and stable carbon isotope compositions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58: 917-928.
- WHO. 1989. DDT and its derivatives - Environmental aspects. World Health Organization. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva.



# CAPÍTOL 3:

## La falca salina al delta de l'Ebre: caracterització general i distribució vertical dels COPs

---



*"For many of us, water simple flows from a faucet, and we think little about it beyond this point of contact. We have lost a sense of respect for the wild river, for the complex workings of a wetland, for the intricate web of life that water supports"*

Sandra Postel. Last Oasis: Facing Water Scarcity (1992).

3.1. Introducció al capítol	
3.1.1. Els estuaris de falca salina.....	123
3.1.2. La falca salina al delta de l'Ebre.....	125
3.1.3. Contextualització i objectius específics.....	126
3.2. Metodologia experimental	
3.2.1. Estratègia de mostreig.....	129
3.2.2. Abundància dels isòtops estables del carboni en compostos lípidics	
3.2.2.1. Determinació analítica dels esterols i els alcohols grassos.....	130
3.2.2.2. Determinació isotòpica.....	133
3.3. Resultats i discussió	
3.3.1. Caracterització general de la falca salina al delta de l'Ebre	
3.3.1.1. Paràmetres fisicoquímics generals.....	140
3.3.1.2. Matèria orgànica particulada.....	142
3.3.1.3. Matèria orgànica dissolta.....	144
3.3.2. Origen i distribució vertical de la matèria orgànica al delta de l'Ebre: marcadors moleculars i signatura isotòpica	
3.3.2.1. Els marcadors moleculars.....	145
3.3.2.2. Els isòtops estables del carboni i la matèria orgànica als estuaris.....	146
3.3.2.3. Aplicació a les partícules en suspensió del perfil vertical de l'Ebre.....	148
3.3.3. Simulació al laboratori de la distribució de COPs en un perfil vertical estratificat	
<u>ARTICLE 3</u> : Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment.....	165
3.3.3.1. Discussió addicional a l'article.....	175
3.3.4. Influència de la falca salina sobre la distribució vertical dels COPs al delta de l'Ebre	
3.3.4.1. Fase particulada.....	176
3.3.4.2. Fase dissolta.....	178
3.3.4.3. Distribució de COPs a la interfície aigua dolça – falca salina.....	179
3.3.4.4. Coeficients de partició (particulat – dissolt) al perfil vertical.....	181
3.4. Conclusions.....	185
3.5. Conclusions (english).....	189
3.6. Referències.....	193





## **3.1. Introducció**

---



### 3.1.1. Els estuaris de falca salina

Pritchard (1967) definí els estuaris com “*cossos d'aigua costaners semitancats que tenen una connexió lliure a mar obert en els quals l'aigua de mar es dilueix amb l'aigua dolça provinent del drenatge continental*”. Els estuaris es classifiquen en diferents categories segons el criteri emprat (geomorfològic, hidrogràfic, en funció de la salinitat, segons el règim de mareas, etc.) (Kennish, 1986). Una de les classificacions potser més acceptada és la proposada per Hansen i Rattray (1966) que es basa en un diagrama d'estratificació–circulació i permet caracteritzar els estuaris en funció de la distribució de la salinitat i la velocitat. Segons aquesta classificació existeixen set tipus d'estuaris. Una d'aquestes tipologies inclou els estuaris de falca salina (*salt-wedge estuaries*) que es caracteritzen per tenir una estratificació vertical elevada (Ibáñez *et al.*, 1997).

La falca salina està present a un estuari quan la descàrrega del riu és suficient com per mantenir un fort gradient entre l'aigua dolça i la salada en contraposició a les forces que provoquen la barreja (turbulència del vent i de les mareas) (Geyer i Farmer, 1989). Aquesta definició implica que la falca salina no és un fenomen permanent, sinó dinàmic i depèn de la relació entre la descàrrega del riu i les forces de barreja. Més recentment, Ibáñez *et al.* (1997) diferenciaren el concepte de règim de falca salina (*salt-wedge regime*) d'un estuari determinat, del terme d'estuari de falca salina (*salt-wedge estuary*). El primer concepte fa referència a una situació hidrològica d'elevada estratificació vertical termohalina que pot donar-se en diferents tipus geomorfològics d'estuaris sota diverses situacions. En canvi, el terme d'estuari de falca salina fa referència a un tipus específic d'estuari en el que existeix una forta estratificació vertical quan la descàrrega fluvial és baixa, mentre que la falca salina és eliminada quan el cabal del riu és elevat (Ibáñez *et al.*, 1997). Els estuaris de falca salina són característics de regions amb un règim de mareas dèbils com ara la Mediterrània (estuari de l'Ebre, del Roine o del Po) o el golf de Mèxic (estuari del Mississipi).

Quan la falca salina està present a un estuari existeix una massa d'aigua dolça o salobre que flueix per sobre d'un cos d'aigua salada posicionat en la zona inferior de la columna d'aigua; entre tots dos hi ha una interfície de canvi: l'haloclina (Rattray i Mitsuda, 1974). El terme *falca salina* fa referència al cos d'aigua salada situat en profunditat. La figura 3.1 mostra un esquema del perfil vertical d'un estuari amb falca salina on es representa la zona de l'haloclina i els perfils de salinitat i velocitat que es troben en profunditat.

El marcat gradient vertical dels estuaris de falca salina limita enormement la barreja vertical (Lewis, 1997). No obstant això, es produeixen processos d'instabilitat a la interfície com a conseqüència del diferencial de velocitats que hi ha entre les dues capes d'aigua que llisquen. Aquest fenomen causa unes pertorbacions en forma d'onades que originen un moviment d'aigua des de la falca salina cap a la capa superficial (*entrainment process*) (Dyer, 1991). Per mantenir el balanç del sistema, la pèrdua d'aigua de la zona profunda es compensada amb un lent moviment de la falca salina en direcció a la capçalera del riu (Legovic, 1991).

La velocitat de la capa superficial que es mou en direcció al mar és elevada però la massa d'aigua situada al fons té una baixa recirculació (figura 3.1) (Rattray i Mitsuda, 1974). Per una descàrrega fluvial relativament estable, el moviment de la falca salina és molt petit i la massa d'aigua salada es pot considerar que queda gairebé segregada (Keulegan, 1966). Les velocitats del corrent de la capa profunda solen ser molt baixes, fins i tot nul·les (Geyer i Farmer, 1989).

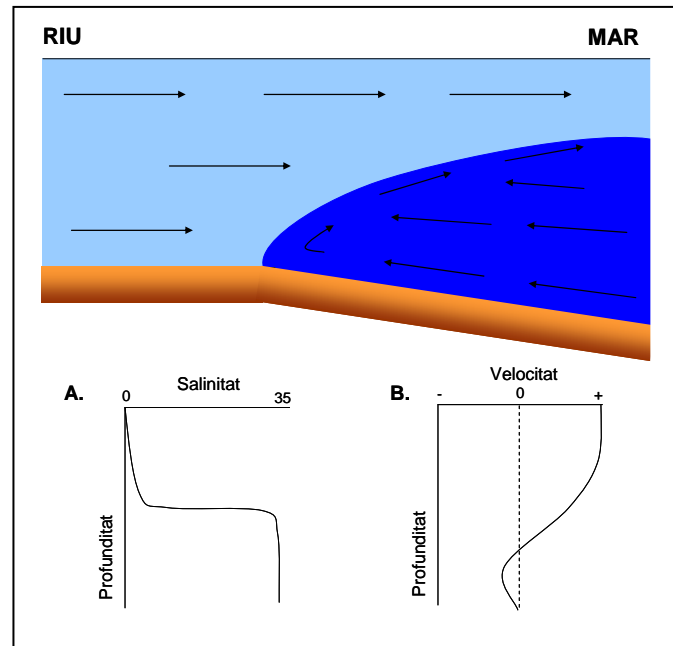


Figura 3.1. Representació d'una secció vertical típica dels estuaris de falca salina. Perfil de salinitat (A.) i velocitat (B.). Adaptat a partir de Morris (1985) i de Bowden (1980).

La falca salina té un efecte sobre la distribució de diverses variables químiques i biològiques, així com també pot provocar un efecte negatiu sobre la qualitat de l'aigua. La zona de la picnoclina actua com una barrera física al transport i provoca que la falca salina pugui romandre aïllada dels corrents superficials i relativament estancada per períodes de temps prolongats. Aquest fet pot causar una anòxia de les aigües profundes i el consegüent efecte negatiu sobre la qualitat de l'aigua (Kurup *et al.*, 1998).

El fort gradient salí vertical pot provocar que la matèria orgànica quedi acumulada a la zona de la interfície i formi una pel·lícula ben definida d'una amplada d'uns pocs centímetres (estuari del Krka, Adriàtic) (Zutic i Legovic, 1987). Aquesta pel·lícula està formada per l'acumulació i la condensació de la matèria orgànica derivada del plàncton (productes de l'excreció i la descomposició) i mostra una estreta semblança als complexos amb propietats tensioactives identificats en altres interfícies (ex. microcapa aire-aigua) (Zutic i Tomaic, 1988; Svetlicic *et al.*, 1991). El temps de residència de les partícules a la interfície és més elevat que en qualsevol altre punt de la columna d'aigua de manera que prenen importància processos com ara la floculació, la complexació i la sorció. Les partícules minerals que sedimenten a través de la interfície poden adsorbir capes orgàniques que transportin el material cap a la capa profunda, mentre que les partícules més lleugeres hi quedaran retingudes. La pel·lícula orgànica de la interfície contribueix a la seva estabilitat, conté una font potencial d'aliment pels organismes heteròtrofs i actua com un trampa per a la retenció i l'acumulació de diversos contaminants (Zutic i Legovic, 1987).

La recerca desenvolupada al voltant dels estuaris de falca salina no és gaire abundant i els estudis existents estan bàsicament centrats en aspectes hidrològics. Encara més, existeix una manca general de coneixement sobre el comportament i la dinàmica dels contaminants en aquests sistemes.

### 3.1.2. La falca salina al delta de l'Ebre

La dinàmica de mareas dèbils de la Mediterrània i el règim hídric del riu Ebre provoquen que la falca salina s'estableixi al seu delta durant diversos mesos de l'any. La formació de la falca salina a l'Ebre, així com el seu avanç i retrocés, depèn de la descàrrega hídrica, tot i que es troba estretament controlada per la morfologia irregular del llit del riu (Ibáñez *et al.*, 1995). Hi ha zones de menor profunditat que actuen com a barrera per a l'avanç de la falca salina. Així, el moviment de la falca no és un procés continu, sinó que depèn de valors crítics de cabal (Ibáñez *et al.*, 1997). D'altra banda, les variacions del nivell del mar, causades per les mareas i les condicions atmosfèriques, també poden tenir un efecte sobre l'evolució de la falca salina, tot i que s'ha vist que no són factors predominants (Guillén i Palanques, 1992; Sierra *et al.*, 2004).

Actualment s'accepta que hi ha un llindar del cabal al voltant dels 400 m<sup>3</sup>/s per sota del qual la falca salina està present a l'estuari (Sierra *et al.*, 2004). Quan el cabal és inferior als 300 m<sup>3</sup>/s, la falca salina progressa ràpidament fins a l'illa de Gràcia, situada a uns 18 km de la desembocadura del riu (figura 2.3, *secció 2.1.1*, pàg. 33) (Prat i Ibáñez, 2003). La falca s'estableix i es queda en aquesta posició de manera permanent mentre no s'assoleixin cabals superiors als 400 m<sup>3</sup>/s. Contràriament, els cabals inferiors als 100 m<sup>3</sup>/s permeten el seu avanç riu amunt fins assolir una zona de graves poc profunda (desembocadura del barranc de la Galera, 32 km de la desembocadura) que en paralitza la seva progressió. Històricament es té constància que la falca salina havia arribat a Tortosa en períodes de forta sequera (figura 2.1, *secció 2.1.1*, pàg. 31). Actualment i a causa de la forta regulació del riu, la falca salina no acostuma a assolir una posició tan avançada.

Diversos estudis han analitzat les característiques hidrològiques de la falca salina al delta de l'Ebre (Guillén i Palanques, 1992; Guillén i Palanques, 1997; Ibáñez *et al.*, 1997; Ibáñez *et al.*, 1999; Sierra *et al.*, 2004), així com les conseqüències de la presència d'aquesta falca sobre la qualitat de l'aigua (Muñoz i Prat, 1990; Ibáñez *et al.*, 1995; Cruzado *et al.*, 2002). Malgrat això, segons el nostre coneixement, no existeix cap treball que estudiï la distribució vertical de la matèria orgànica i els contaminants orgànics en l'estuari estratificat de l'Ebre. Així, aquest treball intentarà contribuir a aquest coneixement.

### 3.1.3. Contextualització i objectius específics

L'objectiu bàsic d'aquest capítol és estudiar la falca salina al delta de l'Ebre, així com la seva influència sobre la distribució vertical de la matèria orgànica i dels COPs. Anàlogament al capítol 2, els resultats científics que es presenten en aquest capítol s'emmarquen dins del projecte d'investigació "*Incidencia de los procesos estuáricos en la dinámica y efectos de contaminantes orgánicos en el delta del Ebro: bases científicas para una gestión sostenible*" del Ministeri de Ciència i Tecnologia.

Després d'una petita introducció a la temàtica d'aquest capítol, s'afegeix un apartat relacionat amb la metodologia experimental en el qual només s'esmentaran aquelles parts no explicades al capítol 2 ja que la resta són comunes. Posteriorment, els resultats assolits s'han organitzat en quatre seccions. Es parlarà d'algunes característiques bàsiques de la falca salina i posteriorment es tractaran aspectes relacionats amb l'origen i la dinàmica vertical de la matèria orgànica al delta de l'Ebre. Finalment, tots els aspectes estudiats ajudaran a comprendre quina és la influència de la falca salina sobre la dinàmica i la distribució vertical dels COPs. El capítol es clourà amb un apartat de conclusions.

Més concretament, els aspectes que s'abordaran són els següents:

- Caracterització de la falca salina al delta de l'Ebre a partir de l'estudi de paràmetres fisicoquímics generals.
- Estudi de diversos marcadors moleculars lipídics i la seva signatura isotòpica (abundància dels isòtops estables del carboni) per conèixer les principals fonts de matèria orgànica particulada a l'estuari i la seva dinàmica vertical.
- Simulació al laboratori d'un perfil vertical estratificat per estudiar simplificadament els processos que afecten la distribució vertical dels COPs dissolts. Aquest estudi es presenta mitjançant una contribució científica a una revista internacional (article 3, *secció 3.4.3*).
- Anàlisi de les concentracions verticals de COPs a l'estuari de l'Ebre per conèixer quins processos afecten la distribució i dinàmica vertical d'aquests contaminants als estuaris de falca salina.

## 3.2. Metodologia experimental

---





### 3.2.1. Estratègia de mostreig

Es van dur a terme tres mostrejos intensius (novembre de 2002, juny i octubre de 2003) en els que es recolliren mostres d'aigua en diversos punts del perfil vertical. Tot i que els punts mostrejats ja han estat anteriorment identificats al capítol 2 (*apartat 2.2.1*), la figura 3.2 recorda les localitzacions considerades en aquest capítol.

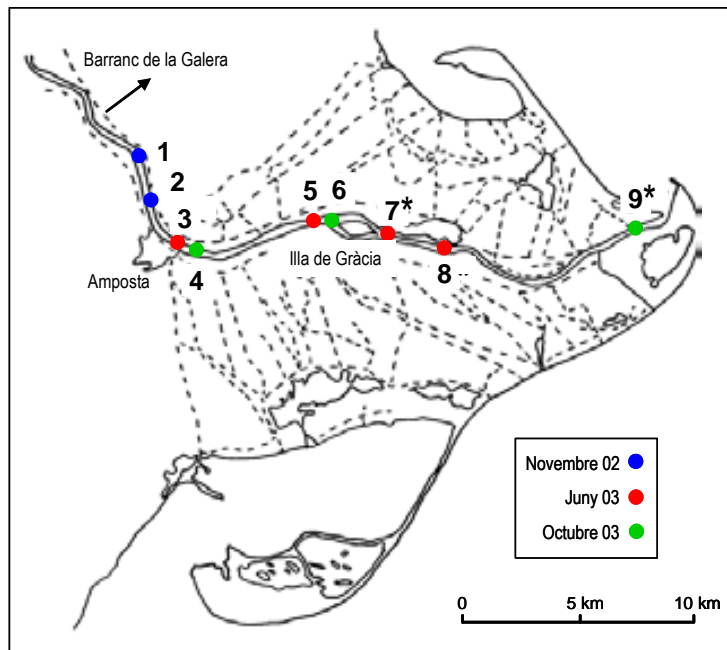


Figura 3.2. Localització dels punts de mostreig tractats en aquest capítol (novembre de 2002 (blau), juny (vermell) i octubre (verd) de 2003).  
\* Localització mostrejada en diferents campanyes.

En aquestes tres campanyes es mostrejaren punts amb presència i absència de la falca salina. En aquest capítol només s'estudiaran aquells punts de mostreig on va ser possible recollir aigua a diferents alçades dins la columna d'aigua. A cada punt es recolliren mostres d'aigua superficial (AS), mostres d'aigua de la zona del fons (AF) i, en algunes ocasions, mostres corresponents a la zona de la interfície (I). La taula 3.1 indica el total de mostres considerades en cada campanya. A les mostres recollides se'ls assignà una codificació que segueix l'exemple següent: AS 4 Oct 03, per indicar una mostra superficial recollida a l'estació 4 (figura 3.2) a la campanya d'octubre de 2003.

Taula 3.1. Mostres considerades en aquest capítol (campanyes de novembre de 2002, juny i octubre de 2003).

Campanya	Punts de mostreig	Mostres recollides*			
		AS	I	AF	Altres
Novembre 2002	1, 2	2	-	2	-
Juny 2003	3, 5, 7, 8, 9	5	2	5	-
Octubre 2003	4, 6, 7, 9	4	2	4	2

\* AS: aigua superficial; AF: aigua del fons; I: interfície; Altres: mostres recollides a diferents alçades dins del perfil vertical.

La metodologia de recollida de les mostres és anàloga a la descrita al capítol 2. En aquestes tres campanyes es va disposar d'una embarcació forabord que va permetre recollir les mostres en una zona propera a la zona central del riu.

Les mostres d'aigua superficial (AS) es van recollir a una profunditat aproximada de 0,5 m des de la superfície mentre que les mostres d'aigua del fons (AF) van ser recollides aproximadament a 0,5 m des del llit del riu.

El sistema de mostreig (figura 2.5, *secció 2.2.1*, pàg. 40) permetia mesurar la salinitat d'una manera simultània a la recollida de la mostra així que es podia comprovar l'existència de la falca salina en cadascun dels punts de mostreig. Per mostrejar la interfície s'obria l'ampolla just en el moment en què es detectava el canvi brusc de salinitat (d'una salinitat aproximada de 0,5–2‰ fins a 32–36 ‰) i posteriorment es comprovava la salinitat total de la mostra recollida. Amb l'objectiu que la mostra de la interfície fos el més representativa possible d'aquesta estreta zona de gran canvi salí, es va reduir al màxim l'amplitud de la boca de l'ampolla mitjançant un tap de tefló amb un forat aproximat d'uns 2–3 cm de diàmetre. Amb això s'intentava que la depressió creada al mostrejar fos el més petita possible i es reduïa així la mescla de l'aigua de la interfície amb l'aigua adjacent. A més, en un dels punts mostrejats (punt 7 de l'octubre) es va fer un mostreig vertical més complet, recollint aigua a cinc fondàries diferents (taula 3.1).

La metodologia de processament i determinació dels COPs és idèntica a la que s'ha explicat amb anterioritat al capítol 2 (*secció 2.2.2, 2.2.3 i 2.2.4*). D'igual manera, l'anàlisi dels paràmetres de qualitat de la metodologia, així com els tractaments estadístics aplicats, han quedat també suficientment descrits a les *seccions 2.2.5 i 2.2.6* del capítol 2. Pel contrari, a continuació es descriurà la metodologia emprada per a la determinació analítica de compostos lipídics i la seva signatura isotòpica ja que no s'ha descrit anteriorment.

## 3.2.2. Abundància dels isòtops estables del carboni en compostos lipídics

A banda dels COPs, el procediment analític emprat permetia també analitzar alguns compostos més polars (figura 2.6, *secció 2.2.2*, pàg. 41). Entre aquests es troben alguns marcadors lipídics que acostumen a ser emprats com a indicadors de l'origen de la matèria orgànica. Amb l'objectiu d'estudiar l'origen biogeoquímic d'aquestes substàncies a l'estuari, es van quantificar a les mostres de material particulat de l'Ebre i se'ls va determinar l'abundància relativa dels isòtops estables del carboni (raó entre l'abundància del  $^{13}\text{C}$  i el  $^{12}\text{C}$ ).

### 3.2.2.1. Determinació analítica dels esterols i dels alcohols grassos

Després de fraccionar els extractes de les mostres, una part important dels compostos lipídics són recollits a la fracció III (figura 2.6, *secció 2.2.2*, pàg. 41). S'han estudiat dos grans grups de lípids, els alcohols grassos (FALS<sup>1</sup>) i els esterols. L'estructura bàsica d'aquests compostos es mostra a la figura 3.3, conjuntament amb l'estructura del fitol, un altre alcohol estudiat en aquest treball.

---

<sup>1</sup> Fatty Alcohols (FALS).

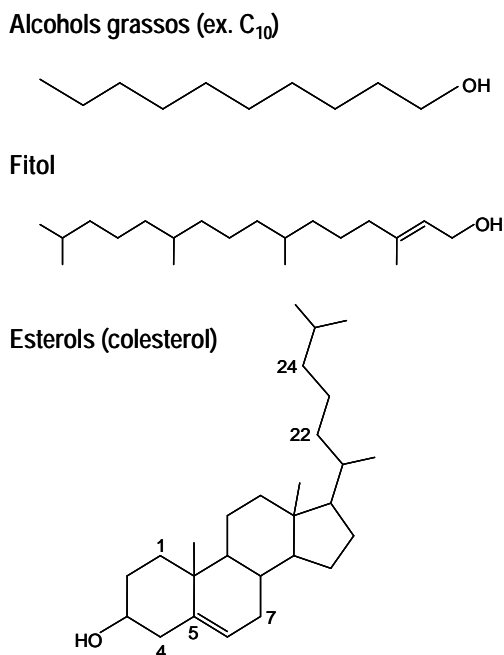


Figura 3.3. Estructura química genèrica dels alcohols grassos (ex. C<sub>10</sub>), el fitol i els esterols (ex. colesterol).

S'han estudiat els alcohols grassos amb cadenes saturades de 14 a 30 àtoms de carboni. En el cas dels esterols, s'han determinat els compostos més abundants. Els esterols es diferencien entre si per l'estructura de la seva cadena lateral, així com per la presència d'insaturacions a l'anell esteroïdal ( $\Delta^5$ ,  $\Delta^7$ ) i a la cadena lateral ( $\Delta^{22}$ ,  $\Delta^{24}$ ) (figura 3.3). Els esterols es classifiquen en diferents grups en funció de la presència o l'absència d'insaturacions a l'anell esteroïdal (estenols i estanols, respectivament), així com en funció de l'existència del grup metil a la posició 4 (4-metilesterols) o la seva absència (4-desmetilesterols).

L'anàlisi cromatogràfica dels lípids s'ha fet per GC-MS (TRACE-GC-MS, Thermo Quest, Austin, TX) en el mode d'impacte d'electrons (70 eV). Les mostres es van injectar en el mode splitless, mantenint l'injector a una temperatura de 280 °C i la separació cromatogràfica s'assolí amb una columna Zebron ZB-5ms de 30 metres (5 % fenil – 95 % dimetilpolisiloxà; 0,25 mm de diàmetre intern i 0,25  $\mu$ m de gruixària de fase) (Phenomenex, Torrance, U.S.A.). El forn cromatogràfic es va programar a una temperatura inicial de 60 °C (1 minut) amb un increment de 10 °C/minut fins als 200 °C i, posteriorment, una rampa de 4 °C/minut fins als 320 °C (10 minuts). A causa de l'escassa volatilitat d'aquests compostos, es van derivatitzar prèviament amb la N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). Aquest agent sililant proporciona els trimetilsilil derivats dels corresponents alcohols (TMS derivats). Es va treballar en el mode d'escaneig complet (*full SCAN*, *m/z* 50-600) i la identificació dels lípids es va fer a partir de les fragmentacions característiques dels TMS derivats. La taula 3.2 identifica els lípids estudiats en aquesta tesi i els seus ions (*m/z*) característics. Els ions característics de cada compost i les seves abundàncies relatives s'han comparat amb la informació existent a la base de dades NIST 98 i a diferents articles científics.

Taula 3.2. Fragments característics de l'espectre de masses dels TMS derivats dels alcohols grassos, fitol i esterols.

COMPOST	<i>m/z</i> característics (TMS derivats)
ALCOHOLS GRASSOS (C <sub>x</sub> )	M M-15 75 73
FITOL	143 123 75 73
ESTEROLS:	
Colest-5-en-3β-ol (Colesterol)	458 443 368 353 329 129
5α-Colestan-3β-ol (Colestanol)	460 445 403 370 355 215
5α-Colestan-3β-ol (Coprostanol)	460 403 370 355 257 215
Colesta-5,22-dien-3β-ol	456 441 366 351 327 255 129 111
5α-Colest-22-en-3β-ol	458 443 374 359 345 257
24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol (Brasicasterol)	470 455 380 365 341 255 129 69
24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol	472 457 374 359 345 257
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol	470 455 386 341 296 129
24-metilcolest-5-en-3β-ol (Campesterol)	472 457 382 367 343 129
24-metil-5α-colestan-3β-ol (Campestanol)	474 459 417 384 369 305 215
24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol (Estigmasterol)	484 469 394 379 355 255 129 83
24-etil-5α-colest-22-en-3β-ol (Estigmastanol)	486 471 374 359 271 257 55
24-etilcolest-5-en-3β-ol (Sitosterol)	486 471 396 381 357 255 129
24-etil-5α-colestan-3β-ol (Sitostanol)	488 473 431 398 383 305 215
24-etilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol	484 469 386 355 296 218 129
4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol (Dinosterol)	500 485 388 359 271 69

M: massa molecular del TMS derivat.

La figura 3.4 mostra un perfil cromatogràfic de la fracció III d'una mostra de partícules en suspensió a on s'identifiquen els lípids estudiats.

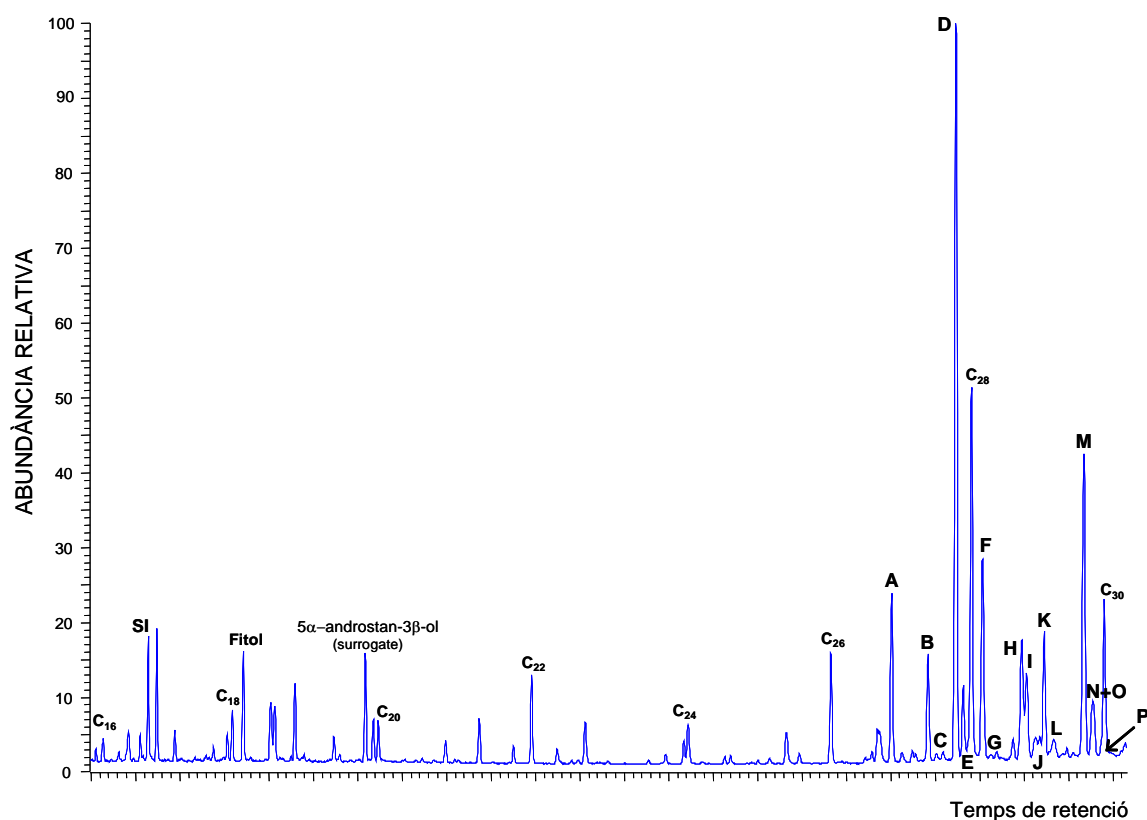


Figura 3.4. Registre total d'ions de la F.III. d'una de les mostres de sòlids en suspensió. C<sub>x</sub>: Alcohols grassos (x: nombre d'àtoms de carboni). A: coprostanol; B: colesta-5,22-dien-3β-ol; C: 5α-colest-22-en-3β-ol; D: colesterol; E: colestanol; F: brasicasterol; G: 24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol; H: 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol; I: campesterol; J: campestanol; K: estigmasterol; L: estigmastanol; M: sitosterol; N: sitostanol; O: 24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol; P: dinosterol; SI: trifenilamina (compost emprat com a patró intern).

La quantificació d'aquests compostos s'ha fet amb rectes de calibratge externes per a l'alcohol behenílic silitat (C<sub>22</sub>) i el colesterol. L'alcohol behenílic silitat s'ha emprat com a patró per a la quantificació dels FALs i el fitol i el colesterol per quantificar els esterols, amb l'excepció del coprostanol per al qual es disposava de patró específic. Es va emprar el mètode de l'estàndard intern emprant la trifenilamina com a patró intern. D'altra banda, els filtres que contenien els sòlids suspesos van ser dopats a l'inici del protocol analític amb el compost *5α-androstan-3β-ol*. Aquest compost s'emprà com a *surrogate* (patró de recuperació) per a controlar l'eficiència de la recuperació dels lípids de les mostres.

### 3.2.2.2. Determinació isotòpica

L'avenç de les tècniques analítiques ha permès que les mesures isotòpiques no només puguin ser determinades en el contingut total d'una mostra, sinó que actualment aquestes raons poden ser determinades als compostos individuals. Aquesta tècnica és coneguda amb les sigles CSIA<sup>2</sup> i és el resultat de l'acoblament de l'espectrometria de masses de relació isotòpica (IRMS)<sup>3</sup> amb la cromatografia de gasos. Per obtenir mesures isotòpiques fiables cal que els anàlits siguin abundants i es trobin cromatogràficament ben resolts. Així, les mesures isotòpiques només es van poder determinar pel cas del fitol i els esterols i FALs més abundants.

Per mesurar els isòtops estables del carboni dels compostos individuals cal que els anàlits, prèviament separats per cromatografia de gasos, siguin convertits a CO<sub>2</sub>. La interfase de conversió acostuma a estar constituïda per un forn de combustió. Així, aquesta tècnica és internacionalment coneguda amb les sigles GC-C-IRMS<sup>4</sup>. Després de la combustió (T > 800 °C), el gas passa per un forn de reducció on els òxids de nitrogen que puguin existir a les mostres són convertits a N<sub>2</sub>.

La composició isotòpica dels materials naturals s'indica majoritàriament mitjançant la notació delta, δ, expressada en unitats per mil (‰). Aquesta notació relaciona la mesura de les mostres amb l'estàndard Pee Dee Belemnite (PDB) segons la següent fórmula (3.1):

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{(R_{\text{mostra}} - R_{\text{estàndard}})}{R_{\text{estàndard}}} \times 10^3 \quad (3.1)$$

on R és l'abundància relativa dels dos isòtops, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C. La relació isotòpica absoluta per l'estàndard PDB és 0,0112372 ‰ però se li assigna un valor de 0 ‰ (Boutton, 1991). Així, el signe positiu o negatiu de δ<sup>13</sup>C indica si les mostres estan enriquides o empobrides amb <sup>13</sup>C en relació amb l'estàndard PDB.

La determinació de δ<sup>13</sup>C dels lípids es va fer mitjançant un cromatògraf de gasos HP 5890 connectat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica FINNIGAN MAT Delta C (Delta-C irm-GCMS). La separació cromatogràfica es va aconseguir amb una columna Ultra-1 (50 m, 0,32 mm de diàmetre intern i 0,52 μm de gruixària de fase, 100 % dimetilpolisiloxà (Agilent Technologies, Wilmington, EUA)) i un programa de temperatures iniciat als 60

<sup>2</sup> Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA).

<sup>3</sup> Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS).

<sup>4</sup> Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS).

°C amb un gradient de 4 °C/minut fins al 290 °C (isoterma de 57 minuts)). Per minimitzar el fraccionament isotòpic en el moment de la injecció, les mostres es van injectar *on column*. A la figura 3.5 s'observa el cromatograma d'una de les mostres amb la identificació dels compostos d'estudi (figura 3.5 (B)). La identificació dels compostos individuals en aquest sistema es va fer per comparació amb els perfils obtinguts amb el GC-MS i per la injecció d'algunes barreges conegudes de FALs i esterols.

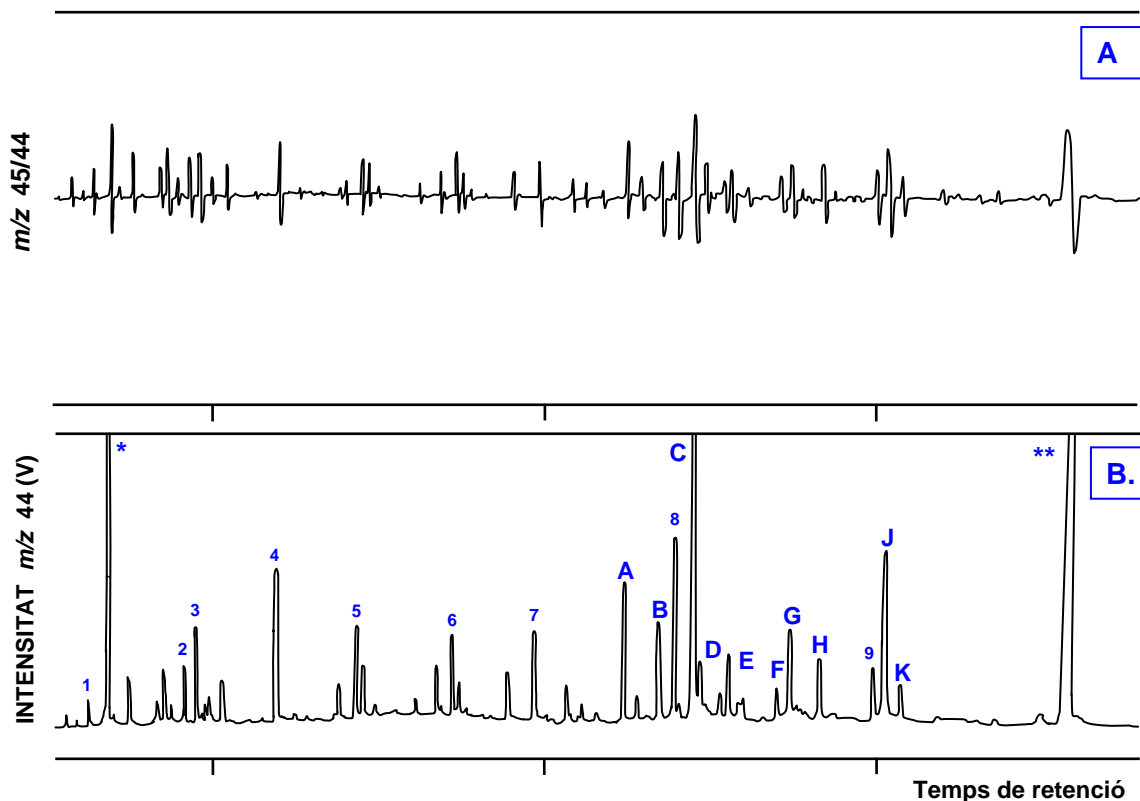


Figura 3.5. Cromatograma (GC-C-IRMS) corresponent a la relació  $m/z$  45/44 (A) i al registre de l'ió  $m/z$  44 (B). 1:  $C_{16}OH$ ; 2:  $C_{18}OH$ ; 3: fitol; 4:  $C_{20}OH+5\alpha$ -androstan-3 $\beta$ -ol (surrogate); 5:  $C_{22}OH$ ; 6:  $C_{24}OH$ ; 7:  $C_{26}OH$ ; 8:  $C_{28}OH$ ; 9:  $C_{30}OH$ ; A: coprostanol; B: colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol; C: colesterol; D: colestanol; E: brasicasterol; F: 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol; G: campesterol; H: estigmasterol; J: sitosterol; K: sitostanol+24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol; \*: trifenilamina (patró intern del GC-MS); \*\*: friedelina (patró intern del GC-C-IRMS).

La figura 3.5 també mostra la relació entre els senyals dels ions  $m/z$  45 i  $m/z$  44, mesurades pel equip d'IRMS per calcular la raó  $\delta^{13}C$  (figura 3.5 (A)). Aquestes masses corresponen a les espècies  $^{13}CO_2$  ( $m/z$  45) i  $^{12}CO_2$  ( $m/z$  44) donant lloc a la corba típica de la raó  $m/z$  45/44 (figura 3.6). El sistema de registre de dades calcula aquesta relació i, referint-la a l'estàndard PDB, facilita la dada en la notació  $\delta$  ( $\delta^{13}C$ ).

Els valors finals de  $\delta^{13}C$  de cada compost a les mostres van ser calculats com a mitjana d'un mínim de tres punxades. Per controlar les condicions d'operació del sistema GC-C-IRMS s'injectaven, alternativament a les mostres, estàndards de FALs i esterols de composició isotòpica coneguda. D'altra banda, la introducció d'impulsos del gas de referència ( $CO_2$ ) a l'inici i al final del cromatograma també s'emprava com a referència per controlar el bon funcionament del IRMS. A més, a cada mostra se li va afegir un compost de composició isotòpica coneguda (la friedelina) per comprovar les condicions de treball del GC-C-IRMS en cada punxada.

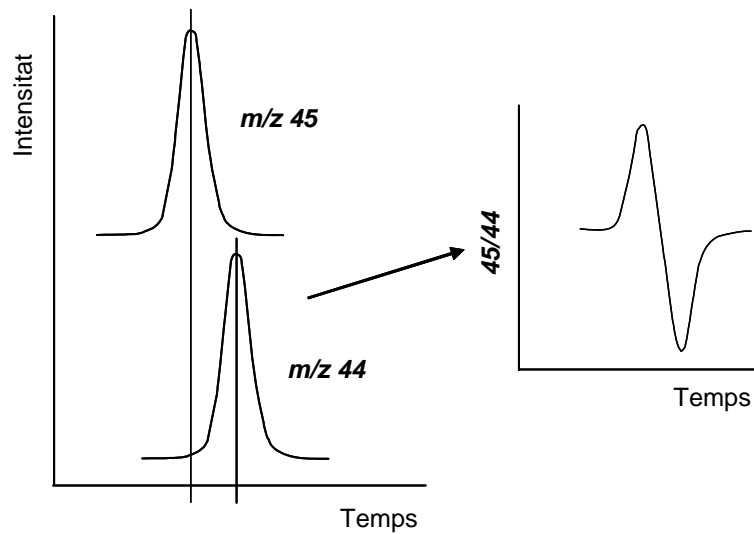


Figura 3.6. Corba típica de relació entre les masses  $m/z$  45 i 44 (adaptat a partir de Ricci *et al.*, 1994).

Finalment, atès que la derivatització amb el BSTFA provoca la introducció de tres nous àtoms de carboni, és necessari calcular el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  dels lípids sense derivatitzar a partir de la dada de  $\delta^{13}\text{C}$  determinada pels TMS derivats. La composició isotòpica del BSTFA era també una dada coneguda, de manera que es va poder aplicar l'equació desenvolupada per Jones *et al.* (1991) (3.2):

$$n_{cd} \cdot \delta_{cd} = n_c \cdot \delta_c + n_d \cdot \delta_d \quad (3.2)$$

on  $n_{cd}$  i  $\delta_{cd}$  corresponen respectivament al nombre d'àtoms de carboni i el valor  $\delta^{13}\text{C}$  del compost derivatitzat (TMS derivat), mentre que  $n_d$  i  $\delta_d$  són les dades corresponents al compost derivatitzant (BSTFA). Finalment,  $n_c$  és el nombre d'àtoms de carboni del compost sense derivatitzar i  $\delta_c$  és el valor de la relació  $\delta^{13}\text{C}$  del compost d'estudi.





### 3.3. Resultats i discussió

---



### 3.3.1. Caracterització general de la falca salina al delta de l'Ebre

L'objectiu fonamental d'aquest apartat és estudiar l'ocurrència i les característiques de la falca salina a l'estuari de l'Ebre per després analitzar quin és el seu paper en la distribució vertical dels COPs. El cabal enregistrat en els tres mostreigs era inferior als 400 m<sup>3</sup>/s, fet que possibilita la presència de la falca salina al delta (taula 3.3).

Taula 3.3. Condicions de presència o absència de la falca salina als punts de mostreig i informació sobre el cabal mitjà del riu (m<sup>3</sup>/s, estació d'aforament de Tortosa (C.H.E., 2007)). Els punts es troben ordenats en ordre ascendent des d'aigües amunt d'Amposta fins a la desembocadura (punt 9) (vegeu la figura 3.2, *secció 3.2.1*, pàg. 129).

Punts de mostreig	Falca salina	Cabal mitjà diari (m <sup>3</sup> /s)
Novembre 02:		
1	SÍ	121
2	SÍ	
Juny 03:		
3	NO	160
5	SÍ	
7	SÍ	
8	SÍ	
9	SÍ	
Octubre 03:		
4	NO	239
6	NO	
7	SÍ	
9	SÍ	

La falca salina es va detectar als tots els punts mostrejats al novembre de 2002 (taula 3.3), així que la seva posició es trobava molt avançada, aigües amunt d'Amposta. El baix cabal enregistrat el dia del mostreig, així com les descàrregues dels dies previs (al voltant dels 100 m<sup>3</sup>/s des del juliol de 2002 (C.H.E., 2007)), fan probable que la falca salina es trobés en la posició més avançada normalment enregistrada (barranc de la Galera, 32 km amunt de la desembocadura) (figura 3.2, *secció 3.2.1*, pàg. 129) (Prat i Ibáñez, 2003). De fet, les determinacions fetes durant la mateixa campanya a un punt situat 34 km aigües amunt de la desembocadura confirmaren l'absència d'aigua salada en profunditat.

El juny de 2003 la capçalera de la falca salina es trobava en algun punt comprès entre Amposta i l'illa de Gràcia ja que es va detectar aigua salada al punt 5 però no a l'alçada d'Amposta (taula 3.3). Els cabals enregistrats els dies previs al mostreig, entre els 100–150 m<sup>3</sup>/s, probablement provocaren l'avenç de la falca salina aigües amunt de l'illa de Gràcia després d'un període de descàrregues més elevades durant el maig de 2003 (mitjana mensual 593 m<sup>3</sup>/s, figura 2.11, *secció 2.3.2.1*, pàg. 72). És molt probable que els cabals enregistrats als mesos de juliol i agost de 2003, al voltant o inferiors als 100 m<sup>3</sup>/s, permetessin l'avenç de la falca salina fins a aigües amunt d'Amposta. En canvi, l'augment de la descàrrega a partir de l'octubre i, particularment, durant els dies previs al mostreig, amb cabals entre 200–250 m<sup>3</sup>/s, produïren que la falca salina es situés a la seva posició més freqüent, al marge inferior de l'illa de Gràcia, uns 18 km aigües amunt de la desembocadura.

A continuació es presentaran els resultats obtinguts en l'anàlisi d'alguns paràmetres fisicoquímics generals (salinitat, temperatura i contingut d'oxigen), així com el contingut de matèria orgànica (particulada i dissolta) dels perfils verticals mostrejats amb presència/absència de la falca salina.

### 3.3.1.1. Paràmetres fisicoquímics generals

La taula 3.4 mostra la profunditat dels punts de mostreig i els resultats de la salinitat, la temperatura i l'oxigen dissolt mesurats *in situ*. Les dades s'ordenen segons el tipus de mostra recollida (AS, I i AF) i en funció de la presència/absència de la falca salina.

Taula 3.4. Mesures de profunditat, salinitat, temperatura i concentració d'oxigen dissolt (mitjana  $\pm$  desviació estàndard). Les mostres es classifiquen segons la seva posició al perfil vertical (AS, I, AF) i d'acord amb la presència/absència de la falca salina.

Situació	Tipus de mostra	Profunditat (m) <sup>1</sup>	Salinitat (‰)	Temperatura (°C)	Oxigen dissolt (mg/L)
No falca salina:	AS (n = 3)	~0,5	0,5 $\pm$ 0,1	21 $\pm$ 5	7,6 $\pm$ 0,1
	AF (n = 3)	~4 – 4,5	0,6 $\pm$ 0,2	21 $\pm$ 5	7,6 $\pm$ 0,2
Falca salina:	AS (n = 8)	~0,5	1,0 $\pm$ 0,5	22 $\pm$ 5	8,1 $\pm$ 0,7*
	I (n = 4)	~3 – 3,5	9,0 $\pm$ 5,7	23 $\pm$ 5	7,0 $\pm$ 0,2
	AF (n = 8)	~3,5 – 9,8	33,8 $\pm$ 1,7	21 $\pm$ 2	4,5 $\pm$ 2,0*

<sup>1</sup>Les dades de profunditat són aproximades ja que es van determinar a partir de la calibració del cable de la sonda multiparamètrica YSI; n: nombre de mostres per cada categoria. \* n = 6 (el novembre del 2002 no es va mesurar l'oxigen dissolt).

Les mostres d'aigua del fons es van recollir a profunditats variables ja que el llit del riu presenta una topografia irregular amb zones poc profundes (~ 3 m) però també punts concrets on la profunditat pot arribar als deu metres (Ibáñez *et al.*, 1995). La posició vertical a la que es troba la interfície és també variable entre els 2–4 metres i depèn de la descàrrega diària de riu (Ibáñez *et al.*, 1997). Així, la profunditat de la interfície era d'uns tres metres en la campanya del juny (cabal mitjà diari = 121 m<sup>3</sup>/s) mentre a l'octubre, amb una major descàrrega diària (239 m<sup>3</sup>/s), la interfície es situava a uns tres metres i mig.

La salinitat de l'aigua superficial (0,5–1,9 ‰) contrasta amb la falca salina (> 30 ‰) (taula 3.4). Les mostres recollides a la interfície tenen una salinitat bastant variable (4–15 ‰) a causa de la dificultat de mostrejar aquesta estreta franja de fort canvi salí. Tot i la reducció de l'obertura de l'ampolla de mostreig (2–3 cm) (*secció 3.2.7*), va ser impossible evitar que es produís algun grau de barreja entre els diferents cossos d'aigua. Així, sembla que les mostres de la interfície del juny representen una zona menys profunda (~ 4–5 ‰) que les recollides a l'octubre (~ 13–14 ‰).

La concentració d'oxigen dissolt disminueix clarament amb la profunditat en presència de la falca salina (taula 3.4, test de Kruskal-Wallis,  $p < 0,01$ ). La matèria orgànica de les aigües superficials sedimenta i es descompon a les aigües del fons on la disminució de la llum i l'absència de barreja vertical provoquen una extinció gradual d'oxigen fins a poder arribar al seu esgotament i, consegüentment, l'establiment de rutes metabòliques anaeròbiques (Ibáñez *et al.*, 1995; Casamayor *et al.*, 2001). La subòxia afecta la vida dels organismes i pot comprometre la seva supervivència (ex. fauna bentònica) (Ibáñez *et al.*, 1995). La concentració d'oxigen dissolt mesurada a la falca disminuïa fins a 1–2 mg/L en les zones internes i profundes de l'estuari mentre que era superior als 5 mg/L en les zones menys profundes i més properes al mar. La hidrodinàmica de la desembocadura del riu fa més fàcil la renovació de l'aigua i impossibilita l'assoliment del dèficit d'oxigen que s'aconsegueix en les zones més interiors, on la renovació de l'aigua és molt limitada (Sabater i Muñoz, 1990).

Les dades de temperatura (taula 3.4) no mostren diferències remarcables dins del perfil vertical estratificat (test de Kruskal-Wallis,  $p > 0,05$ ). Malgrat això, quan les dades s'agrupen segons les campanyes, sí que es poden identificar algunes tendències. A l'estació càlida (juny 2003), el cos d'aigua dolça superficial es troba més calent ( $\sim 26$  °C) que l'aigua de la falca ( $\sim 22$  °C). L'aigua de la superfície s'escalfa amb facilitat per l'efecte de l'alta irradiació solar mentre que la falca salina es manté més freda perquè l'absència de barreja vertical en dificulta l'escalfament. En contraposició, a la tardor (novembre 02 i octubre 03) s'observa una inversió tèrmica a la columna d'aigua i la falca està uns 2–3°C més calenta. Quan les temperatures atmosfèriques i la irradiació solar són més baixes, l'absència de mescla vertical conserva l'aigua de la falca salina protegida de la influència climàtica, mantenint-la més calenta, mentre que l'aigua superficial es refreda amb més rapidesa (Indrebo *et al.*, 1979; Legovic *et al.*, 1991). En absència de la falca salina, la barreja vertical manté tota la columna d'aigua a temperatures similars (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ).

La figura 3.7 mostra el detall de l'evolució vertical de la salinitat, la temperatura i l'oxigen dissolt a un dels punts de mostreig (punt 7, octubre 2003). El canvi de salinitat al perfil vertical és molt bruscat però la variació de la concentració d'oxigen dissolt i de la temperatura sembla ser més gradual, probablement per l'efecte de la difusió i del consum d'oxigen. De fet, la temperatura mostrarà distribucions exponencials similars a la de la figura 3.7 en els perfils verticals de l'estuari del riu Krka, a l'Adriàtic (Legovic *et al.*, 1991). De tota manera, no es pot descartar que aquest fet no sigui en part el resultat d'un temps de resposta analític més elevat d'aquests dos sensors en comparació al sensor de salinitat.

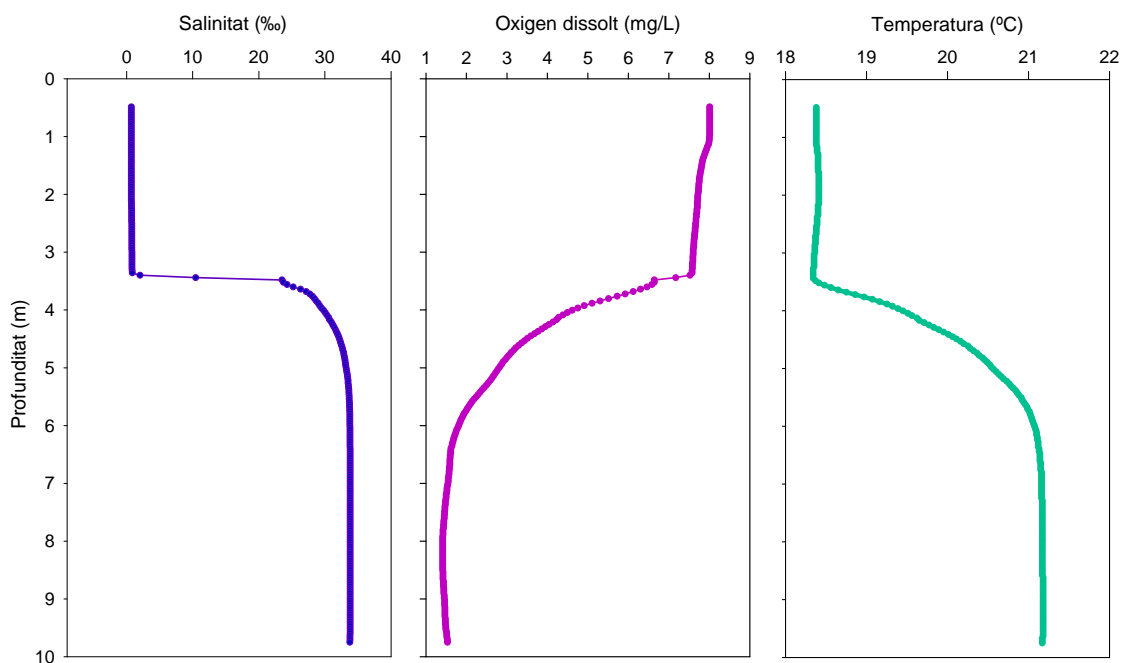


Figura 3.7. Perfils verticals de salinitat (‰), concentració d'oxigen dissolt (mg/l) i temperatura (°C) al punt de mostreig 7 (octubre 2003).

### 3.3.1.2. Matèria orgànica particulada

La taula 3.5 mostra les dades de la matèria en suspensió (MES) i el contingut de carboni orgànic a la fase particulada (POC). També es disposa dels resultats del contingut de nitrogen particulat (NP) i la relació atòmica C/N.

Taula 3.5. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard del contingut de matèria en suspensió (MES), carboni orgànic (POC), nitrogen (NP) i relació C/N al particulat. Les mostres queden classificades segons la seva posició al perfil vertical (AS, I, AF) i d'acord a la presència/absència de la falca salina. (n: nombre de mostres).

Situació	Tipus de mostra	Fase particulada			
		MES (mg/L)	POC (%)	NP (%)	Raó C/N
No falca salina:	AS (n = 3)	4,5 $\pm$ 1,2	6,4 $\pm$ 2,5	2,1 $\pm$ 1,5	4,3 $\pm$ 1,4
	AF (n = 3)	5,6 $\pm$ 1,3	7,2 $\pm$ 4,9	1,2 $\pm$ 0,4	6,8 $\pm$ 2,6
Falca salina:	AS (n = 8)	4,6 $\pm$ 0,6	6,9 $\pm$ 1,9	2,7 $\pm$ 1,6	5,2 $\pm$ 3,3
	I (n = 3)	12,7 $\pm$ 3,6	3,0 $\pm$ 1,5	0,5 $\pm$ 0,1	7,6 $\pm$ 3,1
	AF (n = 8)	29,9 $\pm$ 9,7	1,6 $\pm$ 0,7	0,6 $\pm$ 0,6	7,3 $\pm$ 3,4

En absència de la falca salina, la MES de la columna d'aigua és similar (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ). En canvi, l'aigua de la falca salina presenta una quantitat de sòlids en suspensió clarament més elevada que l'aigua de la superfície (test de Mann-Whitney,  $p < 0,01$ ) (taula 3.5). Aquest fet ja ha estat observat anteriorment en altres estuaris estratificats (Laureillard i Saliot, 1993; Unger *et al.*, 2005) i, fins i tot, al mateix delta de l'Ebre (Muñoz i Prat, 1990; Ibáñez *et al.*, 1995). L'enriquiment en partícules suspeses de la falca salina no pot ser atribuït al seu origen marí ja que les concentracions de MES al mar acostumen a ser inferiors ( $< 0,1$ – $4,2$  mg/L a la plataforma continental davant de l'Ebre (Palanques *et al.*, 1990)). D'altra banda, aquest augment és improbable que sigui degut als fenòmens de difusió turbulenta del sediment atès que la velocitat de moviment de la falca salina és molt baixa (Ibáñez *et al.*, 1997). Així, sembla que l'explicació més plausible seria l'existència de processos de floculació de la matèria provocats pel canvi de salinitat del perfil vertical (Rasmussen *et al.*, 2002).

La figura 3.8 mostra les concentracions de MES, POC i NP al perfil vertical del punt 7 (octubre 2003). La concentració de MES a la interfície és unes tres vegades més elevada que a l'aigua superficial. A l'estuari del riu Krka fins i tot s'han observat màxims de concentració de MES a la interfície (Zutic i Legovic, 1987; Seyler i Martin, 1991). A banda que els processos de floculació provoquin un increment de la concentració de MES, els sòlids en suspensió que sedimenten des de l'aigua superficial també poden quedar-se acumulats a la interfície a causa de la disminució de la velocitat de sedimentació que pateixen les partícules en trobar-se una capa salina més densa (Rasmussen *et al.*, 2002). Tot i això, tampoc no es pot descartar totalment que la resuspensió del sediment no provoqui un augment de la concentració de MES als punts més propers al llit del riu (Guillén i Palanques, 1992).

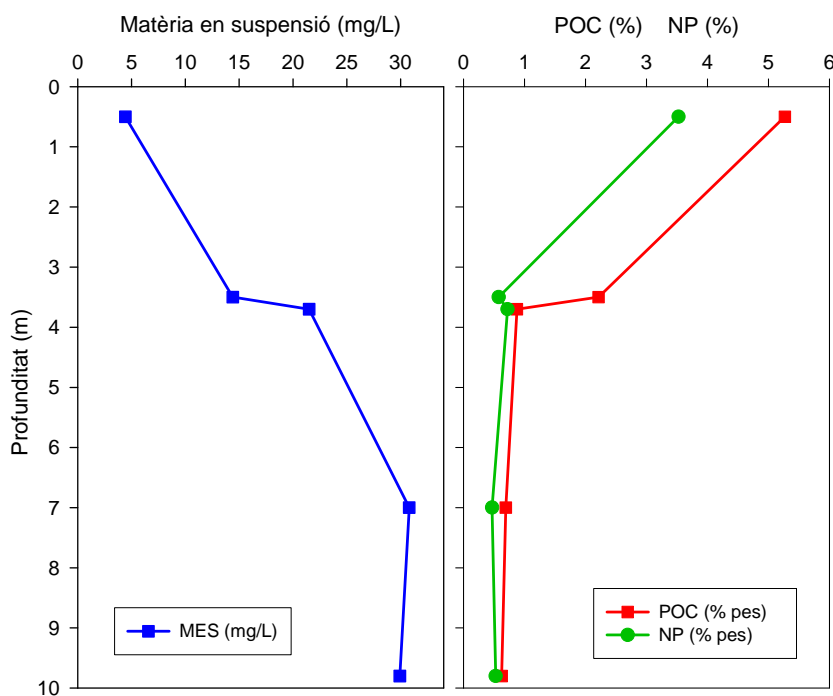


Figura 3.8. Distribució de la concentració de sòlids en suspensió (MES), carboni orgànic particulat (POC, %) i nitrogen particulat (NP, %) al perfil vertical del punt 7 (octubre de 2003).

A la taula 3.5 també es mostren els percentatges de carboni orgànic i nitrogen de les partícules en suspensió. En absència de la falca salina la diferència vertical no és significativa (test de Mann Whitney,  $p > 0,05$ ). En canvi, les concentracions mesurades a la interfície i a la falca salina són clarament inferiors a les de l'aigua superficial (test de Mann-Whitney,  $p < 0,01$ ) (taula 3.5 i figura 3.8). Aquesta tendència pot ser una conseqüència de l'origen marí de la falca salina ja que les concentracions a l'aigua del mar són típicament més baixes que les mesurades a les aigües continentals (Cauwet *et al.*, 1997). D'altra banda, l'augment de la matèria en suspensió del perfil vertical estratificat (figura 3.8) pot provocar la barreja del material orgànic amb partícules d'altres procedències (ex. material mineral o restes de partícules terrestres) i disminuir així la concentració total de POC (Unger *et al.*, 2005). A més, la major intensitat dels processos de mineralització a la zona de falca, amb un temps de residència més elevat i una major acció del consum heteròtrof i la descomposició, també podrien provocar una eliminació més ràpida de la matèria orgànica fresca i disminuir així els continguts de carboni orgànic de les partícules (Sigleo i Shultz, 1993; Unger *et al.*, 2005).

Els resultats de la raó atòmica C/N no mostren diferències significatives amb presència/absència de la falca salina (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ) (taula 3.5). Tal com s'ha indicat anteriorment al capítol 2 (*secció 2.3.2.2*), la interpretació de les raons C/N és una tasca força complicada ja que els valors poden ser molt variables a causa de la gran quantitat de fonts de matèria orgànica que poden coexistir i, a més, poden modificar-se en funció de l'estat de degradació. Tot i això, els valors de la relació C/N a la interfície de tots els punts mostrejats mostren màxims en comparació a la resta de mostres recollides dins del perfil vertical. Això podria indicar que en aquesta zona s'estan produint processos diferents dels de la resta de la columna d'aigua, ja sigui perquè la matèria orgànica té un origen diferent, o per fenòmens d'acumulació i/o degradació.



### 3.3.1.3. Matèria orgànica dissolta

A la taula 3.6 es mostren els resultats disponibles de les determinacions del carboni orgànic dissolt (DOC). En absència de la falca salina els continguts de l'aigua superficial i del fons són similars (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ). Anàlogament, en condicions de perfil vertical estratificat, les concentracions mesurades a la falca salina no es diferencien estadísticament de les trobades a l'aigua superficial (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ), però sí que són estadísticament inferiors a les trobades a la zona de la interfície ( $p = 0,01$ ). De tota manera, tal i com s'ha esmentat al capítol 2 (*secció 2.3.2.1*), els resultats del DOC són molt variables i, fins i tot, mostren una elevada variabilitat analítica, així les tendències aquí trobades poden no ser molt concloents.

Taula 3.6. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard de la concentració de carboni orgànic dissolt (DOC) segons la posició de les mostres al perfil vertical (AS, I, AF) i d'acord a la presència/absència de la falca salina. (n: nombre de mostres).

Situació	Tipus de mostra	DOC (mg/L)
No falca salina:	AS (n = 3)	2,8 $\pm$ 0,4
	AF (n = 3)	2,5 $\pm$ 0,5
Falca salina:	AS (n = 6)	5,6 $\pm$ 5,6
	I (n = 3)	5,1 $\pm$ 2,7
	AF (n = 7)	1,9 $\pm$ 0,5

Els estudis realitzats en altres estuaries estratificats indiquen que les concentracions de DOC a la falca salina són inferiors a les trobades a la resta de la columna d'aigua (Sempère i Cauwet, 1995; Ramalhosa *et al.*, 2005). L'origen marí de la falca salina pot ser la raó d'aquesta tendència ja que l'aigua marina típicament mostra concentracions inferiors a les aigües de riu (Kennish, 1997). Tot i això, en un perfil vertical estratificat poden ocórrer processos difusius de bescanvi de les substàncies dissoltes entre els dos cossos d'aigua que depenen de les concentracions relatives. En aquest cas, el sentit del flux difusiu vertical aniria des de l'aigua superficial fins a la falca salina, amb concentracions més baixes. Aquest fet podria provocar que part del carboni orgànic dissolt s'eliminés via la floculació a la zona del canvi salí, mantenint així les concentracions de DOC més baixes a l'aigua del fons (Sempère i Cauwet, 1995). D'altra banda, alguns estudis han trobat màxims de concentració de DOC a la interfície que s'atribueixen a les elevades taxes de degradació de la matèria orgànica que s'observen en aquesta zona (Cauwet, 1991; Seyler i Martin, 1991). L'exsudació de material orgànic dissolt per part del plàncton, l'excreció de les bacteries colonitzadores, així com l'autòlisi de les restes d'organismes són algunes de les fonts que poden contribuir a l'augment de la concentració de DOC a la interfície (Kennish, 1986; Cauwet *et al.*, 1997).

## 3.3.2. Origen i distribució vertical de la matèria orgànica al delta de l'Ebre: marcadors moleculars i signatura isotòpica ( $\delta^{13}\text{C}$ )

### 3.3.2.1. Els marcadors moleculars

Els marcadors o traçadors moleculars són compostos amb estructures químiques ben definides que es relacionen amb fonts biogeoquímiques específiques (Brassell i Eglinton, 1986; Farrington, 1987; Prah i Muelhausen, 1989). Entre ells, diversos compostos lipídics s'empren en l'estudi de l'origen i la dinàmica de la matèria orgànica al medi ambient (Mackenzie *et al.*, 1982; Volkman, 2006). Així, alguns lípids s'empren com a traçadors de la matèria orgànica d'origen terrestre (estigmasterol, campesterol i sitosterol), com a marcadors bacterians (àcids grassos ramificats) o com a traçadors de la producció primària marina (dinosterol) (Eglinton i Hamilton, 1967; Volkman *et al.*, 1981; Volkman, 1986; Mudge i Norris, 1997). Malgrat això, en molts casos s'ha observat que aquests traçadors estan més extensament distribuïts del que inicialment hom pensava de manera que es redueix la seva utilitat com a marcadors específics (Tolosa i de Mora, 2001). A la taula 3.7 es presenten les fonts més probables dels marcadors lipídics estudiats en aquesta tesi. Es pot observar com la majoria d'ells estan associats a més d'un origen.

Taula 3.7. Llistat dels marcadors lipídics estudiats i descripció de les seves possibles fonts.

Compost ( <i>nom comú</i> )	Fonts possibles*	Referències
Colest-5-en-3 $\beta$ -ol ( <i>Colestero</i> )	- Fitoplàncton/zooplàncton - Animals	(Volkman, 1986)
5 $\beta$ -Colestan-3 $\beta$ -ol ( <i>Coprostanol</i> )	- Contaminació antròpica (aigües residuals)	(Mudge i Lintern, 1999; Maldonado <i>et al.</i> , 2000; Isobe <i>et al.</i> , 2002; Readman <i>et al.</i> , 2005)
Colesta-5,22-dien-3 $\beta$ -ol	- Fitoplàncton (diatomees)/zooplàncton	(Volkman, 1986; Yunker <i>et al.</i> , 1995)
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol	- Fitoplàncton (diatomees)	(Lin <i>et al.</i> , 1983; Volkman, 1986; Volkman, 2003)
24-metilcolesta-5,22-dien-3 $\beta$ -ol ( <i>Brassicasterol</i> )	- Fitoplàncton (diatomees i algues flagel·lades (classe <i>Haptophyceae</i> i <i>Cryptophyceae</i> ))	(Volkman, 1986; Zimmerman i Canuel, 2001; Volkman, 2003)
24-metilcolest-5-en-3 $\beta$ -ol ( <i>Campesterol</i> )	- Plantes terrestres - Plantes aquàtiques i macròfits - Fitoplàncton (algues verdes)	(Huang i Meinshchein, 1979; Volkman, 2003)
24-etilcolesta-5,22-dien-3 $\beta$ -ol ( <i>Estigmasterol</i> )	- Plantes terrestres - Plantes aquàtiques i macròfits - Fitoplàncton (algues verdes, diatomees i flagel·lats ( <i>Haptophyceae</i> ))	(Huang i Meinshchein, 1979; Volkman, 1986; Volkman, 2003)
24-etilcolest-5-en-3 $\beta$ -ol ( <i>Sitosterol</i> )	- Plantes terrestres - Plantes aquàtiques i macròfits - Fitoplàncton (algues verdes, cianobacteris, flagel·lats ( <i>Haptophyceae</i> ) i algunes diatomees)	(Huang i Meinshchein, 1979; Volkman, 1986; Volkman, 2003)
24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol	- Fitoplàncton (diatomees), algues macroscòpiques	(Volkman, 1986; Bayona <i>et al.</i> , 1989; Zimmerman i Canuel, 2001)
4 $\alpha$ ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 $\beta$ -ol ( <i>Dinosterol</i> )	- Fitoplàncton (dinoflagel·lats)	(Boon <i>et al.</i> , 1979; Zimmerman i Canuel, 2001)
Alcohols parells de cadena curta (<C <sub>22</sub> )	- Fitoplàncton/zooplàncton/població bacteriana	(Sargent <i>et al.</i> , 1977; Jaffé <i>et al.</i> , 1995)
Alcohols parells de cadena llarga (>C <sub>22</sub> )	- Plantes terrestres - Plantes aquàtiques i macròfits	(Eglinton i Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1970; Ogura <i>et al.</i> , 1989; Pearson <i>et al.</i> , 2007)
Fitol	- Organismes fotosintètics (clorofil·la) (fitoplàncton, plantes aquàtiques i terrestres)	(Rontani i Volkman, 2003)

\*S'inclouen els orígens més probables d'aquests compostos al medi aquàtic segons les descripcions fetes a la bibliografia. En el cas del fitoplàncton, quan hi ha informació, s'inclouen els grups d'organismes associats amb més freqüència.

### 3.3.2.2. Els isòtops estables del carboni ( $\delta^{13}\text{C}$ ) i la matèria orgànica dels estuaris

La matèria orgànica dels estuaris pot provenir de fonts diverses: productivitat del fitoplàncton autòcton, restes de la vegetació aquàtica, restes de les plantes terrestres i material d'origen marí. A més, l'existència de nuclis urbans pròxims a l'estuari també pot provocar l'entrada de matèria orgànica a través de la descàrrega de les aigües residuals. Davant d'aquesta gran diversitat, les dades isotòpiques ( $\delta^{13}\text{C}$ , vegeu la *secció 3.2.2.2*) són molt útils per ajudar a discernir entre els diversos orígens. A la taula 3.8 es mostra una recopilació dels valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de les fonts de matèria orgànica típiques dels estuaris. S'afegeixen també les dades isotòpiques de diverses espècies vegetals que es solen trobar al delta de l'Ebre (Curcó, 2001).

Taula 3.8. Valors isotòpics de les fonts de matèria orgànica típiques dels estuaris i, específicament, d'algunes de les espècies freqüents al delta de l'Ebre (Curcó, 2001).

Fonts de matèria orgànica	Metabolisme	Valors isotòpics ( $\delta^{13}\text{C}$ ) <sup>1</sup>	Referències
Plàncton d'aigua dolça	C <sub>3</sub>	(-42 ‰ – -25 ‰)	(Boutton, 1991)
Plàncton marí	C <sub>3</sub>	(-30 ‰ – -18 ‰) <u>-22 ‰</u>	(Boutton, 1991)
Plantes terrestres:	C <sub>3</sub>	(-32 ‰ – -20 ‰) <u>-27 ‰</u>	(Boutton, 1991; Solomon <i>et al.</i> , 1994; Cloern <i>et al.</i> , 2002; Keppler <i>et al.</i> , 2004)
	C <sub>4</sub>	(-17 ‰ – -9 ‰) <u>-13 ‰</u>	
	CAM	(-20 ‰ – -10 ‰)	
<i>Populus</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-31,3 ‰ – -25,7 ‰)	
<i>Ulmus</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-30,8 ‰ – -28,4 ‰)	
<i>Salix</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-30,4 ‰ – -26,4 ‰)	
<i>Tamarix</i> sp.	C <sub>3</sub>	n.d.	
Plantes aquàtiques o macròfits <sup>2</sup> :	C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> i CAM	(-32 ‰ – -9 ‰)	(Andersen <i>et al.</i> , 1985; Keeley <i>et al.</i> , 1986; Boutton, 1991; Golyshev <i>et al.</i> , 1991; Boon i Bunn, 1994; Zheng <i>et al.</i> , 2000; Gichuki <i>et al.</i> , 2001; Cloern <i>et al.</i> , 2002; Wang <i>et al.</i> , 2003; Chikaraishi <i>et al.</i> , 2004; Chikaraishi <i>et al.</i> , 2005; Choi <i>et al.</i> , 2005)
<i>Ceratophyllum</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-30 ‰ – -17 ‰)	
<i>Potamogeton</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-32 ‰ – -12 ‰)	
<i>Lemna</i> sp.	C <sub>3</sub>	n.d.	
<i>Phragmites</i> sp. <sup>3</sup>	C <sub>3</sub> o C <sub>4</sub>	(-28 ‰ – -21 ‰)	
<i>Typha</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-30 ‰ – -25 ‰)	
<i>Scirpus</i> sp.	C <sub>3</sub>	(-30 ‰ – -26 ‰)	

<sup>1</sup> Els valors subratllats són els valors isotòpics característics segons Boutton (1991). <sup>2</sup> En aquesta categoria s'inclouen espècies que desenvolupen el seu cicle vital submergides, flotants a l'aigua (p.ex. *Ceratophyllum* sp., *Potamogeton* sp., *Lemna* sp., etc.), així com plantes herbàcies emergents (p.ex. *Phragmites* sp., *Typha* sp., etc.). <sup>3</sup> En funció de les característiques del medi poden desenvolupar un metabolisme tipus C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> (Zheng *et al.*, 2000).

Al medi ambient, aproximadament el 98,9 % del carboni correspon a l'isòtop estable <sup>12</sup>C mentre que el <sup>13</sup>C constitueix al voltant de l'1,1 % restant (Nier, 1950). La relació entre els isòtops estables del carboni als materials naturals és el resultat del fraccionament isotòpic provocat pels processos físics, químics i biològics. Així, per exemple, la relació entre aquests isòtops ( $\delta^{13}\text{C}$ ) s'empra per analitzar la importància d'espècies de plantes terrestres que entren diferents rutes fotosintètiques (C<sub>3</sub> vs C<sub>4</sub>). Les plantes tipus C<sub>3</sub>, que realitzen la fotosíntesi via l'enzim RuBP carboxilasa, tenen valors de  $\delta^{13}\text{C}$  típicament empobrits en comparació a les plantes tipus C<sub>4</sub> que fan servir l'enzim

PEP carboxilasa (taula 3.8) (Westerhausen *et al.*, 1993). D'altra banda, les plantes CAM<sup>5</sup> minimitzen la pèrdua d'aigua mitjançant la fixació nocturna del CO<sub>2</sub> via l'enzim PEP carboxilasa i tenen valors de  $\delta^{13}\text{C}$  enriquits, similars a les plantes C<sub>4</sub> (taula 3.8). De tota manera, algunes espècies de plantes CAM (CAM facultatives) poden emprar un metabolisme tipus C<sub>3</sub> en funció de les condicions ambientals de manera que amplien els seus valors de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -28\text{‰} - -10\text{‰}$ ) (Boutton, 1991).

Les dades isotòpiques s'empren per estudiar la importància de l'origen marí o terrestre de la matèria orgànica als estuaris, així com per analitzar la influència de les aportacions terrestres a l'oceà. Malgrat que la fotosíntesi en el medi marí es fa segons la via C<sub>3</sub>, els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de la matèria orgànica marina estan enriquits en <sup>13</sup>C en comparació amb les plantes C<sub>3</sub> terrestres (taula 3.8) (Rau *et al.*, 1982; Descolas-Gros i Fontugne, 1990). Això és perquè el fitoplàncton marí pot emprar el bicarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (substancialment enriquit en <sup>13</sup>C en comparació amb al CO<sub>2</sub> atmosfèric) com a font de carboni per a la fotosíntesi i perquè la difusió del CO<sub>2</sub> dissolt a l'aigua és menor que a l'atmosfera i això provoca una reducció del fraccionament produït per l'enzim RuBP carboxilasa (O'Leary, 1988). Tanmateix, els valors de <sup>13</sup>C del plàncton terrestre són més empobrits que el plàncton marí (taula 3.8), tot i que la producció autòctona dels ecosistemes aquàtics terrestres també es dona via la ruta fotosintètica C<sub>3</sub>. Això és perquè la font de carboni (carboni inorgànic dissolt, DIC<sup>6</sup>) dels rius i llacs està empobrida ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -15 - -5\text{‰}$  als rius en comparació als valors  $\sim 0\text{‰}$  de l'oceà) com resultat de la descomposició de la matèria orgànica terrestre (introducció de CO<sub>2</sub> empobrit) (Fry i Sherr, 1984).

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de les plantes aquàtiques són molt variables (taula 3.8) ja que aquesta categoria inclou espècies amb metabolismes i rutes fotosintètiques molt diverses (espècies amb metabolismes C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, rutes intermèdies C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> i CAM) (Bowes i Salvucci, 1989; Boutton, 1991). A més, s'ha vist com algunes plantes aquàtiques poden canviar la seva ruta fotosintètica en funció de les condicions ambientals, així com emprar el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> com a font de carboni quan el CO<sub>2</sub> és limitant (Van *et al.*, 1976; Zheng *et al.*, 2000; Gichuki *et al.*, 2001).

Una de les àrees d'estudi que actualment té un desenvolupament més ampli és la mesura de les raons isotòpiques del carboni en els marcadors moleculars d'origen. Tal i com s'ha comentat anteriorment (*secció 3.3.2.1*), la majoria dels traçadors lipídics no són tan específics com es creia i sovint el seu origen pot estar relacionat amb diverses fonts biològiques. En aquest context, la determinació de  $\delta^{13}\text{C}$  és una dada molt interessant per discernir entre les diferents fonts potencials d'un determinat marcador. A continuació, a la *secció 3.3.2.3*, es discutiran els resultats obtinguts en la mesura de  $\delta^{13}\text{C}$  dels marcadors lipídics trobats a la mostres de matèria en suspensió recollides a l'Ebre. Els possibles orígens d'aquests traçadors han estat descrits a la taula 3.7.

---

<sup>5</sup> Crassulacean Acid Metabolism (CAM).

<sup>6</sup> Dissolved Inorganic Carbon (DIC).

### 3.3.2.3. Aplicació a les partícules en suspensió del perfil vertical de l'Ebre

Per realitzar aquest estudi es va fer una selecció del total de mostres recollides i es van considerar les condicions de presència/absència de la falca salina en dues campanyes diferents (juny i octubre de 2003). Al juny es va seleccionar el perfil vertical recollit al punt 5 (falca salina) i les mostres recollides al punt 3, proper a la localitat d'Amposta (sense falca salina) (figura 3.2, *secció 3.2.1*, pàg.129). Les baixes concentracions de lípids detectades a l'octubre van obligar a analitzar mostres compostes (*pools*) per poder aconseguir dades isotòpiques fiables (taula 3.9). D'altra banda, les mostres del juny es trobaven suficientment concentrades per ser analitzades individualment.

Taula 3.9. *Pools* de mostres considerades per la determinació de  $\delta^{13}\text{C}$  a l'octubre. La localització dels punts de mostreig es mostra a la figura 3.2 (*secció 3.2.1*, pàg. 129).

Situació	Mostres individuals d'origen
Superfície - No falca	AS 4 Oct + AS 6 Oct
Fons - No falca	AF 4 Oct + AF 6 Oct
Superfície - Falca	AS 7 Oct + AS 9 Oct
Interfície - Falca	Inter 7 Oct + Inter 9 Oct
Fons - Falca	AF 7 Oct + AF 9 Oct

Les dades isotòpiques es van determinar al laboratori de la *International Atomic Energy Agency (IAEA)* de Mònaco sota la supervisió de la Dra. Imma Tolosa. La quantificació dels compostos lipídics es va fer als nostres laboratoris de Barcelona. Els detalls sobre la metodologia analítica i la determinació quantitativa i isotòpica ja han estat descrits a l'apartat de material i mètodes d'aquest capítol (*secció 3.2.2*).

L'exposició dels resultats d'aquesta secció s'ha organitzat en tres apartats. Els dos primers tracten sobre les fonts i els processos que afecten la matèria orgànica en cadascuna de les dues campanyes. El tercer apartat tracta específicament sobre la dinàmica de la matèria orgànica al perfil vertical de l'Ebre en condicions de presència/absència de la falca salina.

#### i. Campanya de primavera – estiu (juny de 2003)

La taula 3.10. mostra les concentracions dels alcohols lineals i els esterols a les mostres del juny. La figura 3.9 presenta els valors de  $\delta^{13}\text{C}$ . Les dades isotòpiques només s'han pogut determinar per als compostos més abundants i amb una bona resolució cromatogràfica.

Taula 3.10. Concentracions d'esterols, *n*-alcohols i fitol als sòlids en suspensió del juny de 2003. El percentatge de cada compost respecte al contingut total es mostra entre parèntesis. Les caselles en blau i blanc indiquen respectivament perfils amb la falca salina i sense, respectivament.

COMPOST	CONCENTRACIÓ (µg/g)				
	AS 3	AF 3	AS 5	Interfície 5	AF 5
<b>ESTEROLS (percentatge respecte del total d'esterols):</b>					
Colesterol ( <i>colest-5-en-3β-ol</i> )	43,7 (23)	20,4 (20)	52,6 (16)	10,9 (4)	7,5 (13)
Colestanol ( <i>5α-Colestan-3β-ol</i> )	3,0 (2)	2,0 (2)	2,7 (1)	1,5 (0,5)	0,7 (1)
Coprostanol ( <i>5β-Colestan-3β-ol</i> )	15,1 (8)	5,7 (6)	5,6 (2)	1,4 (0,5)	0,8 (1)
<i>Colesta-5,22-dien-3β-ol</i>	1,8 (1)	0,9 (1)	1,7 (0,5)	1,0 (0,4)	2,4 (4)
<i>5α-Colest-22-en-3β-ol</i> <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-
Brasicasterol ( <i>24-metilcolest-5,22-dien-3β-ol</i> )	23,6 (13)	14,8 (15)	52,7 (16)	11,4 (4)	9,2 (16)
<i>24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol</i>	-	0,1 (0,1)	-	0,02 (0,01)	0,3 (0,5)
<i>24-metilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol</i>	9,6 (5)	14,3 (14)	34,3 (10)	2,8 (1)	9,4 (16)
Campesterol ( <i>24-metilcolest-5-en-3β-ol</i> )	6,5 (3)	5,6 (6)	25,1 (8)	5,7 (2)	2,1 (4)
Campestanol ( <i>24-metil-5α-colestan-3β-ol</i> )	0,4 (0,2)	0,3 (0,3)	-	-	0,5 (1)
Estigmasterol ( <i>24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol</i> )	32,7 (17)	9,6 (9)	73,0 (22)	40,3 (14)	7,7 (13)
Estigmastanol ( <i>24-etil-5α-colest-22-en-3β-ol</i> )	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	-	1,4 (0,5)	0,5 (1)
Sitosterol ( <i>24-etilcolest-5-en-3β-ol</i> )	45,9 (24)	22,6 (22)	77,9 (24)	158,8 (55)	13,9 (24)
<i>24-etilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol + Sitostanol (24-etil-5α-colestan-3β-ol)</i> <sup>(2)</sup>	6,4 (3)	5,7 (6)	3,0 (1)	50,6 (18)	3,5 (6)
Dinosterol ( <i>4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol</i> )	-	-	-	0,05 (0,02)	0,7 (1)
<b>TOTAL ESTEROLS</b>	<b>189</b>	<b>102</b>	<b>329</b>	<b>286</b>	<b>59</b>
<b>ALCOHOLS (percentatge respecte del total d'alcohols):</b>					
C <sub>14</sub>	-	0,1 (1)	0,1 (0,1)	0,7 (2)	0,1 (1)
C <sub>16</sub>	0,7 (6)	2,2 (13)	5,9 (13)	4,9 (12)	0,8 (8)
C <sub>18</sub>	1,2 (9)	2,3 (13)	3,2 (7)	19,8 (49)	0,8 (9)
C <sub>20</sub>	1,1 (9)	4,7 (27)	2,6 (6)	6,7 (16)	0,5 (5)
C <sub>22</sub>	3,3 (27)	1,4 (8)	9,9 (22)	3,1 (7)	1,7 (18)
C <sub>24</sub>	1,4 (12)	0,7 (4)	4,4 (10)	1,5 (4)	1,1 (12)
C <sub>26</sub>	1,3 (10)	1,4 (8)	4,9 (11)	1,6 (4)	1,1 (12)
C <sub>28</sub>	2,2 (18)	2,9 (17)	12,0 (26)	2,1 (5)	2,3 (25)
C <sub>30</sub>	1,1 (9)	1,7 (10)	2,5 (5)	0,5 (1)	0,9 (10)
<b>TOTAL ALCOHOLS</b>	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>46</b>	<b>42</b>	<b>9</b>
<b>FITOL</b>	<b>4,0</b>	<b>18,5</b>	<b>38,8</b>	<b>93,0</b>	<b>11,9</b>

<sup>(1)</sup> Aquest compost no es va poder quantificar a causa d'un pic interferent. <sup>(2)</sup> Aquests dos compostos coelueixen i es van quantificar conjuntament. El compost majoritari és el 24-etilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol amb traces de 24-etil-5α-colestan-3β-ol (< 10 % del pic total).

### Esterols

Els 4-desmetilestenols predominen a totes les mostres de juny i els 4-desmetilestanols són molt minoritaris (< 1 %), tot i una major abundància del 5α-colestan-3β-ol (colestanol, 0,5–2 %) i el 5β-colestan-3β-ol (coprostanol) (0,5–8%) (taula 3.10). Respecte als 4α-metilesterols, només s'ha trobat el 4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol (dinosterol) en algunes mostres però és un compost poc abundant (< 1 %). Individualment, els compostos més abundants són el 24-etilcolest-5-en-3β-ol (sitosterol), el 24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol (estigmasterol), colest-5-en-3β-ol (colesterol), el 24-metilcolest-5,22-dien-3β-ol (brasicasterol) i el 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol.

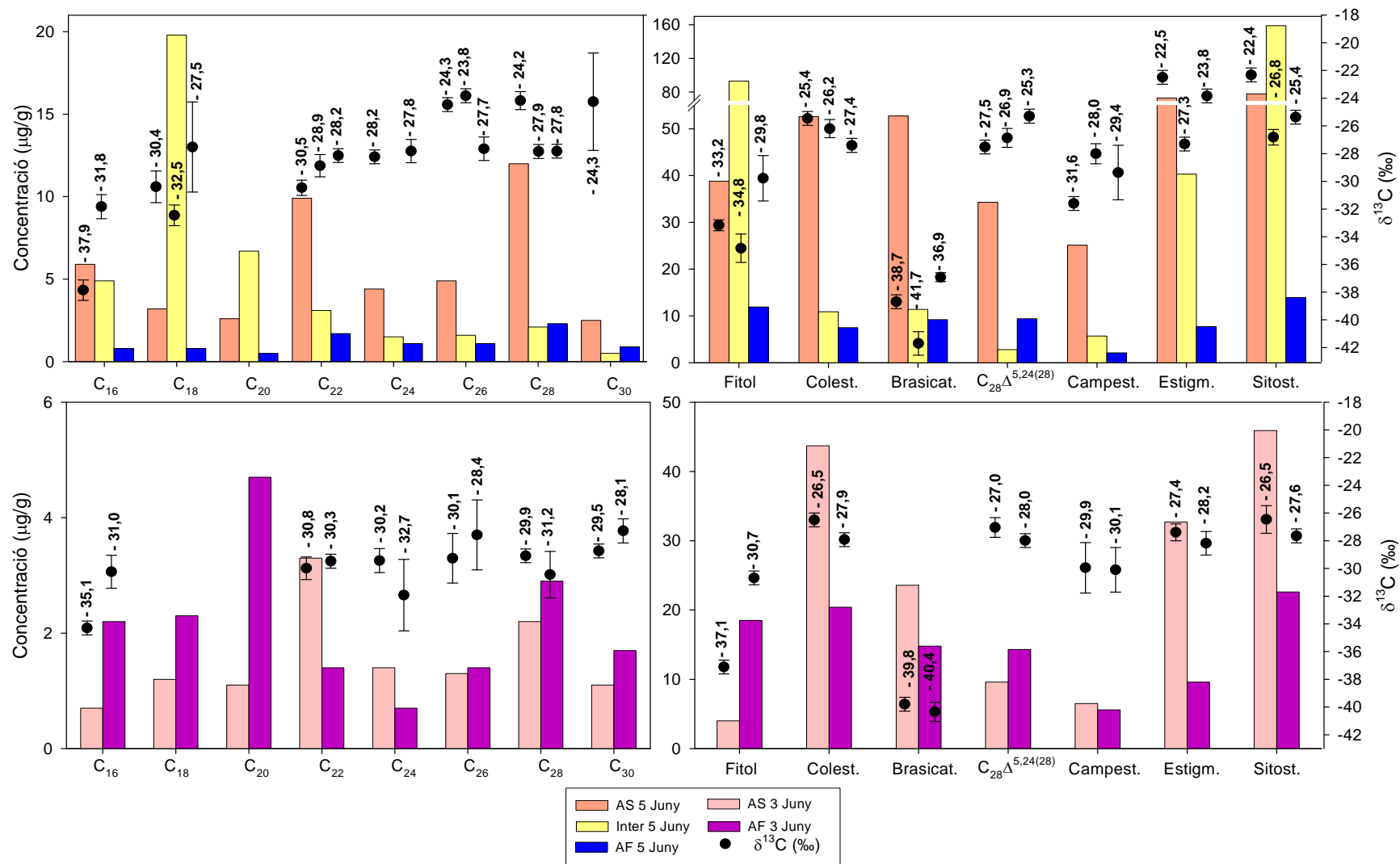


Figura 3.9. Concentració (barres) i abundància del  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰, mitjana  $\pm$  desviació estàndard, n=3) (punt  $\pm$  barra) d'una selecció d'alcohols i esterols al juny de 2003. (Els alcohols queden simbolitzats amb C<sub>x</sub> on x és el nombre d'àtoms de carboni. Colest.: colesterol; Brasicat.: brasicasterol; C<sub>28</sub>Δ<sup>5,24(28)</sup>: 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol; Campest.: campesterol; Estigm.: estigmasterol; Sitost.: sitosterol).

Els esterols típics del plàncton són el colestà-5,22-dien-3 $\beta$ -ol, el brasicasterol, el 24-metilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol i el 24-etilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol (taula 3.7) (Chikaraishi *et al.*, 2005). A la campanya del juny aquests esterols són importants i les seves abundàncies relatives representen un 22–41 % del total d'esterols. El brasicasterol, el colestà-5,22-dien-3 $\beta$ -ol i el 24-metilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol són esterols molt habituals i abundants a les diatomees malgrat que també es poden detectar en altres grups de fitoplàncton (Volkman, 2003). Els estudis sobre el fitoplàncton de l'Ebre indiquen que les diatomees i les algues verdes són els grups més freqüents i abundants a l'estuari (Sabater i Muñoz, 1990). Atès que aquests tres esterols no són gaire abundants a les algues verdes (Volkman, 1986), és probable que provinguin de la producció de les diatomees de l'estuari. Aquests esterols són abundants a les mostres superficials (~20 %) i a la zona propera al llit del riu (~30 %), la qual cosa indica la presència de diatomees en ambdós cossos d'aigua.

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  del 24-metilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol a les dues mostres d'aigua superficial (AS 3 i AS 5) són similars entre si ( $-27,0 \pm 0,7$  i  $-27,5 \pm 0,5$  ‰) (figura 3.9) i indiquen el seu origen comú, probablement relacionat amb les comunitats de diatomees d'aigua dolça (taula 3.8). En canvi, les relacions  $\delta^{13}\text{C}$  d'un altre marcador típic del fitoplàncton, el brasicasterol, estan molt més empobrides en  $^{13}\text{C}$  ( $-38,7 \pm 0,5$  ‰ i  $-39,8 \pm 0,5$  ‰). Les raons que poden fer variar la composició isotòpica del fitoplàncton són diverses: modificacions de la font del carboni inorgànic, diferències en el metabolisme i les rutes d'assimilació, canvis en les taxes de creixement, variacions de la temperatura i canvis en les espècies que formen la comunitat (Descolas-Gros i Fontugne, 1990; Laws *et al.*, 1995; Bidigare *et al.*, 1997). En el nostre cas, les variables ambientals són presumiblement les mateixes, així que és probable que l'origen del brasicasterol empobrit estigui lligat a unes espècies de fitoplàncton d'aigua dolça diferents de les que produeixen el 24-metilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol. L'empobriment en  $^{13}\text{C}$  podria ser el resultat d'una baixa taxa de creixement d'aquestes espècies productores i/o l'assimilació del  $\text{CO}_2$  tan sols per difusió i no per la utilització directa del bicarbonat (Tolosa *et al.*, 2003). Dins de les diatomees, hi han espècies que poden variar significativament el seu fraccionament isotòpic en funció de les seves taxes de creixement (Fry i Wainright, 1991; Pancost *et al.*, 1997).

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  del 24-metilcolestà-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol ( $-25,3 \pm 0,5$  ‰) i brasicasterol ( $-36,9 \pm 0,5$  ‰) de la mostra recollida a la falca salina (AF 5, vegeu figura 3.9) són molt més enriquits que a la resta de mostres. Això probablement és una conseqüència de la barreja del material d'origen continental que sedimenta des de la superfície amb la matèria orgànica provinent del mar, més enriquida amb  $^{13}\text{C}$  (taula 3.8).

El sitosterol, estigmasterol i campesterol són esterols que típicament s'associen a la influència de la vegetació terrestre (taula 3.7). L'abundància relativa d'aquests tres esterols en les mostres del juny és elevada (37–71 %). Tanmateix, aquests tres esterols també es troben en diverses espècies de fitoplàncton (Bayona *et al.*, 1989) i en les plantes aquàtiques (emergents, submergides o flotants) (Cranwell, 1984; Canuel *et al.*, 1997; Jaffé *et al.*, 2001). Per exemple, l'anàlisi dels extractes de dues plantes aquàtiques recollides a la zona d'estudi (*Lemna* sp. i *Ceratophyllum* sp.) mostren que el sitosterol és l'esterol majoritari i contenen quantitats variables d'estigmasterol i campesterol (taula 3.11). Així, les concentracions totals de campesterol, estigmasterol i sitosterol al medi normalment són el resultat de la barreja de les diferents fonts. A més, en el cas dels ecosistemes aquàtics terrestres, les dades isotòpiques no sempre són aclaridores ja que els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  del fitoplàncton d'aigua dolça i les plantes terrestres i aquàtiques poden trobar-se dins del mateix interval (taula 3.8) (Cloern *et al.*, 2002). Tot i això, amb l'excepció de la mostra AS 5, en cada mostra individual els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de l'estigmasterol i sitosterol són similars a la  $\delta^{13}\text{C}$  del 24-metilcolestà-5,24(28)-



dien-3 $\beta$ -ol, marcador típic del fitoplàncton. Així, és probable que l'origen d'aquests dos esterols estigui relacionat amb la comunitat planctònica (possiblement diatomees i algues verdes, taula 3.7) (Sabater i Muñoz, 1990). En canvi, en el cas del campesterol, menys abundant i amb valors de  $\delta^{13}\text{C}$  més empobrits ( $-31,6 \pm 0,5$  –  $-29,4 \pm 2,0$  ‰) (figura 3.9), és probable que la matèria orgànica derivada de les plantes terrestres i/o aquàtiques tingui una major importància.

Taula 3.11. Abundància relativa dels esterols majoritaris de dues espècies de plantes aquàtiques recollides al delta de l'Ebre\*.

COMPOST	ABUNDÀNCIA RELATIVA (%)	
	<i>Ceratophyllum</i> sp.	<i>Lemna</i> sp.
Colesterol	3	11
Colesta-5,24-dien-3 $\beta$ -ol	2	-
Campesterol	6	12
Estigmasterol	8	27
Sitosterol	81	31
24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol	-	19

\* El procediment analític emprat per analitzar les plantes aquàtiques és molt similar a la metodologia emprada en l'anàlisi dels COPs a l'aigua però a més s'afegí un neteja addicional amb florisil per eliminar els pigments.

La mostra AS 5 és un cas particular ja que els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  dels dos esterols majoritaris, l'estigmasterol i el sitosterol, són molt similars i molt més enriquits que la resta d'esterols ( $-22,5 \pm 0,5$  ‰ i  $-22,4 \pm 0,5$  ‰, respectivament) (figura 3.9). És molt possible que aquest enriquiment sigui el resultat de la influència puntual en la superfície d'alguna planta terrestre tipus  $\text{C}_4$  i/o d'alguna planta aquàtica amb una ruta fotosintètica  $\text{C}_4$  o que sigui capaç d'assimilar el  $\text{HCO}_3^-$  quan el  $\text{CO}_2$  és limitant (taula 3.8) (Madsen i Sand-Jense, 1991; Goñi *et al.*, 1997). El valor de la relació C/N d'aquesta mostra ( $\sim 9$ ) està d'acord amb la influència de les plantes  $\text{C}_4$  i/o plantes aquàtiques en comparació amb les condicions de predomini del fitoplàncton (C/N  $\sim 5$ -7) (Duarte, 1992).

Els extractes de les plantes aquàtiques recollides a l'Ebre (taula 3.11) es van injectar al GC-C-IRMS i es va determinar la  $\delta^{13}\text{C}$  del sitosterol. En el cas de la *Lemna* sp. es va obtenir un valor de  $-33,9 \pm 0,5$  ‰ i de  $-27,3 \pm 0,5$  ‰ pel *Ceratophyllum* sp. Atès que ambdós valors indiquen un notable empobriment en  $^{13}\text{C}$ , aquestes plantes no sembla que siguin la causa del sitosterol enriquit trobat en la mostra AS 5. De tota manera, podrien ser altres plantes aquàtiques/ $\text{C}_4$  terrestres les que provoquessin aquest enriquiment. Tanmateix, els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  es van determinar a uns exemplars recollits el novembre de 2002. Com que la signatura isotòpica de les plantes aquàtiques pot variar considerablement en funció de les condicions ambientals, no es pot descartar que les dues plantes aquàtiques aquí estudiades no siguin responsables de l'enriquiment de l'estigmasterol i sitosterol en AS 5 (Fry i Sherr, 1984; Bowes i Salvucci, 1989).

La mostra de la interfície recollida al punt 5 mostra concentracions molt elevades de sitosterol (abundància del 55%) i de 24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol (17%,  $\delta^{13}\text{C} = -27,4 \pm 0,7$  ‰). Aquest últim esterol representa menys del 5 % del total d'esterols de la resta de les mostres (taula 3.10). Conjuntament amb l'estigmasterol, aquests dos esterols representen el 86% de l'abundància total dels esterols a la interfície i, en canvi, els marcadors típics de diatomees són molt minoritaris (< 6 %). No obstant això, els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  són similars (interval  $-26,8 \pm 0,6$  ‰ fins  $-27,4 \pm 0,7$  ‰) (figura 3.9), la qual cosa fa compatible un origen comú derivat del fitoplàncton. De tota manera, el canvi dels esterols evidencia una variació en la composició de les espècies del fitoplàncton d'aquesta zona. En aquest sentit, el 24-

etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol és un esterol característic d'algunes algues verdes macroscòpiques (Volkman, 1986). En aquest treball s'ha trobat que el 24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol també és abundant en algunes plantes aquàtiques (taula 3.11, cas de la *Lemna* sp.) de manera que no es pot descartar que la seva presència a la interfície no estigui relacionada amb l'acumulació de restes vegetals.

Finalment, el coprostanol és un marcador molt emprat com a indicador de la contaminació antròpica associada a la descàrrega d'aigües residuals (taula 3.7). La  $\delta^{13}\text{C}$  d'aquest esterol (interval de  $-22,5 \pm 0,5 \text{ ‰}$  a  $-24,5 \pm 0,6 \text{ ‰}$ ) es diferencia clarament dels valors dels marcadors típics del fitoplàncton (figura 3.9), així que el seu origen és al lòcton a l'estuari. El treball realitzat per Isobe *et al.* (2002) establí un percentatge de coprostanol del 2% (respecte dels deu esterols més abundants) com a límit indicatiu de l'existència de contaminació fecal a l'aigua. El percentatge de coprostanol a les mostres del punt 3 (abundància del 6–8 % respecte dels disset esterols més abundants) és superior a aquest límit (taula 3.10). D'altra banda, Grimalt *et al.* (1990) van establir una raó entre l'isòmer 5 $\alpha$ -colesta-3 $\beta$ -ol (colestanol) i 5 $\beta$ -colesta-3 $\beta$ -ol (coprostanol) per estudiar quines zones es trobaven impactades per la contaminació urbana (coprostanol/(colestanol + coprostanol) > 0,7) (Grimalt *et al.*, 1990). Els valors d'aquesta raó al punt 3 estan per sobre del límit de 0,7 en ambdues mostres (AS i AF amb valors de 0,79 i 0,74, respectivament). La proximitat del punt 3 a la ciutat d'Amposta és la causa més probable de la importància de l'impacte fecal en aquest punt.

#### Alcohols lineals (fitol i *n*-alcanols)

El fitol, com a part integral de la clorofil·la, és ubic al medi aquàtic (Gillan i Johnson, 1980; Sun *et al.*, 1998). El fitol pot provenir de diferents fonts potencials: el fitoplàncton, les plantes terrestres i la vegetació aquàtica. Tanmateix, el fitol lliure a l'aigua fonamentalment s'allibera a partir de la hidròlisi de la clorofil·la com a conseqüència de la degradació i la senescència del fitoplàncton (majoritàriament diatomees) (Rontani i Volkman, 2003). La mesura isotòpica del fitol en les mostres de l'Ebre és bastant empobrida ( $-37,1 \pm 0,5 \text{ ‰}$  fins  $-29,8 \pm 1,6 \text{ ‰}$ ) i depèn dels organismes que componen el fitoplàncton, tant dels organismes que produeixen el brasicasterol empobrit com de les espècies que generen el 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol (figura 3.9) (Chikaraishi *et al.*, 2005).

Respecte als FALs, s'han trobat compostos amb cadenes de 14 a 30 àtoms de carboni (taula 3.9). En general, els *n*-alcohols de cadena llarga (>C<sub>22</sub>) són els compostos més abundants, amb màxims al C<sub>22</sub> i C<sub>28</sub>. Els alcohols lineals de cadena llarga normalment deriven de les aportacions de les plantes superiors terrestres (Tulloch, 1976), tot i que també de les restes de les plantes aquàtiques (Pearson *et al.*, 2007). S'han trobat distribucions de *n*-alcanols amb màxims al C<sub>22</sub> o C<sub>24</sub> en algunes espècies de plantes aquàtiques submergides (ex. *Potamogeton* sp., *Lemna* sp.) (Ogura *et al.*, 1989) i màxims al C<sub>24</sub> i C<sub>28</sub> en diferents extractes de plantes terrestres i vegetació aquàtica emergent (ex. *Phragmites* sp., *Typha* sp.) (Cranwell, 1984; Lü i Zhai, 2006). A la figura 3.10 s'afegeix la distribució dels *n*-alcohols dels extractes de les dues plantes aquàtiques analitzades, *Lemna* sp. i *Ceratophyllum* sp. i s'observen màxims al C<sub>22</sub> i C<sub>28</sub>, respectivament (figura 3.10).

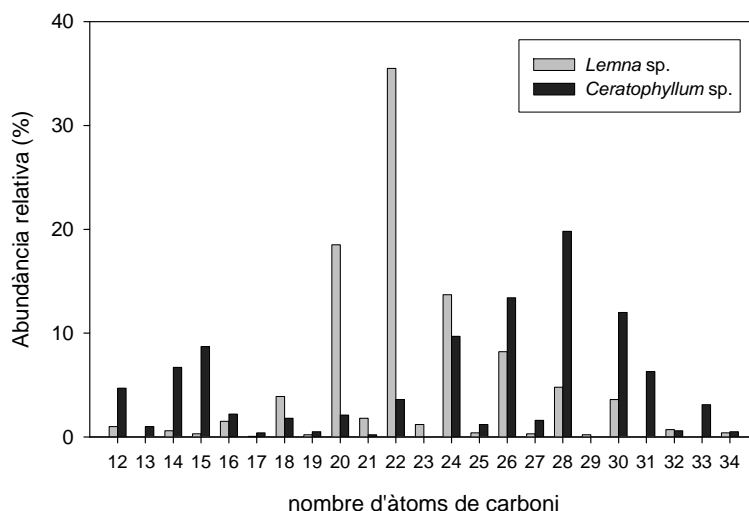


Figura 3.10. Caracterització del perfil de *n*-alcanols dels extractes de les plantes aquàtiques *Lemna* sp. i *Ceratophyllum* sp.

Els valors  $\delta^{13}\text{C}$  dels *n*-alcohols de cadena llarga es troben aproximadament entre -27 i -31 ‰ (figura 3.9). Considerant que els lípids acostumen a empobrir-se un 4–8 ‰ respecte a la biomassa total (Wakeham *et al.*, 1997; Dai i Sun, 2007), és possible que aquests *n*-alcohols de cadena llarga derivin de les plantes  $\text{C}_3$  terrestres i/o la vegetació aquàtica (taula 3.8) (Tolosa *et al.*, 1999; Chikaraishi *et al.*, 2004). Anàlogament al que succeïa amb els esterols terrestres, discernir entre aquests dos tipus d'origens és molt difícil ja que les signatures isotòpiques es poden trobar dins dels mateixos intervals (taula 3.8). En el cas de la mostra AS 5, tal i com passava amb l'estigmasterol i sitosterol, els *n*-alcohols  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{30}$  mostren un important augment de concentració i un enriquiment en  $^{13}\text{C}$  en comparació a la resta de mostres ( $\delta^{13}\text{C} \approx -24\text{‰}$ ). Probablement aquests *n*-alcohols enriquits derivin de la mateixa font que l'estigmasterol i el sitosterol, d'alguna planta  $\text{C}_4$  terrestre i/o alguna planta aquàtica (Chikaraishi *et al.*, 2004; Rommerskirchen *et al.*, 2006).

D'altra banda, els *n*-alcohols de cadena curta ( $\text{C}_{14}$  -  $\text{C}_{20}$ ) mostren valors de  $\delta^{13}\text{C}$  més empobrits (-37,9 fins a -27,5‰). Això probablement és el resultat de la barreja del material derivat del fitoplàncton i de la seva degradació per part del zooplàncton i la flora bacteriana (taula 3.7). L'abundància relativa d'aquests *n*-alcohols de cadena curta augmenta en la mostra corresponent a la interfase (74%), i en menor mesura en la mostra d'aigua dolça recollida al fons (AF 3) (54%) i indica una major importància del fitoplàncton i la seva degradació.

## ii- Campanya de tardor (octubre de 2003)

La taula 3.12 mostra els continguts de *n*-alcohols, fitol i esterols de les mostres analitzades a l'octubre. Els valors de les determinacions de  $\delta^{13}\text{C}$  es mostren a la figura 3.11.

### Esterols

Les concentracions d'esterols a l'octubre són més baixes que al juny. Els 4-desmetilestenols dominen a totes les mostres analitzades, però la contribució relativa dels 4-desmetilestanols augmenta en comparació amb el juny. Així, el coprostanol representa un 5–9 % del total dels esterols; el colestanol, un 3–5 % i un 0,1–2 % la resta de 5 $\alpha$ -estanols. Respecte als 4 $\alpha$ -metilesterols, novament només s'ha trobat el dinosterol amb una abundància similar a la trobada al juny (0,1–1 %), però amb una distribució més generalitzada (detectat a totes les mostres).

L'esterol més abundant a l'octubre és el colesterol (27–42 %), seguit pel sitosterol (10–16 %), el brasicasterol (8–14 %) i el colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol (5–9 %). En comparació amb el juny, disminueixen de les abundàncies relatives del sitosterol, estigmasterol i 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol, mentre que augmenta el colesterol, el colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol i els 5 $\alpha$ -estanols. Aquests canvis probablement reflecteixen diferències estacionals en la composició de les espècies del fitoplàncton.

El predomini del colesterol i el sitosterol a l'octubre podria indicar la importància d'organismes del fitoplàncton com ara les algues verdes i/o els cianobacteris (Volkman, 1986; Volkman, 2003). Tot i que els cianobacteris no són un grup molt abundant a l'Ebre, sí que s'han observats augments esporàdics a la tardor (Sabater i Muñoz, 1990). De tota manera, el sitosterol i el colesterol són esterols bastant inespecífics que es poden trobar en multitud d'organismes. El contingut de sitosterol pot quedar afectat per les aportacions de les plantes terrestres i aquàtiques, mentre que el colesterol és abundant en gran quantitat d'espècies de fitoplàncton, al zooplàncton i als organismes superiors. El fitoplàncton acostuma a ser la font principal de colesterol en les partícules petites com ara les que romanen en suspensió a l'aigua, mentre que les excrecions del zooplàncton són les principals responsables de la presència del colesterol en partícules més grosses (sedimentables) i en el sediment (Prahl *et al.*, 1985; Pancost *et al.*, 1999). A més, les concentracions de colesterol a l'aigua també es veuen afectades per l'abocament de les aigües residuals. El coprostanol representa un 5–9 % del total dels esterols i els valors de la relació coprostanol/(colestanol + coprostanol) es troben a l'interval entre 0,6–0,7, així que l'impacte fecal en la campanya d'octubre sembla bastant important (Grimalt *et al.*, 1990; Isobe *et al.*, 2002).

Taula 3.12. Concentració dels esterols, *n*-alcohols i fitol dels sòlids en suspensió de l'octubre de 2003. El percentatge de cada compost respecte al contingut total es mostra entre parèntesi. Les caselles en blau i blanc indiquen el punt amb la falca salina i sense, respectivament.

COMPOST	CONCENTRACIÓ (µg/g)				
	Superfície no falca	Fons no falca	Superfície falca	Interfície falca	Fons falca
<b>ESTEROLS</b> ( <i>percentatge respecte del total d'esterols</i> ):					
Colesterol ( <i>Colest-5-en-3β-ol</i> )	33,5 (36)	64,5 (37)	45,1 (35)	9,7 (42)	1,7 (27)
Colestanol ( <i>5α-Colestan-3β-ol</i> )	4,8 (5)	6,7 (4)	3,3 (3)	0,7 (3)	0,2 (3)
Coprostanol ( <i>5β-Colestan-3β-ol</i> )	8,4 (9)	13,2 (8)	8,8 (7)	1,2 (5)	0,4 (6)
Colesta-5,22-dien-3β-ol	5,6 (6)	15,2 (9)	6,5 (5)	1,5 (7)	0,5 (8)
<i>5α-Colest-22-en-3β-ol</i>	0,3 (0,3)	0,6 (0,3)	0,5 (0,4)	0,1 (0,4)	0,03 (0,5)
Brasicasterol ( <i>24-metilcolest-5,22-dien-3β-ol</i> )	8,2 (9)	12,9 (8)	14,3 (11)	3,3 (14)	0,9 (14)
<i>24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol</i>	0,04 (0,04)	0,3 (0,2)	0,3 (0,2)	0,1 (0,4)	0,1 (1)
<i>24-metilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol</i>	5,1 (5)	7,7 (5)	6,7 (5)	1,0 (4)	0,3 (5)
Campesterol ( <i>24-metilcolest-5-en-3β-ol</i> )	4,0 (4)	7,5 (4)	6,3 (5)	0,9 (4)	0,2 (3)
Campestanol ( <i>24-metil-5α-colestan-3β-ol</i> )	0,9 (1)	2,2 (1)	1,3 (1)	0,2 (1)	0,1 (2)
Estigmasterol ( <i>24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol</i> )	5,2 (6)	8,4 (5)	7,6 (6)	1,0 (4)	0,4 (6)
Estigmastanol ( <i>24-etil-5α-colest-22-en-3β-ol</i> )	0,1 (0,1)	0,6 (0,3)	1,1 (1)	0,2 (1)	0,1 (2)
Sitosterol ( <i>24-etilcolest-5-en-3β-ol</i> )	15,4 (16)	27,2 (16)	20,7 (16)	2,4 (10)	1,0 (16)
<i>24-etilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol + Sitostanol (24-etil-5α-colestan-3β-ol)</i> <sup>(1)</sup>	2,7 (3)	4,6 (3)	4,9 (4)	0,7 (3)	0,3 (5)
Dinosterol ( <i>4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol</i> )	0,1(0,1)	0,6 (0,3)	0,1 (0,1)	0,1 (0,4)	0,1 (2)
<b>TOTAL ESTEROLS</b>	<b>95</b>	<b>172</b>	<b>128</b>	<b>23</b>	<b>6</b>
<b>ALCOHOLS</b> ( <i>percentatge respecte del total d'alcohols lineals</i> ):					
C14	0,1 (0,1)	0,3 (1)	0,2 (0,3)	0,1 (0,2)	0,1 (0,3)
C16	1,1 (2)	2,1 (4)	0,8 (2)	0,4 (4)	0,1 (4)
C18	2,6 (4)	4,5 (8)	2,7 (5)	0,7 (8)	0,2 (11)
C20	2,0 (3)	2,3 (4)	2,3 (4)	0,7 (8)	0,1 (6)
C22	6,8 (11)	5,5 (10)	5,4 (10)	1,1 (12)	0,2 (9)
C24	4,5 (8)	3,6 (6)	1,4 (3)	0,6 (7)	0,1 (5)
C26	7,6 (13)	7,5 (13)	6,6 (13)	1,1 (13)	0,4 (17)
C28	24,7 (42)	21,0 (37)	23,2 (44)	3,0 (34)	0,7 (34)
C30	9,9 (17)	9,4 (17)	9,6 (18)	1,2 (14)	0,3 (14)
<b>TOTAL ALCOHOLS</b>	<b>59</b>	<b>56</b>	<b>52</b>	<b>9</b>	<b>2</b>
<b>FITOL</b>	<b>4,3</b>	<b>8,1</b>	<b>5,2</b>	<b>1,3</b>	<b>0,4</b>

<sup>(1)</sup> Aquests dos compostos coelueixen i es van quantificar conjuntament.

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  a l'octubre són més empobrits que al juny, incloent-hi els esterols típics del fitoplàncton (figures 3.9 i 3.11). Genèricament, els períodes d'elevada productivitat s'associen a enriquiments dels valors  $\delta^{13}\text{C}$  perquè el fraccionament isotòpic disminueix com a conseqüència de l'increment de la raó de fixació relativa al subministrament de  $\text{CO}_2$  a través de la membrana dels organismes (Laws *et al.*, 1995). Així, una major productivitat autòctona a la campanya del juny podria provocar uns valors de  $\delta^{13}\text{C}$  més elevats. D'altra banda, la temperatura de l'aigua superficial a la campanya de l'octubre és més baixa (~18°C) que al juny (~27 °C) i això implica també una major solubilitat del  $\text{CO}_2$  a l'aigua i maximitza el fraccionament isotòpic i empobreix els valors de  $\delta^{13}\text{C}$ .

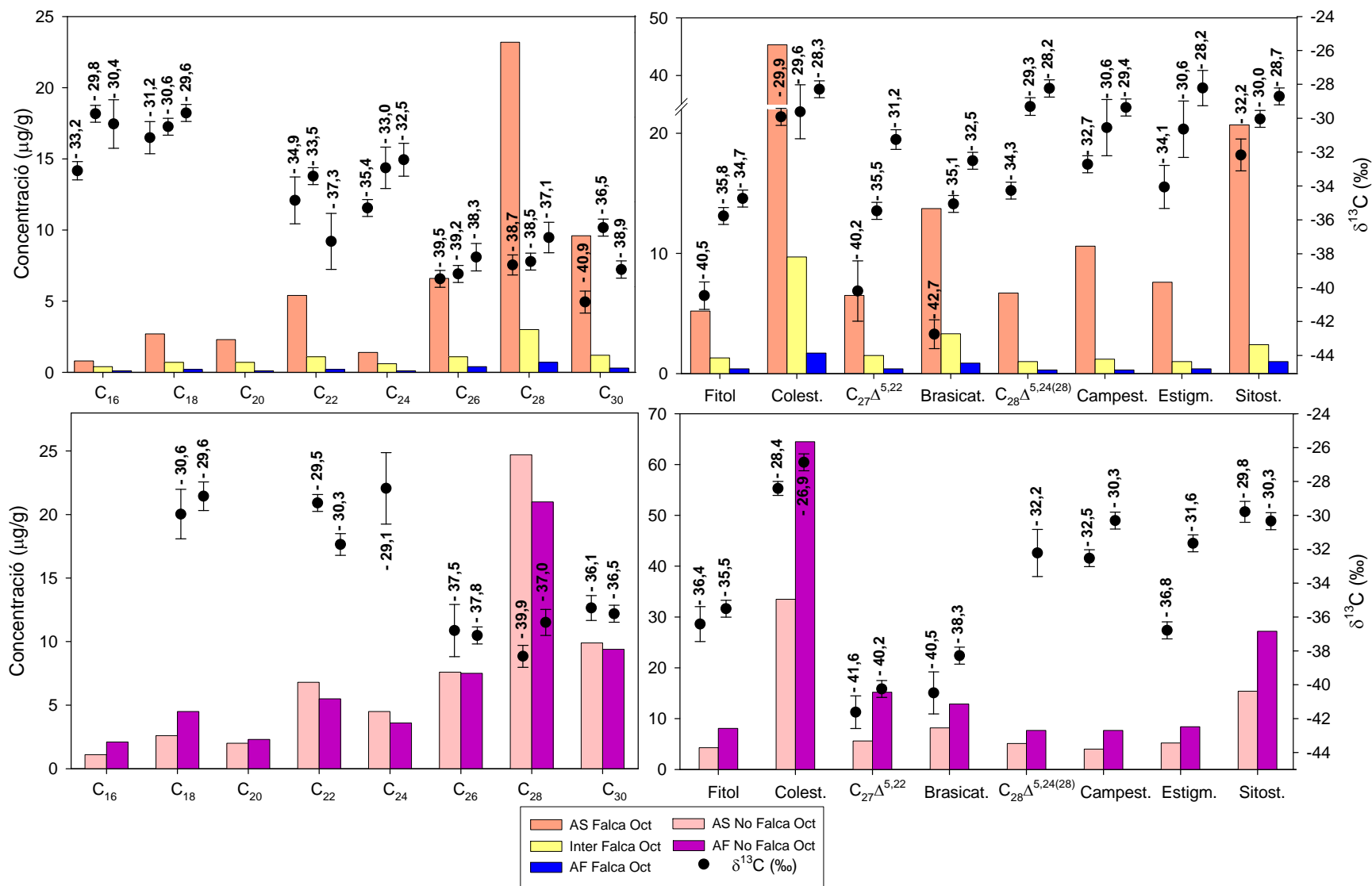


Figura 3.11. Concentració (barres) i abundància del <sup>13</sup>C (δ<sup>13</sup>C, ‰, mitjana ± desviació estàndard, n=3) (punt ± barra) d'una selecció d'alcohols i esterols a les mostres recollides a l'octubre del 2003. (Els n-alkanols queden simbolitzats amb C<sub>x</sub> on x és el nombre d'àtoms de carboni; Colest.: colesterol; C<sub>27</sub>Δ<sup>5,22</sup>: colest-5,22-dien-3β-ol; Brasicat.: brasicasterol; C<sub>28</sub>Δ<sup>5,24(28)</sup>: 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol; Campest.: campesterol; Estigm.: estigmasterol; Sitost.: sitosterol).

L'empobriment de  $\delta^{13}\text{C}$  a l'octubre també pot ser el resultat de la presència d'una matèria orgànica més degradada, incloent-hi la degradació de material detrític terrestre que introdueix  $\text{CO}_2$  empobrit al sistema (Boutton, 1991). En presència d'oxigen, els estenols són més susceptibles a la biodegradació que els estanols, així que les raons entre aquests compostos s'empren com una indicació de l'estat de degradació de la matèria orgànica (Wakeham i Beier, 1991; Hudson *et al.*, 2001). Les raons estanol/estenol (colestonol/colesterol, brasicastanol/brasicasterol, campestanol/campesterol, estigmastanol/estigmasterol) de l'octubre són més elevades (0,01–0,4) que al juny (0,002–0,2), fet que pot indicar que la matèria orgànica de l'octubre està més degradada que al juny. Malgrat això, els estanols també poden ser sintetitzats pel fitoplàncton, sobretot pels dinoflagel·lats i alterar així aquestes raons (Volkman *et al.*, 1998). Tanmateix, en les mostres aquí tractades no sembla que l'aportació dels dinoflagel·lats sigui molt elevada (abundància del dinosterol < 1 %).

Tal com succeïa al juny, el brasicasterol continua mostrant una signatura bastant empobrida ( $-42,7 \pm 0,9$  –  $-32,5 \pm 0,5\text{‰}$ ). A més, a l'octubre augmenta l'abundància del colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol, marcador típic de diatomees, i se'n pot determinar la  $\delta^{13}\text{C}$ . Els resultats mostren valors bastant similars als del brasicasterol ( $-41,6 \pm 1,0$  –  $-31,2 \pm 0,6 \text{‰}$ ). Aquest fet confirma de nou l'existència d'espècies de fitoplàncton, probablement diatomees d'aigua dolça, amb taxes de creixement baixes i/o que utilitzen la difusió com a mecanisme bàsic de transport de carboni inorgànic dins les cèl·lules.

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  del campesterol, estigmasterol i sitosterol ( $-36,8 \pm 0,5 \text{‰}$  –  $-28,2 \pm 1,0 \text{‰}$ ) són bastant similars als obtinguts pel 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol ( $-34,3 \pm 0,5$  –  $-28,2 \pm 0,5\text{‰}$ ) (figura 3.11). Aquest fet suggereix que aquests quatre esterols poden tenir un origen comú associat amb el fitoplàncton. Tot i això, de nou pot existir una contribució emmascarada de les plantes aquàtiques i/o terrestres que és molt difícil d'identificar. És més, identificar la influència de les plantes aquàtiques a l'octubre és encara més complicat ja que els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  dels seus marcadors, anàlogament als esterols del fitoplàncton, també poden quedar afectats per l'empobriment general de la font del carboni inorgànic.

#### Alcohols lineals (fitol i *n*-alcanols)

Les concentracions de fitol a l'octubre són més baixes que al juny. Els esterols també mostren la mateixa tendència, fet que indica que la productivitat autòctona de l'estuari era menor a l'octubre (Sabater i Muñoz, 1990). De tota manera, també cal considerar que l'efecte dilució del riu a l'octubre (cabal mitjà diari 239  $\text{m}^3/\text{s}$ ) era major que al juny (160  $\text{m}^3/\text{s}$ ). Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  del fitol a l'octubre ( $-40,5 \pm 0,8\text{‰}$  –  $-34,7 \pm 0,2\text{‰}$ ) reflecteixen l'empobriment que presenta el fitoplàncton en aquesta època.

Els FALs de cadena llarga són abundants ( $\text{C}_{22}$  –  $\text{C}_{30}$ , mitjana del 74%) i s'observen màxims importants a l'alcohol  $\text{C}_{28}$ . Aquesta tendència és més marcada a les mostres d'aigua superficial (superfície falca i no falca, taula 3.12), amb un 80 i 78 % respectivament. És probable que aquests *n*-alcanols de cadena llarga derivin de les plantes terrestres i/o aquàtiques (Kolattukudy, 1980; Cranwell, 1984; Canuel i Martens, 1993). De tota manera, les seves signatures isotòpiques ( $-29,1 \pm 2,1 \text{‰}$  fins a  $-40,9 \pm 0,7 \text{‰}$ ) (figura 3.11), semblen que es troben bastant empobrides, sobretot pel que fa als *n*-alcanols  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{30}$  i s'acosten més als valors trobats pels marcadors del fitoplàncton d'aigua dolça (colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol i brasicasterol). Tot i que no és gaire comú, en algunes espècies de fitoplàncton s'ha detectat

la presència de *n*-alcanols de cadena llarga així que no es pot descartar que com a mínim part d'aquests compostos proveniu del fitoplàncton (Volkman *et al.*, 1998).

### iii- Fonts i dinàmica vertical de la matèria orgànica

#### Perfil vertical sense estratificar (absència de la falca salina):

La matèria orgànica derivada del fitoplàncton d'aigua dolça coexisteix amb les restes de les plantes aquàtiques i/o terrestres. Al juny, els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  dels marcadors estudiats no mostren diferències entre l'aigua superficial i la recollida al fons, així els orígens de la matèria orgànica en ambdues zones són similars. Probablement, gran part dels sòlids en suspensió del fons provenen de la sedimentació de la matèria orgànica des de la superfície. Tot i això, en la zona propera al llit del riu s'observa un increment de l'abundància relativa dels marcadors de diatomees, probablement com a conseqüència de l'existència de diatomees bentòniques. A la mostra del fons també s'observa una major abundància dels *n*-alcanols de cadena curta ( $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$  i sobretot  $\text{C}_{20}$ ) (~54%) i aquest fet indica que existeix una major acumulació i degradació del material derivat del fitoplàncton. S'han observat distribucions de *n*-alcanols amb màxims al  $\text{C}_{16}$  en diverses mostres de plàncton i els màxims al  $\text{C}_{18}$  i  $\text{C}_{20}$  es relacionen amb l'activitat herbívora del zooplàncton (Robinson *et al.*, 1984; Ogura *et al.*, 1989; Tolosa *et al.*, 2003; Pearson *et al.*, 2007). La concentració més elevada de fitol a la zona propera al llit del riu confirma també una major intensitat dels processos de degradació del fitoplàncton (taula 3.10). A la figura 3.12 es mostren esquemàticament les principals idees explicades.

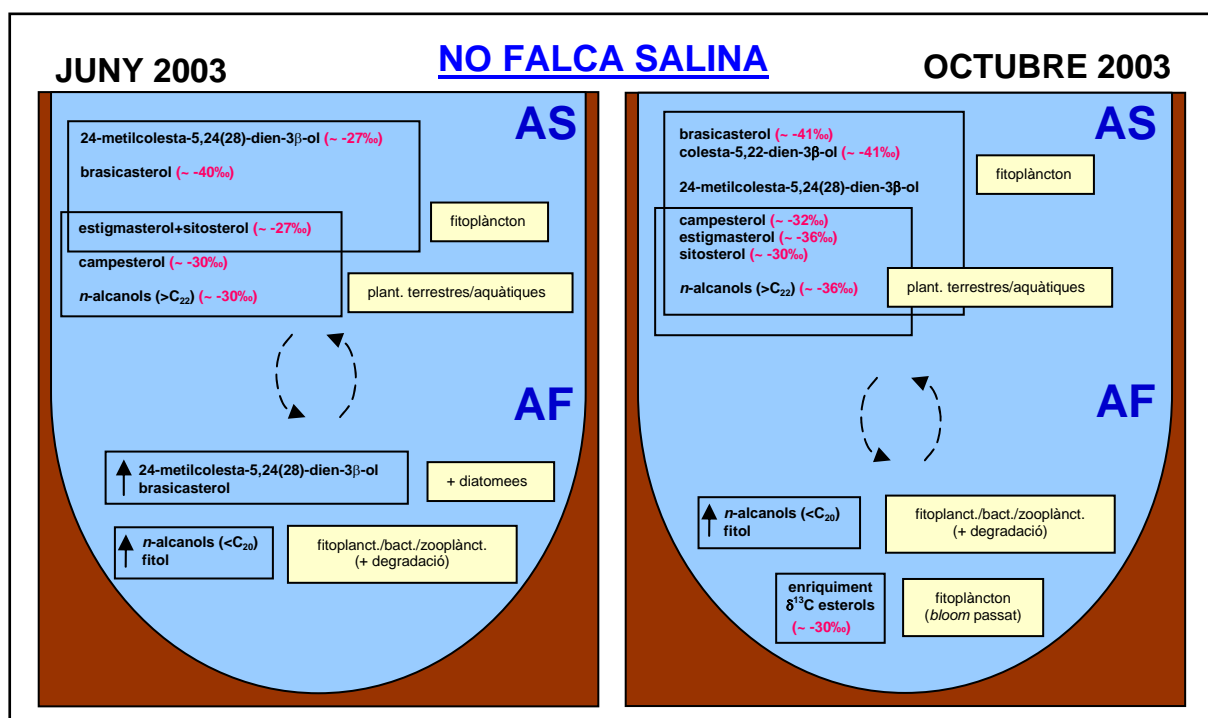


Figura 3.12. Representació esquemàtica de les principals fonts i els processos que afecten la matèria orgànica particulada de l'Ebre en condicions de perfil vertical sense estratificar (no falca salina).

A l'octubre s'observen tendències similars a les del juny però els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de gran part dels marcadors es troben lleugerament enriquits a l'aigua del fons en comparació a la superfície (figura 3.11). Aquest enriquiment pot estar



provocat per la sedimentació des de les aigües superficials de material que provingui d'un *bloom* passat. Aquesta hipòtesi es veu recolzada pel fet que els esterols, els *n*-alcanols de cadena curta i el fitol mostren concentracions elevades (taula 3.12).

Perfil vertical estratificat (presència de la falca salina):

Al perfil vertical estratificat les concentracions totals d'esterols, *n*-alcoholos i fitol disminueixen amb la profunditat com a conseqüència de l'augment de la quantitat de partícules en suspensió de la falca salina (*secció 3.3.1*). Tot i això, la disminució de les concentracions d'esterols amb la profunditat també pot ser una conseqüència del minvament de la productivitat autòctona a les aigües salades, més fondes i un major contingut de matèria en suspensió (Tolosa *et al.*, 2003). Les dades de clorofil *la* de l'Ebre mostren que la turbulència de l'aigua en els punts profunds no permet que la llum arribi fins al fons i, per tant, la fotosíntesi no es dona a tota la columna d'aigua (Prat i Ibáñez, 2003).

A la Figura 3.13 es mostra un resum esquemàtic dels principals orígens i els processos que afecten la matèria orgànica al perfil vertical estratificat.

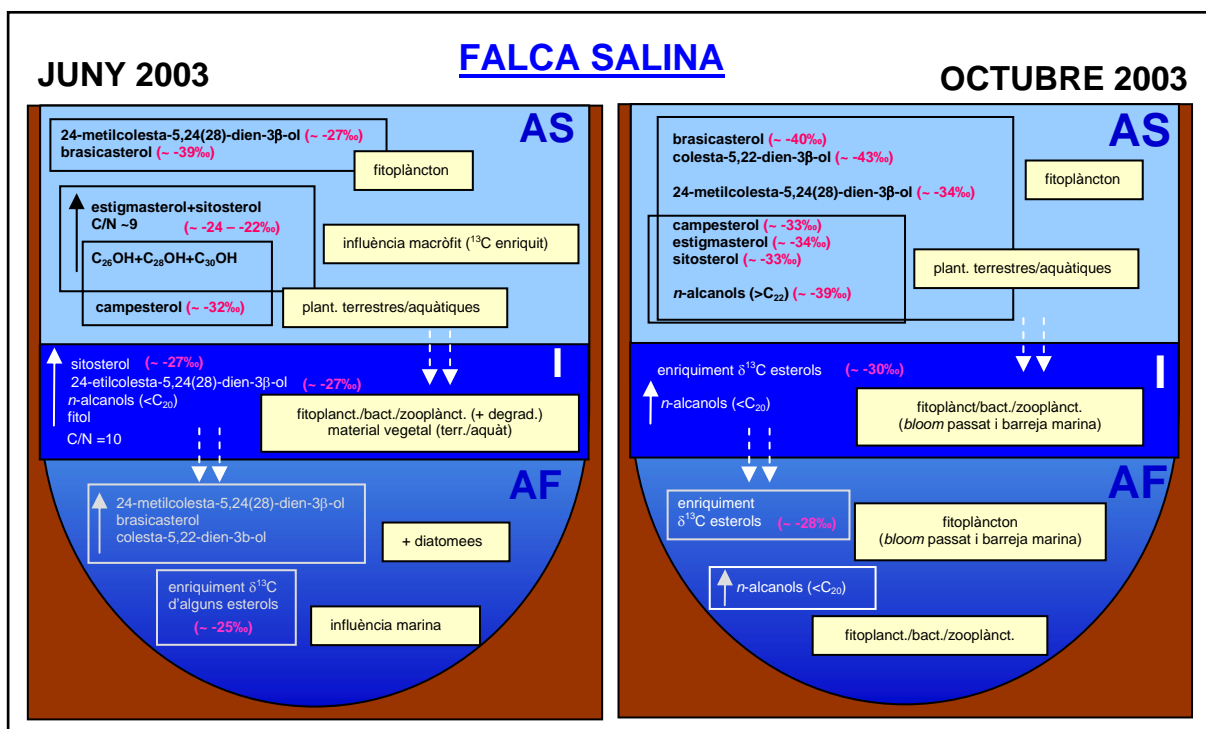


Figura 3.13. Representació esquemàtica de les principals fonts i els processos que afecten la matèria orgànica particulada de l'Ebre en condicions de perfil vertical estratificat (falca salina).

La majoria dels esterols, incloent-hi els marcadors del fitoplàncton, mostren un enriquiment isotòpic a la falca salina del juny i indiquen la influència del material d'origen marí (figura 3.9) (Pancost *et al.*, 1999). La presència del dinosterol en aquesta mostra indica l'existència de dinoflagel·lats, tot i que amb una abundància molt baixa (< 1 %). Aquest esterol probablement també sigui una indicació de la influència del material marí a la zona de la falca ja que aquest compost no ha estat detectat en cap altre mostra del juny, amb l'excepció de traces a la mostra corresponent a la interfície.

L'enriquiment isotòpic de la falca salina del juny pot indicar l'existència de fitoplàncton marí senescent o, fins i tot, la presència d'espècies vives que siguin capaces de proliferar en aquesta zona mentre empren una font de carboni orgànic enriquida. Tot i que el contingut de sòlids en suspensió de la falca salina pot comprometre la productivitat del fitoplàncton a causa de la manca de llum, la concentració trobada al punt mostrejat al juny no és molt elevada (~20 mg/L) i tampoc no ho és la seva profunditat (~ 5 m). Els marcadors esteroidals indiquen una major abundància de les diatomees a la falca salina i aquestes espècies toleren bé la falta de llum (Reynolds, 1986). De tota manera, en aquesta zona també s'observa la influència de les restes de vegetació terrestre i/o aquàtica (*n*-alcanols de cadena llarga i campesterol) (figura 3.9) que sedimenta des de la superfície.

A la falca salina de l'octubre també s'observa un enriquiment en  $^{13}\text{C}$  als esterols tot i que no s'arriba a valors tan enriquits com al juny (figura 3.9 i 3.11). Això pot ser una conseqüència de l'empobriment general de la matèria orgànica a l'octubre que, en barrejar-se amb el material d'origen marí, no pugui assolir valors tan enriquits. No obstant això, cal tenir en compte que la falca salina al juny portava poc temps instaurada a l'estuari, aproximadament un mes, ja que els cabals del mes de maig (> 400 m<sup>3</sup>/s) impediren la seva formació. En canvi, la falca salina a l'octubre portava tot l'estiu a l'estuari i la influència de la matèria orgànica marina probablement estava molt minvada ja que el temps de renovació de la falca és molt elevat (Legovic, 1991). De tota manera, l'enriquiment isotòpic en profunditat a l'octubre també pot ser el resultat de la sedimentació del material superficial provinent d'algun *bloom* de fitoplàncton passat tal i com s'observa al punt sense la falca salina (figura 3.11).

Els valors de la raó estanol/estanol són màxims a la falca salina, la qual cosa indica la importància dels processos de degradació de la matèria orgànica. La major proporció dels *n*-alcanols de cadena curta, sobretot pel que fa al C<sub>18</sub>OH (taula 3.12), és una altra indicació de la importància de la degradació bacteriana i del zooplàncton en aquesta zona (Grimalt i Albaigés, 1990; Jaffé *et al.*, 1995). D'altra banda, també s'ha descrit que la reducció dels estenols cap els estanols pot ocórrer en la columna d'aigua anòxica (Wakeham, 1989). No es pot descartar que aquest procés pugui succeir a l'Ebre en condicions d'estratificació prolongada que provoquin l'esgotament de l'oxigen a la falca salina (Casamayor *et al.*, 2001).

Respecte a la interfície, els marcadors moleculars del juny mostraven un canvi en la comunitat del fitoplàncton en comparació a la resta de la columna d'aigua. D'altra banda, la gran abundància dels *n*-alcanols de cadena curta (79 %), sobretot en el cas del C<sub>18</sub>, indiquen l'acumulació i degradació (zooplàncton/comunitats bacterianes) del fitoplàncton. A més, l'elevada concentració de fitol també confirma un elevat grau de degradació del fitoplàncton i/o l'acumulació del material senescent. Els estudis realitzats al Krka descriuen que les restes del fitoplàncton s'acumulen a la interfície i actuen com a font de nutrició per als organismes heteròtrofs (Zutic i Legovic, 1987; Laureillard i Saliot, 1993). De tota manera, en aquesta zona també es poden acumular partícules de restes de plantes aquàtiques i/o terrestres tal i com indiquen els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  dels alcohols de cadena llarga i el campesterol. Finalment, la relació C/N (10,2) està d'acord amb el fet que la matèria orgànica d'aquesta zona sigui una mescla de fitoplàncton degradat, conjuntament amb el detritus de plantes aquàtiques i/o terrestres.

A la mostra de la interfície de l'octubre, l'acumulació i degradació del fitoplàncton no s'observa d'una forma tan marcada. Tot i una major proporció dels *n*-alcanols de cadena curta, les concentracions dels marcadors i els seus valors de  $\delta^{13}\text{C}$  són, en general, intermedis entre els observats a l'aigua superficial i els de la falca salina. És probable

que els processos d'acumulació i degradació de la falca salina siguin més intensos i observables en els períodes d'elevada productivitat (juny), mentre que poden quedar més diluïts quan les concentracions de lípids són més baixes en les èpoques menys productives (octubre). D'altra banda, la mostra de la interfície de l'octubre està constituïda per la barreja de mostres corresponents a punts diferents (punt 7 i 9), així com a punts variables dins del perfil vertical (salinitat entre 13 – 22 ‰). Així, pot ser que aquesta mostra procedeixi d'una dilució entre els dos cossos d'aigua adjacents i emmascari els processos que puguin ocórrer en l'estreta zona de transició.

#### iv- Principals resultats assolits

Atesa la gran extensió d'aquesta secció 3.3.2, a continuació es farà un breu resum de les principals idees tractades:

- L'estudi combinat de les concentracions dels marcadors lipídics i la seva signatura isotòpica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) és molt útil per discernir entre possibles orígens de la matèria orgànica, sobretot en el cas dels marcadors no específics. Tot i això, l'aplicació a l'estudi dels sistemes aquàtics terrestres troba limitacions atès que els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de les plantes terrestres, aquàtiques i el plàncton d'aigua dolça poden ser similars.
- La matèria orgànica de les dues campanyes tractades (juny i octubre) mostra característiques ben diferenciades. El juny és una època d'elevada productivitat autòctona (concentracions elevades dels marcadors i valors de  $\delta^{13}\text{C}$  enriquits), mentre que a l'octubre la productivitat és molt més baixa i els processos de degradació predominen. També s'evidencia un canvi important en la composició de les espècies de fitoplàncton en ambdues èpoques de l'any.
- La productivitat autòctona de l'Ebre és una font molt important de matèria orgànica a l'estuari, tal com indica l'empremta dels marcadors d'espècies de fitoplàncton com les diatomees, les algues verdes i/o els cianobacteris. No obstant això, també s'ha observat la influència de la vegetació terrestre, així com les aportacions derivades de les plantes aquàtiques.
- L'anàlisi del perfil vertical evidencia diferències remarcables a la matèria orgànica en suspensió dels diferents cossos d'aigua. En absència de la falca salina, la matèria orgànica de l'aigua superficial i la recollida al fons té orígens similars, tot i que a la zona propera al llit del riu hi ha una major importància dels processos de degradació/descomposició. Quan la falca salina hi és present, existeix una acumulació de fitoplàncton i restes de plantes (terrestres/aquàtiques) a la interfície on aquest material és degradat/descompost. A la falca salina s'observa la influència del material marí, tot i que barrejat amb el material que sedimenta o es difon des de l'aigua superficial. La profunditat, la terbolesa i el temps de permanència de la falca salina condicionen que els processos de productivitat autòtropa perdin importància, substituïts per un predomini de la degradació/descomposició de la matèria orgànica.

### 3.3.3. Simulació al laboratori de la distribució de COPs en un perfil vertical estratificat

Després de caracteritzar la falca salina de l'Ebre i estudiar les principals fonts i la distribució vertical de la matèria orgànica, s'estudiarà la dinàmica vertical dels COPs en aquests sistemes estratificats a partir d'un assaig realitzat al laboratori.

L'experiment va consistir en simular el gradient salí que existeix a l'Ebre i analitzar l'evolució vertical de les concentracions dels contaminants dissolts que van ser introduïts a cadascuna de les masses d'aigua. L'objectiu fonamental d'aquest experiment era estudiar els mecanismes que actuen sobre la distribució dels contaminants en un sistema estàtic, senzill, i d'aquesta manera, contribuir al coneixement del que pot succeir en un sistema real i molt més complex.

Els resultats d'aquest experiment es presenten en forma de contribució científica. A l'article 3 (*Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment*) s'analitza el comportament de diversos COPs i d'altres compostos més polars en una situació de falca salina controlada. Es van analitzar compostos amb propietats fisicoquímiques diferents perquè es volia veure com aquestes podien influir sobre la seva dinàmica. La inclusió d'alguns plaguicides més polars és conseqüència d'un estudi que va més enllà dels objectius de la present tesi i, per tant, aquests resultats no es comentaran explícitament.



**ARTICLE 3:**

Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment.

E. Jover, A. Gómez-Gutiérrez, J. Albaigés i J.M. Bayona. 2007. *Chemosphere* 66, 730-737.

---





Chemosphere 66 (2007) 730–737

CHEMOSPHERE

www.elsevier.com/locate/chemosphere

## Transport of organic contaminants through salinity stratified water masses. A microcosm experiment

Eric Jover<sup>a,\*</sup>, Anna Gómez-Gutiérrez<sup>a,b</sup>, Joan Albaigés<sup>a</sup>, Josep M. Bayona<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Chemistry, I.I.Q.A.B.-C.S.I.C., Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain

<sup>b</sup> Doctorate Program of Environmental Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193, Bellaterra, Barcelona, Spain

Received 20 March 2006; received in revised form 20 July 2006; accepted 22 July 2006

Available online 8 September 2006

### Abstract

A salt-wedge stratified microcosm, spiked with 31 target analytes, including PCBs, organochlorine and organophosphorous pesticides, triazines, organophosphate flame retardants and caffeine (an urban wastewater molecular marker), was setup. Compound behaviour was monitored during a four week period, by sampling at six different levels of the water column, in order to understand the transport and loss processes of the different classes of chemical substances. Compound transport from one water body to the other has been positively correlated with diffusion *via* their molar volume. Target analytes loss has been positively correlated with evaporation *via* their  $K_{11}$  and with degradation *via* their half-lives. From these two processes, evaporation was found to be predominant using a multiparametric regression.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Salt-wedge; Microcosm; Organochlorine pesticides; Polar pesticides; Flame retardants

### 1. Introduction

Estuaries are subject to the impact of significant anthropogenic inputs originated as a result of the agricultural, industrial and urban activities taking place in the surrounding areas as well as in the river watershed. Due to the fact that these systems constitute an interface between continental (fresh) and marine (salty) waters, estuaries have strong gradients (longitudinally, laterally and also vertically) in many physical and chemical parameters, including salinity, temperature, pH, dissolved oxygen and organic matter (Chapman and Wang, 2001).

The amount and composition of dissolved, colloidal and particulate organic matter play a crucial role in the transport and transformation processes controlling the fate and behaviour of organic contaminants in estuaries, due

to the trend of these non-ionic organic compounds to associate to the organic content in water (Schwarzenbach et al., 2003). Ionic strength can affect the partitioning of compounds in estuarine waters, salting out the hydrophobic contaminants from the dissolved phase and, in this way, affecting their bioavailability (Brunk et al., 1997). Despite that the biogeochemical processes occurring in many estuaries have been investigated (Wangersky, 2006), few studies exist concerning processes in highly stratified systems (Cauwet, 1991), and a general lack of information exists when dealing with contaminants distribution, fate and behaviour in salt-wedge estuaries.

Thermohaline stratified water bodies occur in the marine environment under a variety of conditions. Estuaries are particularly prone to water stratification because a strong gradient between freshwater and saltwater can be maintained, against the mixing tendency of tides and wind-induced turbulence (Geyer and Farmer, 1989). In these circumstances, a marked water salinity gradient can occur with depth between the upper (freshwater) and

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 4006100; fax: +34 932045904.  
E-mail address: ejojcam@iiqab.esic.es (E. Jover).



the lower (saltwater) layers. The friction between the two layers causes the interface to slope downwards in the upstream direction, forming a wedge-shaped saline intrusion.

Salt-wedge estuaries occur in rivers flowing into low tidal seas, where advective circulation is stronger than tidal circulation. The extent, advance and retreat of the salt-wedge in these estuaries are basically controlled by the river discharge, although the topography of the estuary bed is also a determinant factor (Ibáñez et al., 1997). Examples include the Ebro (Spain), Rhone (France) and Po (Italy) estuaries. These systems can also be present in high tidal areas when the ratio of river discharge to width of the estuary is sufficiently high (Ibáñez et al., 1999), as it is the case of the Fraser River (Canada) (Kostaschuk et al., 1992).

A general feature of the salt-wedge system is that mixing across the interface is reduced to a very low level. This is due to the strong vertical density gradient, which greatly hampers vertical turbulence (Lewis, 1997). However, instability can occur at the interface due to the velocity shear between the two layers, causing wave-like perturbations and originating an upward transfer of saltwater into the upper layer, with no corresponding downward movement of freshwater (entrainment process) (Dyer, 1991). To maintain the volume balance of the system, the water lost from the bottom layer is compensated by a slow movement of seawater towards inland.

Vertical mixing in stratified systems is normally considered to be a function of the gradient Richardson number,  $Ri$ . This depends on the density gradient in the water column and also on the vertical difference of horizontal velocity. Theoretically, mixing occurs (disappearance of the salt-wedge) when the  $Ri$  falls below a 0.25 value (Dyer, 1991). When the salt-wedge is formed, the movement of the dissolved chemical compounds from one water body to the other is largely due to diffusive phenomena, which can be described by the Fick's Law. However, in such complex systems the contaminants behaviour is difficult to predict because other factors influence their movement (particulate phase partitioning, biological interactions, etc.). Therefore, a simplified experiment in a microcosm system would be an adequate approach for understanding the main processes taking place in the field.

In this work, 31 target analytes, representative of those found in the Ebro estuary (Gómez-Gutiérrez et al., 2006), and encompassing a wide range of physicochemical properties, have been introduced in a container filled with two layers of fresh and salt waters and monitored during four weeks. These include polychlorobiphenyls (11 congeners), organochlorine pesticides (HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDT, dieldrin,  $\alpha$ -endosulfan, heptachlor (isomer A) and methoxychlor), polar pesticides (atrazine, simazine, molinate, diazinon and fenitrothion), flame retardants (tributylphosphate and tris-chloroethylphosphate) and a molecular marker for urban wastewater (caffeine).

## 2. Methodology

### 2.1. Experiment description

The experiment was conducted in a 55 l glass tank (58 cm wide, 32 cm high and 30 cm of depth), where a vertical stratified system was created with 20 l of saltwater at the bottom and 20 l of freshwater at the surface. The water mixtures were prepared in previously cleaned glass amber bottles (20 l) and then transferred into the tank. The saltwater was prepared by adding sodium chloride (Carlo Erba, Milan, Italy) to distilled water in order to achieve a concentration of  $37 \text{ g l}^{-1}$ . Aliquots of an initial solution of humic acid (Fluka, ash 10–15%, Mr 600–1000) in distilled water ( $342 \text{ mg l}^{-1}$ ) were added to the fresh and salt waters to achieve a concentration of 2.5 and  $1.5 \text{ mg l}^{-1}$  of dissolved organic carbon (DOC), respectively. After preparation, the saltwater was filtrated through kiln-fired glass fibre filters (400 °C overnight) (Whatman, GF/F,  $0.7 \mu\text{m}$ , 47 mm).

The freshwater was spiked with a mixture in acetone ( $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) of PCB congeners (PCB IUPAC # 18, 28, 31, 44, 101, 138, 153, 170, 180, 194 and 209), to achieve a final concentration of approximately  $50 \text{ ng l}^{-1}$  for each compound. Some polar pesticides, namely molinate ( $500 \text{ ng l}^{-1}$ ), diazinon ( $50 \text{ ng l}^{-1}$ ) and atrazine ( $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), as well as tributylphosphate (TBP,  $500 \text{ ng l}^{-1}$ ), were also added. On the other hand, the saltwater was spiked with a mixture in acetone of several organochlorine pesticides (HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDT, dieldrin,  $\alpha$ -endosulfan, heptachlor (isomer A) and methoxychlor), achieving a final water concentration of about  $58 \text{ ng l}^{-1}$  for each compound. Simazine ( $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), fenitrothion ( $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), caffeine ( $750 \text{ ng l}^{-1}$ ) and tris-chloro-ethylphosphate (TCIEtP,  $500 \text{ ng l}^{-1}$ ) were also added to the saltwater. All compounds were of analytical grade. Physicochemical properties of the target analytes are summarized in Table 1.

When the saltwater (about  $56000 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) was placed at the bottom of the tank, the first 5 l of freshwater were carefully added by means of an HPLC pump with an average flow of  $10 \text{ ml min}^{-1}$ . A piece of aluminium foil was placed in the tank where the freshwater drops fell in order to avoid the mixture of the two water bodies and to ensure a strong vertical stratification. The rest of the freshwater was then gently transferred. Vertical stratification was confirmed by means of conductivity measurements ( $<1000 \mu\text{S cm}^{-1}$  and  $55800 \mu\text{S cm}^{-1}$  for fresh and saltwater, respectively). The tank was kept in the dark and at ambient temperature (19–25 °C during the experimental time). An evaporation loss of 2.3 l of water was observed along the whole experiment.

### 2.2. Sampling strategy

The water tank was labelled as follows: the interface between the two water bodies (I), the middle point in the

Table 1  
Target analytes physicochemical properties

Compound name	Chemical class	Molar volume (cm <sup>3</sup> )	Log <i>K</i> <sub>ow</sub>	<i>K</i> <sub>11</sub> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Spiking phase <sup>a</sup>		
HCB	Organochlorine	221.4	5.5	5.07	<i>B<sub>s</sub></i>		
α-HCH		243.6	3.81	1.10			
β-HCH		243.6	3.8	0.07			
γ-HCH		243.6	4.14	0.1			
<i>p,p'</i> -DDE		299.2	5.7	34			
<i>p,p'</i> -DDD		306.6	5.5	9			
<i>o,p'</i> -DDT		324.5	6.2	6			
<i>p,p'</i> -DDT		324.5	6.2	6			
Heptachlor A		317.2	4.56	2.1			
Α-Endosulfan		312.8	3.62	10.23			
Dieldrin		318.2	5.2	1.12			
Methoxychlor		354.3	5.08	0.99			
PCB18		Polychlorinated biphenyls	247.3	5.24		58.1	<i>S<sub>m</sub></i>
PCB28			247.3	5.67		22.8	
PCB31	247.3		5.67	25.43			
PCB44	268.2		5.75	32.8			
PCB101	289.1		6.38	32.73			
PCB138	310.0		6.83	11.04			
PCB153	310.0		6.92	17.93			
PCB170	330.9		7.27	19.3			
PCB180	330.9		7.36	30.4			
PCB194	351.8		7.8	47.52			
PCB209	393.6		8.18	12.46			
TBP	Phosphate ester	337.7	3.82	0.152	<i>B<sub>s</sub></i>		
TCIEtP		258.2	1.63	0.00000329			
Atrazine	Triazine	250.6	2.82	0.000620	<i>S<sub>m</sub></i>		
Simazine		228.4	2.40	0.000084			
Diazinon	Organophosphorous	349.0	3.86	0.124	<i>S<sub>m</sub></i>		
Fenitrothion		272.3	3.30	0.0012			
Molinate	Thiocarbamate	224.9	3.3	0.159	<i>S<sub>m</sub></i>		
Caffeine		207.3	0.16	-			

<sup>a</sup> *S<sub>m</sub>* refers to compounds spiked in the surface freshwater and *B<sub>s</sub>* to those spiked in the bottom salty water.

freshwater (*S<sub>m</sub>*) and saltwater (*B<sub>m</sub>*) and intermediate points (*S<sub>1</sub>*, *S<sub>2</sub>*, *B<sub>1</sub>* and *B<sub>2</sub>*) (Fig. 1). In order to keep undisturbed the vertical stratification during sampling, a cylinder was also fixed vertically in one side of the tank, prior to water filling. In this way, saltwater samples were taken through the cylinder. Samples of 50 ml were taken from the mid points of each water body when the experiment was being setup (0 h) and at 12, 22, 36, 46, 66, 90, 114, 162, 213, 276, 334 and 672 h. Moreover, the whole vertical profile was

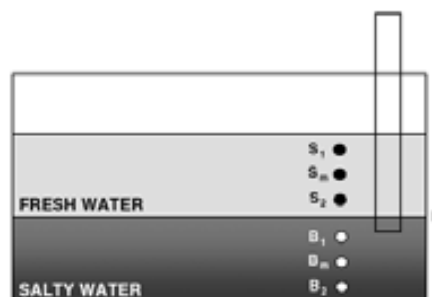


Fig. 1. Experimental design, showing the water sampling points.

sampled five times during the experiment ( $t = 0, 46, 162, 334$  and  $672$  h).

Immediately after sampling, the water aliquots were spiked with a surrogate solution containing PCB IUPAC # 65 and 166, and terbuthylazine (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) in methanol (Suprasolv<sup>®</sup>, Merck, Darmstadt, Germany) to achieve a final concentration of about  $60 \text{ ng l}^{-1}$  for each PCB and  $530 \text{ ng l}^{-1}$  for terbuthylazine. These water aliquots were both used for chemical analysis and for salinity measurements.

### 2.3. Chemical analyses

Water samples were saturated with sodium chloride and liquid–liquid extracted with ethyl acetate (Merck) in three sequential extractions of 5 ml. The collected extracts were dried through anhydrous sodium sulfate (Merck), cleaned with 1 g of neutral alumina (Merck) deactivated with 3% (w/w) of Milli-Q water and concentrated under a gentle nitrogen stream until a final volume of 100  $\mu\text{l}$ . Organochlorine compounds were analyzed by GC-ECD using a HP 5890 series II chromatograph equipped with a HP 6890

autosampler. Samples were injected in the splitless mode (48 s, 2  $\mu$ l) at 250  $^{\circ}$ C. The detector was held at 310  $^{\circ}$ C. Helium 4.6 (1.5 ml min $^{-1}$  at 70  $^{\circ}$ C) and nitrogen 5.0 (50 ml min $^{-1}$ ) was used as a carrier and make-up gases, respectively. Chromatographic separation was achieved by using a 50 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m CPSil8 CB column (Chrompack, Netherlands) with a temperature program of 70  $^{\circ}$ C (1 min) to 150  $^{\circ}$ C at 15  $^{\circ}$ C min $^{-1}$  and then to 300  $^{\circ}$ C at 3  $^{\circ}$ C min $^{-1}$ , holding it for 8 min. The rest of the spiked compounds were analyzed using a GC–MS system working in the full scan acquisition mode ( $m/z$ : 70–800) and a BPX-5 column (30 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m) from SGE (Ringwood, Australia) temperature programmed from 70  $^{\circ}$ C (1 min) to 300  $^{\circ}$ C at 10  $^{\circ}$ C min $^{-1}$  holding it for 20 min. Samples were injected in the splitless mode (50 s, 2  $\mu$ l) at 300  $^{\circ}$ C. Ion source was kept at 200  $^{\circ}$ C and the transfer line at 280  $^{\circ}$ C. Further information about compound analysis by both GC-ECD and GC–MS is given elsewhere (Gómez-Gutiérrez et al., 2006).

The internal standard (IS) procedure was used for quantification using PCBs IUPAC # 30 and # 204 (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) for GC-ECD and triphenylamine for GC–MS. Quantification was based on external calibration mixtures containing all target and sur-

rogates analytes. Mean recoveries found when using PCB-65 and PCB-166 as surrogates were 84% and 89%, respectively. For the polar pesticides recoveries were higher than 75%. Results were corrected for surrogate recoveries of the PCBs and organochlorine pesticides.

The statistical study was carried out using the SPSS 13.0 software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) setting the significance level at  $p < 0.05$ . Significant correlations were investigated using the Spearman non-parametric test.

### 3. Results

#### 3.1. Vertical profiles

The vertical behaviour of target analytes was monitored during the whole experiment and compared to the sodium chloride behaviour. The evolution of the sodium chloride vertical profile is shown in Fig. 2. As expected, at the beginning of the experiment, salt forms a sharply stratified vertical profile which smoothes out progressively with time. However, it has to be pointed out that equilibrium is not completely reached even after 672 h (4 weeks), showing the stability of the density interface. If this profile is compared with the ones obtained for selected target analytes

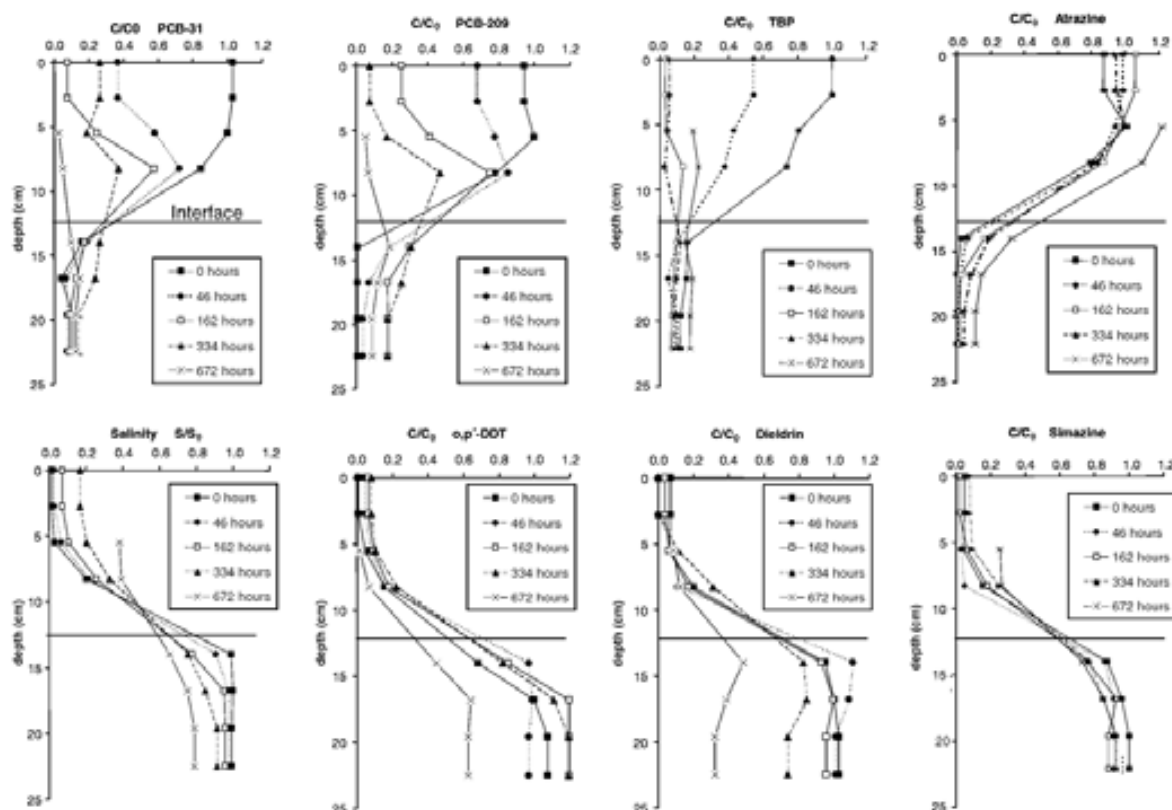


Fig. 2. Vertical profiles showing the time series for different target analytes.  $S_0$  and  $C_0$  correspond to the salinity of the salty water at the beginning of the experiment and to the initial concentration of the target analytes in the spiked water body, respectively.

(Fig. 2, only characteristic profiles shown), large differences can be seen among them. Therefore, turbulent mixing as the main compound transport motion (salt-wedge perturbation caused by sampling) can be excluded.

The diagrams presented correspond to compounds which have been spiked both into the freshwater and into the bottom saltwater, showing similar results. Looking at the PCB vertical profile, it can be seen that their concentration rapidly decreases at the top and that there is only a small increase in the bottom saltwater layer. Moreover, even if their behaviour is similar, it can be observed that the PCB-31 is dropping faster in the freshwater than PCB-209, at the 46 h sampling. When looking at the more polar compounds, completely different trends are found. On one hand, atrazine and diazinon show more stable vertical profiles than those shown by the PCBs and salinity. On the other hand, the TBP decreases drastically after a short period of time.

### 3.2. Temporal trends

Temporal trends could be better understood when looking at the evolution of the mid point of each water body as they were sampled at a higher frequency. In Fig. 3, the temporal trends for four target analytes are presented, where the same behaviour observed in Fig. 2 can be seen. Mainly, two kinds of trends have been identified depending on the evolution of the target analyte in the spiked water layer. Compounds such as PCB-170 and TBP, with a rapid exponential decrease, and compounds such as  $\alpha$ -endosulfan and simazine with a much slower and apparently linear decrease. Even if the two kinds of evolution are found in the two spiked water layers, the upper layer showed a predominant decrease. For all the studied compounds, a slight increase is observed in the non-spiked layer due to compound diffusion from one phase to another.

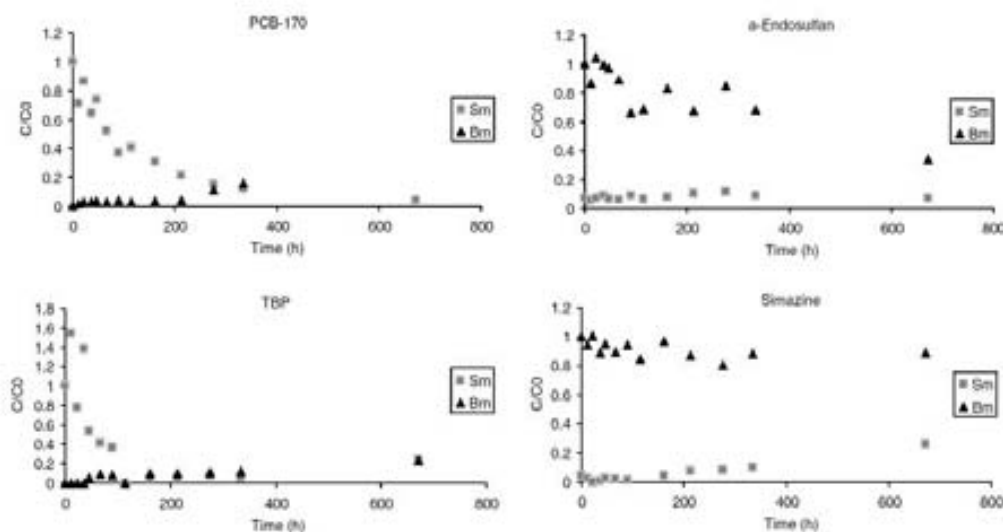


Fig. 3. Temporal concentration trends of several target analytes, at  $S_m$  and  $B_m$ .

## 4. Discussion

### 4.1. Diffusion

In the system of study, compound mixing will only be related to the diffusion from one water body to another as no mechanical mixing was taking place. The diffusive phenomenon can be described by the first Fick's law Eq. (1):

$$J_A = -D_A \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (1)$$

where  $J_A$  is the flux of the compound A,  $D_A$  is its diffusion coefficient,  $C_A$  its concentration and  $z$  the diffusion direction. The diffusion coefficients can be estimated by the Wilke–Chang equation (Eq. (2)) (Wilke and Chang, 1955):

$$D_A = \frac{5.06 \times 10^{-7} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad (2)$$

where  $T$  is the temperature (K),  $\mu$  the media viscosity (cP) and  $V_A$  the molar volume of the compound A ( $\text{cm}^3$ ).

In the present experiment, since water viscosity is related to salinity,  $D_A$  will be different in the freshwater and in the saltwater for a same compound. Based on previously reported data (Boufadel et al., 1999, and references therein) the empirical correlation between the viscosity and the salinity is defined as

$$\frac{\mu_0}{\mu} = (1 - \xi \cdot s) \quad (3)$$

where  $\mu_0$  is the freshwater viscosity ( $0.001 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $\xi$  an empiric constant ( $1.566 \times 10^{-3} \text{ l g}^{-1}$ ) and  $s$  the salinity ( $\text{g l}^{-1}$ ).

Despite the extreme salinity conditions of the experiment (freshwater,  $0 \text{ g l}^{-1}$  and saltwater,  $37 \text{ g l}^{-1}$ ), the viscosity estimation showed a 6% variation between the two water

layers ( $\mu_{\text{freshwater}} = 0.001000$  and  $\mu_{\text{saltwater}} = 0.001062$   $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), indicating the small influence of this parameter in the diffusion process, as it has already been reported for other transport models (Welty and Gelhar, 1992). Therefore, in this work, water viscosity differences related to the salinity gradient will be considered as irrelevant.

In order to confirm that diffusion is the main transport mechanism from one water layer to another, the results obtained were correlated with the molar volumes of the target analytes estimated at the boiling point (Choy and Reible, 1999), which determine their diffusion coefficients Eq. (2). As the surface water is more influenced by evaporation, the bottom water was chosen to carry out these correlations. As expected, a significant correlation (Spearman test) was found between the initial slope of the graph  $\frac{C}{C_0} = f(t)$  (0–90 h) and the molar volume of the studied compound ( $p < 0.05$ ). In this statistical analysis, fenitrothion and TCIEtP were treated as outliers and not considered, since their behaviour is thought to be influenced by degradation. Moreover, if the increase in  $B_m$  of the compounds spiked in the top layer is considered, excluding diazinon and TBP, again a significant correlation between the initial slope of the graph and the molar volume of the studied compound ( $p = 0.026$ ) is found (Fig. 4a), thus confirming that diffusion is the driving process for compound transport from one water body to another.

#### 4.2. Loss of compounds

Since the present microcosm setup was abiotic and protected from light, compound biodegradation and photolysis can be considered as negligible for the loss of compounds in the water column. In the same way, it is considered that no adsorption on the glass walls was taking place since the water tank was big enough to have a high volume to surface ratio. Therefore, two main processes will be considered, namely evaporation and hydrolysis.

##### 4.2.1. Evaporation

In order to study the influence of evaporation on the microcosm, the mass balance of the compounds spiked in the upper layer was studied. This was calculated by dividing the total water volume into six different sections (one for each sampling point), delimited by the middle heights which exist between two different sampling points. The volume of these sections was multiplied by the concentration of the corresponding sampling point. Finally, the mass obtained for the six sections was added to obtain the total amount contained in the tank. At the setup of the experiment ( $t = 0$ ), the mass balance estimated, using this method, represented around 80–110% of the mass spiked for all the target analytes, validating this approach. This mass balance can be defined by the following equation, considering that no degradation or adsorption on the tank walls took place.

$$m_S = m_0 - (m_D + m_E) \quad (4)$$

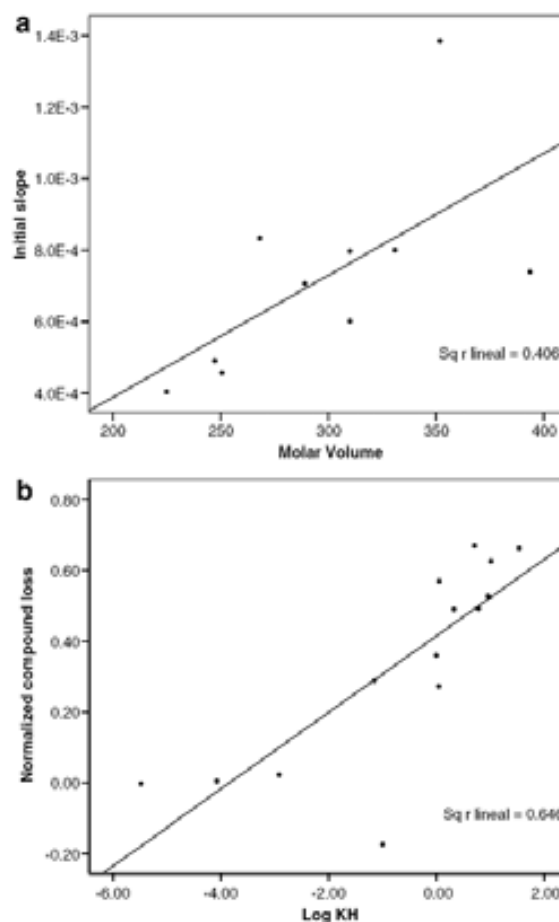


Fig. 4. Correlation between: (a) initial concentration slopes  $\left[\frac{C}{C_0} = f(t)\right]$  and compound molar volumes (compounds spiked in the fresh surface water). (b) Normalized compound loss and  $\log K_{\text{H}}$  (compounds spiked in the bottom water).

where  $m_S$  is the target analyte mass in the surface water,  $m_D$ , the diffused mass of the target analyte and  $m_E$ , the evaporation loss of the compound, at a time  $t$ , and  $m_0$  the initial target analyte spiked mass. In Eq. (4),  $m_D$  could be replaced by the mass of the target compound present in the bottom layer ( $m_B$ ), thus giving

$$m_E = m_0 - (m_S + m_B) \quad (5)$$

Therefore, the mass evaporated could be estimated from the chemical analysis of the two water layers and from the initial spiking conditions. If these assumptions are confirmed, the evaporated mass Eq. (5) will be correlated with the Henry constant ( $K_{\text{H}}$ ) of each target analyte. In this way,  $\log K_{\text{H}}$  was found significantly correlated ( $p = 0.001$ ) with the mass loss rate at the end of the experiment (4 weeks).

Furthermore, the same kind of calculations can be carried out for the compounds spiked in the saltwater. These compounds will diffuse to the upper layer and then will also be able to evaporate, but at a lower rate than those from

the upper layer. Neglecting again adsorption to the tank walls and compound degradation, the mass loss was positively correlated with the  $\log K_{11}$  ( $p < 0.001$ ). In Fig. 4b, this correlation is shown for the compounds spiked in the bottom water.

From these results, evaporation seems to account for the main compounds loss process in the studied system. In this way, it should be pointed out that the loss rates by evaporation after 4 weeks from both water layers are significant (Table 2) and that this process should not be neglected in the environment. Evaporation is more important for the less polar compounds (organochlorine and PCBs) but is not relevant for more polar compounds such as triazines, caffeine and  $\gamma$ -HCH. In fact, nearly 100% of the low chlorination degrees PCBs are lost by evaporation.

#### 4.2.2. Degradation

Compounds such as TBP, TCIEtP and some of the organophosphorous pesticides showed different loss patterns compared to the rest of the studied compounds. This behaviour could be tentatively explained by certain degradation, as, for example, TBP is known to endure hydrolysis with a half-life in surface waters of roughly 1 week (Spec-

Table 2  
Rates of evaporation for the two water layers after four weeks

Compound name	Evaporation (%)	Median (%) <sup>a</sup>	Spiking phase
HCB	81	53	$B_w$
$\alpha$ -HCH	32		
$\beta$ -HCH	34		
$\gamma$ -HCH	n.s.		
<i>p,p'</i> -DDE	66		
<i>p,p'</i> -DDD	53		
<i>o,p'</i> -DDT	40		
<i>p,p'</i> -DDT	49		
Heptachlor A	57		
$\alpha$ -Endosulfan	63		
Dieldrin	57		
Methoxychlor	36		
PCB18	97	95	$S_w$
PCB28	95		
PCB31	84		
PCB44	89	89	
PCB101	77	77	
PCB138	86	88	
PCB153	89		
PCB170	88	89	
PCB180	90		
PCB194	84	84	
PCB209	83	83	
TBP	n.c.	–	$S_w$
TCIEtP	n.c.	–	$B_w$
Atrazine	n.s.	–	$S_w$
Simazine	n.s.	–	$B_w$
Diazinon	n.c.	–	$S_w$
Fenitrothion	n.c.	–	$B_w$
Molinate	40	40	$S_w$
Caffeine	n.s.	–	$B_w$

n.s.: Not significant; n.c.: not considered.

<sup>a</sup> PCBs were combined in accordance with their chlorination degree.

Table 3  
Summary of the elimination descriptors

	$S_w$	$B_w$
<i>Correlations</i>		
Elimination vs $\log(K_{11})^a$	0.741 (0.001)	0.859 (<0.001)
Elimination vs halve-lives <sup>a</sup>	0.543 (0.030)	0.327 (0.234)
<i>Multiparametric regression</i>		
Explained variance	81% (<0.001)	66% (0.003)
$\log(K_{11})$ coefficient <sup>b</sup>	0.951 (<0.001)	0.755 (0.002)
Halve-lives coefficient <sup>b</sup>	–0.067 (0.714)	0.128 (0.515)

Significance degree is indicated between brackets.

<sup>a</sup> Spearman test.

<sup>b</sup> Standardized coefficients.

trum Laboratories, 2006). It is important to point out that half-life data show a large dispersion depending on the processes included in the degradation (photolysis, biodegradation, etc.) and the experimental conditions (laboratory or field). For  $B_w$  spiked compounds no correlation was found between the compound loss and their halve-lives. However, for  $S_w$  a slight correlation was found (Spearman test  $p = 0.03$ ) between the compound loss at the end of the experiment and their halve-lives. These correlations would be better if more consistent half-life data would be available. Therefore, even if evaporation is the main elimination process for the two water bodies, degradation (hydrolysis) cannot be completely ruled out for these relatively long-term experiments. Table 3 summarizes the compound loss correlations with the halve-lives and the  $K_{11}$ .

In order to confirm the predominance of evaporation over degradation, a multiparametric model, correlating the compounds elimination with evaporation ( $\log K_{11}$ ) and degradation (halve-lives) for the two water bodies ( $B_w$  and  $S_w$ ), was tested. For the two water layers,  $\log K_{11}$  was found to be the only relevant parameter (Table 3), so that the hypothesis assumed in Eq. (4), in the sense that degradation was negligible during the experiment, can be confirmed.

It is interesting to point out that similar results have been reported for certain components in tidal estuaries. In this way, a clear evidence of diazinon loss has been observed in the Scheldt estuary, consistent with its low half-life and high  $\log K_{11}$ . Moreover, atrazine was found to have a conservative behaviour, as was also demonstrated in the microcosm experiment (Steen et al., 2001). The similarity of these field and laboratory results confirms that microcosm experiments can be a suitable approach for improving our knowledge on environmental contaminants behaviour in stratified estuaries.

## 5. Conclusion

The microcosm experiment carried out in this work, in order to understand the behaviour of dissolved organic contaminants in a salt-wedge estuary, allowed to conclude that compounds transport from one water body to another

may occur by diffusion as it has been correlated with their compound molar volume. Elimination processes were also observed, being evaporation largely predominant over degradation (hydrolysis) for the set of studied compounds.

The conclusions of this study could be useful in order to understand field results in stratified systems as salt-wedge estuaries. In this respect, further research is in progress in the context of our work on the Ebro river (Gómez-Gutiérrez et al., 2006).

#### Acknowledgements

Research funding was obtained from the Spanish Ministry of Science and Technology REN2001-1117. A.I.G. and E.J. acknowledge to Government of Catalonia and the former Spanish Ministry of Science and Technology, respectively, for awarding Ph.D. fellowships.

#### References

- Boufadel, M.C., Suidan, M.T., Venosa, A.D., 1999. A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 37, 1–20.
- Brunk, B.K., Jirka, G.H., Lion, L.W., 1997. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 31, 119–125.
- Cauwet, G., 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. In: Zutic, V. (Ed.) *Physical, Chemical and Biological Processes in Stratified Estuaries* Mar. Chem., 32, 269–283.
- Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 3–22.
- Choy, B., Reible, D.D., 1999. *Diffusion Models of Environmental Transport*. Lewis Publishers, NY, USA.
- Dyer, K.R., 1991. Circulation and mixing in stratified estuaries. In: Zutic, V. (Ed.) *Physical, Chemical and Biological Processes in Stratified Estuaries* Mar. Chem., 32, 111–120.
- Geyer, W.R., Farmer, D.M., 1989. Tide induced variation of the dynamics of a salt wedge estuary. *J. Phys. Oceanogr.* 19, 1060–1072.
- Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs. *Chemosphere* 65, 224–236.
- Ibáñez, C., Didier, P., Prat, N., 1997. Characterization of the Ebre and Rhone estuaries: a basis for defining and classifying salt-wedge estuaries. *Limnol. Oceanogr.* 42, 89–101.
- Ibáñez, C., Saldaña, J., Prat, N., 1999. A model to determine the advective circulation in a three layer, salt wedge estuary: application to the Ebre River estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 271–279.
- Kostashuk, R.A., Church, M.A., Luernauer, J.L., 1992. Sediment transport over salt-wedge intrusions: Fraser River estuary, Canada. *Sedimentology* 39, 305–317.
- Lewis, R., 1997. *Dispersion in Estuaries and Coastal Waters*. John Wiley & Sons, Chichester, England.
- Spectrum Laboratories, 2006. Available from: <<http://www.speclab.com/compound/e50293.htm>>.
- Steen, R.J.C.A., van der Vaart, J., Hiep, M., Van Hattum, B., Cofino, W.P., Brinkman, U.A.T., 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995–1997). *Environ. Pollut.* 115, 65–79.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second ed. John Wiley & Sons Inc., New Jersey.
- Wangersky, P.J. (Ed.), 2006. *Estuaries*. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, Germany, p. 305.
- Welty, C., Gelhar, L.W., 1992. Simulation of large-scale transport of variable density and viscosity fluids using a stochastic mean model. *Water Resour. Res.* 28, 815–827.
- Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1, 264–270.

### 3.3.3.1. Discussió addicional a l'article

L'experiment mostra la gran estabilitat del perfil vertical artificial que simula aquell que es pot trobar en un estuari de falca salina. Sense forces externes que l'alterin, tot i la difusió de la sal cap a l'aigua dolça, el perfil vertical continuava estratificat després de 28 dies des de l'inici de l'experiment. El procés bàsic de transport dels contaminants dissolts en aquest sistema és la difusió, provocada per la diferència de concentracions relatives d'ambdues masses d'aigua, i que varia en funció del volum molar dels compostos. Un altre dels processos clau d'aquest sistema estàtic és la pèrdua dels contaminants per volatilització. En el cas dels compostos més volàtils (PCBs lleugers i HCB), la pèrdua per volatilització arriba a representar més del 80 % de la totalitat de la massa afegida. A més, s'ha observat com els processos de volatilització també afecten als compostos existents a l'aigua salada inferior que es difonen cap a l'aigua dolça i posteriorment es volatilitzen cap a l'atmosfera.

En aquest experiment de laboratori s'han anul·lat diversos fenòmens naturals amb l'objectiu de simplificar el sistema i que els processos que controlen la distribució vertical dels COPs siguin més senzills de conèixer i quantificar. En canvi, els factors que condicionen el comportament vertical dels contaminants als sistemes estratificats reals i dinàmics són molt diversos i això en complica l'estudi. Per exemple, malgrat que la falca salina impedeix la barreja vertical, els contaminants es poden transferir d'una massa d'aigua a l'altre a través de la difusió però també pel moviment advection de les masses d'aigua (Ibáñez *et al.*, 1999). D'altra banda, el fregament causat pel moviment de les dues masses d'aigua provoca una transferència d'aigua salada cap a la capa d'aigua superficial (*entrainment process*) i pot provocar també un transport de contaminants (Dyer, 1991). A banda d'això, cal tenir en compte que el sistema és dinàmic i que les concentracions a l'aigua estan sotmeses a una gran variabilitat, estacional i geogràfica, sobretot en el cas de l'aigua superficial que queda molt condicionada per les fluctuacions continentals. A més, la tendència dels COPs a associar-se amb les partícules en suspensió provoca que aquestes juguin un paper clau en el destí final d'aquests compostos a l'estuari. El canvi de salinitat de la interfície pot provocar fenòmens de floculació i agregació i afectar també a la dinàmica vertical dels COPs. Finalment, els fenòmens de degradació i la interacció dels contaminants amb els organismes també poden condicionar la dinàmica dels COPs a l'estuari. En resum, l'elevada complexitat del sistema provoca que hi hagin múltiples variables que cal tenir en compte i que el seu estudi no sigui senzill. En aquest context, l'experiment de laboratori ha estat una ajuda per explicar el paper d'alguns dels processos físics que ocorren en aquests sistemes.



### 3.3.4. Influència de la falca salina sobre la distribució vertical dels COPs al delta de l'Ebre

#### 3.3.4.1. Fase particulada

Les concentracions de COPs a les partícules en suspensió es mostren a la taula 3.13. S'indiquen les concentracions de l'aigua superficial i del fons en punts amb presència/absència de la falca salina.

Taula 3.13. Mitjana  $\pm$  desviació estàndard de les concentracions de COPs (ng/g) a les partícules en suspensió superficials i del fons amb presència (ombrejats en blau) o l'absència de la falca salina. S'assenyala també el coeficient entre la concentració de l'aigua superficial i del fons ( $C_{AS}/C_{AF}$ ).

	CONCENTRACIÓ PARTICULAT (ng/g)					
	AS Falca (n = 8)	AF Falca (n = 8)	$C_{AS}/C_{AF}$	AS No falca (n = 3)	AF No falca (n = 3)	$C_{AS}/C_{AF}$
HCB	3 $\pm$ 1	1 $\pm$ 1	9,4 $\pm$ 15,0	1 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 2	0,6 $\pm$ 0,5
$\gamma$ -HCH	3 $\pm$ 3	n.d.	12,2 $\pm$ 16,0	1 $\pm$ 0,3	1 $\pm$ 0,4	0,9 $\pm$ 0,1
<i>p,p'</i> -DDT	293 $\pm$ 505	37 $\pm$ 20	11,3 $\pm$ 22,1	127 $\pm$ 18	123 $\pm$ 91	1,5 $\pm$ 0,9
<i>p,p'</i> -DDE	47 $\pm$ 22	15 $\pm$ 9	4,1 $\pm$ 2,0	41 $\pm$ 1	35 $\pm$ 9	1,2 $\pm$ 0,3
<i>p,p'</i> -DDD	29 $\pm$ 9	11 $\pm$ 3	2,8 $\pm$ 0,8	24 $\pm$ 4	29 $\pm$ 5	0,8 $\pm$ 0,2
DDTs	369 $\pm$ 502	62 $\pm$ 28	7,5 $\pm$ 11,9	192 $\pm$ 21	187 $\pm$ 98	1,2 $\pm$ 0,6
PCBs ICES	213 $\pm$ 83	55 $\pm$ 25	4,1 $\pm$ 1,5	168 $\pm$ 42	142 $\pm$ 31	1,2 $\pm$ 0,2
PCBs 32 cong.	390 $\pm$ 165	96 $\pm$ 44	4,4 $\pm$ 1,7	265 $\pm$ 92	248 $\pm$ 74	1,1 $\pm$ 0,1

AS: aigua superficial; AF: aigua del fons; n.d.: compost no detectat.

Les concentracions dels COPs de les partícules en suspensió són més baixes a la falca salina que a l'aigua superficial (test de Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ). Contràriament, en condicions de perfil vertical sense estratificar, les concentracions d'ambdues masses d'aigua no són estadísticament diferents (test de Mann-Whitney,  $p > 0,05$ ). Aquesta divergència pot venir motivada per la diferència d'origens de totes dues masses d'aigua. Mentre que l'aigua superficial està més sotmesa a les fonts de contaminació continentals, l'aigua de la falca salina, d'origen marí, té concentracions més baixes (Dachs *et al.*, 1997; García-Flor *et al.*, 2005).

D'altra banda, tal i com s'ha explicat a la *secció 3.3.1*, la quantitat de partícules en suspensió augmenta en la falca salina mentre que disminueix el seu percentatge de carboni orgànic a causa de la barreja de partícules de diversos orígens (material orgànic i material mineral). Atesa la gran afinitat dels COPs per la matèria orgànica, la dilució dels continguts de carboni orgànic particulat provoca també una disminució de les concentracions dels contaminants (ng/g). De fet, les concentracions de COPs a la falca salina són més elevades quan el contingut de carboni orgànic de les partícules augmenta. A la figura 3.14 es representa aquesta relació pel cas concret del *p,p'*-DDT (test de Spearman,  $p < 0,05$ ).

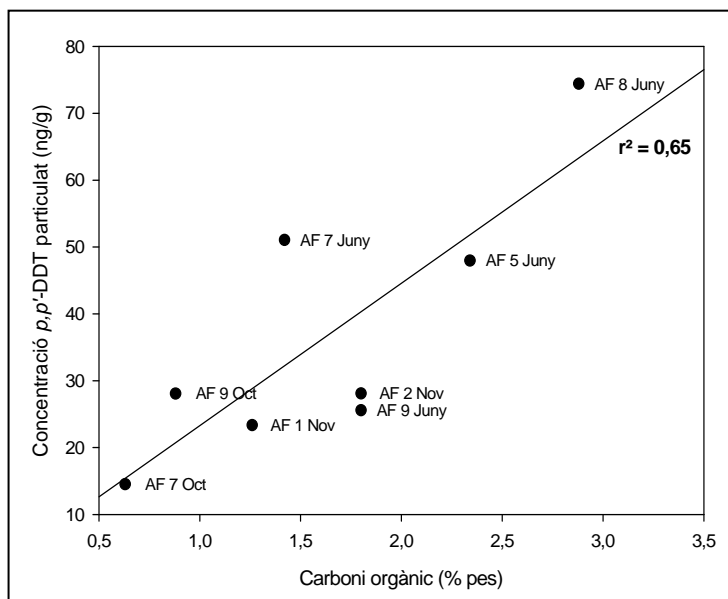


Figura 3.14. Correlació entre el contingut de carboni orgànic dels sòlids suspesos de la falca salina i les concentracions de *p,p'*-DDT (ng/g).

La correlació de la figura 3.14 contrasta amb les tendències trobades pels contaminants a l'aigua superficial on les concentracions més elevades es trobaven en les partícules amb baixos continguts de carboni orgànic (*secció 2.3.2.2.*, pàg. 80). Aquest fet s'explicava per una entrada puntual dels contaminants en associació a partícules enriquides en COPs que es mobilitzaven durant les crescudes del riu (MES amb baixos continguts de carboni orgànic). En canvi, els temps d'interacció entre les partícules en suspensió i els contaminants de la falca salina és més elevat i això pot provocar que en aquest cas el contingut de carboni orgànic sigui realment un factor crucial en la determinació de les concentracions de COPs.

Hom defineix el quocient entre la concentració a l'aigua superficial i la detectada a l'aigua profunda ( $C_{AS}/C_{AF}$ ) per a cada compost en un mateix perfil vertical. Amb la falca salina, aquests coeficients són més elevats que la unitat, mentre que en un perfil vertical no estratificat són molt propers a 1 (taula 3.13). Els coeficients més elevats i variables s'obtenen pel *p,p'*-DDT (1,4 – 65,8), *o,p'*-DDT (0,3 – 25,0), HCB (0,8 – 44,5) i lindà (4,9 – 51,35). Tot i això, els valors d'HCB i lindà d'aquestes campanyes tenen una major incertesa ja que les concentracions detectades són molt baixes, properes o inferiors als límits de detecció analítics. En canvi, en el cas dels isòmers del DDT, la variabilitat dels quocients és probable que estigui relacionada amb les aportacions recents d'aquest plaguicida a les aigües continentals (*secció 2.3.1 i 2.3.2*). Contràriament, els coeficients pels PCBs són més homogenis ( $C_{AS}/C_{AF}=2,0 - 7,5$ ) de manera que les seves fonts al riu semblen ser més constants.

Les explicacions realitzades no estan en contradicció amb el fet que el contingut de contaminants particulats expressats en funció de la quantitat de litres d'aigua filtrada (ng/L), sigui en general més elevat a la falca salina que a l'aigua superficial (quocients  $C_{AS}/C_{AF} < 1$ ). Per alguns COPs (ex. *p,p'*-DDD i diversos congèneres de PCBs), aquestes diferències verticals són significatives (test de Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ). L'augment de les concentracions de sòlids en suspensió a la falca salina provoca que, en global, la quantitat de massa de COPs sigui més elevada, tot i que les partícules en si mateixes es trobin menys concentrades. En aquest sentit, la falca salina actua com una zona d'atrapament de la matèria orgànica particulada i, així, dels contaminants orgànics associats (Rasmussen *et al.*, 2002).

Mentre que la capa d'aigua superior es troba en moviment i arrossega els contaminants cap al mar, la zona de la falca salina, quasi estàtica, és el destí de molts dels COPs que, associats a les partícules, sedimenten cap al llit del riu.

### 3.3.4.2. Fase dissolta

Les concentracions de COPs a la fase dissolta es mostren a la taula 3.14. Malauradament, el nombre total de mostres disponibles queda reduït a les recollides a la campanya d'octubre ( $n = 8$ ). Les concentracions dissoltes no són gaire diferents entre els diversos cossos d'aigua. Tot i això, amb presència de la falca salina, els coeficients  $C_{AS}/C_{AF}$  acostumen a ser majors que la unitat i això pot ser una conseqüència de l'origen marí de l'aigua de la falca amb concentracions típicament més baixes (García-Flor *et al.*, 2005). De tota manera, en condicions de perfil vertical homogeni també es troben coeficients  $C_{AS}/C_{AF}$  majors que la unitat, la qual cosa pot indicar la importància de l'entrada dels COPs mitjançant el transport atmosfèric.

Taula 3.14. Interval de concentracions (mínim – màxim, ng/L) dels COPs dissolts a l'aigua superficial i del fons amb presència (ombrejats en blau) o absència de la falca salina. S'assenyala també el coeficient entre la concentració de l'aigua superficial i del fons ( $C_{AS}/C_{AF}$ ).

	CONCENTRACIÓ DISSOLT (ng/L)					
	AS Falca (n = 2)	AF Falca (n = 2)	$C_{AS}/C_{AF}$	AS No falca (n = 2)	AF No falca (n = 2)	$C_{AS}/C_{AF}$
HCB	0,7 – 0,8	0,2 – 0,7	1,0 – 3,2	0,6 – 0,7	0,9 – 1,9	0,4 – 0,7
$\gamma$ -HCH	2,0 – 2,2	0,4 – 0,8	2,6 – 6,3	2,0 – 3,0	1,5 – 1,8	1,1 – 2,1
<i>p,p'</i> -DDT	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5	0,8 – 1,0	0,7 – 0,8	0,5 – 0,8	1,0 – 1,2
<i>p,p'</i> -DDE	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2	1,3 – 2,0	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2	1,5 – 2,1
<i>p,p'</i> -DDD	0,1 – 0,5	0,3 – 0,5	0,4 – 0,9	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5	1,0 – 1,1
DDTs	0,7 – 1,2	0,9 – 1,2	0,8 – 1,0	1,3 – 1,5	1,0 – 1,4	1,1 – 1,3
PCBs ICES	3,1 – 3,2	2,6 – 3,3	1,0 – 1,6	3,3 – 3,6	2,5 – 3,1	1,0 – 1,5
PCBs 32 cong.	5,4 – 7,3	4,6 – 5,1	1,0 – 1,2	5,8 – 6,2	4,0 – 5,5	1,1 – 1,4

AS: aigua superficial; AF: aigua del fons.

Els COPs dissolts de la falca salina poden introduir-se amb l'aigua marina o a través de la difusió des de les capes superficials d'aigua dolça. Tal com s'ha evidenciat als resultats de l'experiment de laboratori (*secció 3.3.3*), tot i el fort gradient salí, els compostos es difonen d'un cos d'aigua a l'altre en funció de la diferència de concentracions. A més, s'ha observat la importància de la pèrdua de COPs a través de la volatilització. Aquests processos creaven una certa homogeneïtat de concentracions al perfil vertical, sobretot en el cas dels compostos existents a l'aigua superficial. De tota manera, els processos que afecten un sistema real i dinàmic són molt més complicats. El bescanvi atmosfèric no només es basa en la volatilització, sinó que també provoca l'entrada de compostos a l'estuari. A més, la coagulació i acumulació de la matèria orgànica dissolta a la zona de la interfície també pot afectar a les concentracions de COPs dissolts que es poden trobar a la falca. El temps de permanència de la falca salina a l'estuari a la campanya de l'octubre era elevat, la qual cosa pot haver provocat que els diferents processos es trobessin en un estat estacionari i que no s'observi una gran diferència de concentracions dins del perfil vertical.

És necessari esmentar el cas particular del lindà ja que en presència de la falca salina la diferència de concentracions entre l'aigua superficial i la del fons és molt acusada (taula 3.14). Les concentracions a l'aigua superficial continuen

sent més elevades que les trobades a l'aigua del fons en un perfil vertical no estratificat, però la diferència no és tan marcada. La major solubilitat d'aquest compost en comparació a la resta de COPs provoca que les seves pèrdues per volatilització no siguin tan importants (Mackay *et al.*, 2006). De fet, les pèrdues per evaporació del lindà a l'experiment de laboratori no van ser significatives (< 10 %) (secció 3.4.3). A més, tal i com s'ha vist al capítol 2 (secció 2.3.2 i 2.3.3) és molt probable que s'estiguin produint aportacions recents d'aquest plaguicida a les aigües continentals del delta. Les entrades directes de lindà a l'aigua superficial es distribueixen més fàcilment en un perfil vertical no estratificat que no pas quan la falca salina està present.

### 3.3.4.3. COPs a la interfície aigua dolça – falca salina

Les concentracions de COPs de les interfícies recollides al juny i l'octubre es mostren a la taula 3.15. També s'assenyalen les concentracions de l'aigua superficial i del fons del mateix perfil vertical amb l'objectiu de fer una comparació vertical. Les concentracions del particulat s'expressen en funció de la quantitat de partícules (ng/g) i també respecte al volum d'aigua filtrada (ng/L).

Taula 3.15. Concentracions d'HCb,  $\gamma$ -HCH, DDTs i PCBs (ICES) a l'aigua superficial (AS), a la interfície (I) i a l'aigua del fons (AF) de tres punts mostrejats al juny i octubre de 2003 (vegeu la secció 3.2.7). P: fase particulada (ng/g i ng/L), D: fase dissolta (ng/L), T: contingut total (particulat + dissolt, ng/L).

Mostra	PCBs ICES			DDTs			HCb			$\gamma$ -HCH <sup>a</sup>
	P ng/g (ng/L)	D ng/L	T ng/L	P ng/g (ng/L)	D ng/L	T ng/L	P ng/g (ng/L)	D ng/L	T ng/L	D ng/L
AS 5 juny	243 (1,1)		1,1**	230 (1,1)		1,1**	1,6 (0,01)			0,01**
I (1) 5 juny*	175 (1,8)		1,8**	204 (2,1)		2,1**	2,2 (0,02)			0,02**
I (2) 5 juny*	221 (2,0)	-	2,0**	166 (1,5)	-	1,5**	0,8 (0,01)	-		0,01**
AF 5 juny	67 (1,4)		1,4**	88 (1,8)		1,8**	2,1 (0,04)			0,4**
AS 7 oct.	159 (0,7)	3,2	3,9	157 (0,7)	1,2	1,9	1,4 (0,01)	0,73	0,74	2,25
I 7 oct.	38 (0,5)	2,8	3,3	48 (0,7)	1,7	2,4	n.d.	0,78	0,78	1,21
AF 7 oct.	24 (0,7)	3,3	4,0	25 (0,8)	1,2	2,0	0,1 (<0,01)	0,70	0,70	0,36
AS 9 oct.	78 (0,3)	3,2	3,5	147 (0,6)	0,7	1,3	1,1 (0,01)	0,76	0,77	1,99
I 9 oct.	29 (0,4)	2,8	3,2	43 (0,7)	1,2	1,9	n.d.	0,45	0,45	1,17
AF 9 oct.	27 (1,0)	2,6	3,7	42 (1,6)	0,9	2,5	1,7 (0,06)	0,24	0,31	0,78

<sup>a</sup> Les concentracions de  $\gamma$ -HCH a la fase particulada són molt baixes o no detectades; \*Duplicats de la interfície recollits a la mateixa profunditat;

\*\* Només fase particulada ja que no es disposen de resultats de la fase dissolta.

L'acumulació de la matèria orgànica a la interfície i les propietats tensioactives del material acumulat poden provocar que aquesta zona sigui també una regió de concentració dels contaminants orgànics hidrofòbics (Zutic i Legovic, 1987). Malauradament, a les mostres de la interfície aquí analitzades no s'han detectat pics de concentració de COPs que siguin molt evidents. El fet que les dues campanyes considerades corresponguin a moments de cabals baixos i poca força d'arrossegament del riu, fa que les concentracions de COPs estiguin molt properes al nivell de contaminació de fons de la zona. Aquest fet ha pogut limitar l'observació de pics de contaminació a la interfície ja que els continguts globals són bastant baixos i més sotmesos a la inexactitud analítica. Tot i això, al juny es poden observar lleugers increments de la concentració de PCBs i DDTs (ng/L) a les partícules en suspensió de la interfície. També s'observa un lleuger increment de les concentracions de DDTs dissoltes dels punts 7 i 9 de l'octubre (taula

3.15). No obstant això, aquests resultats no són en cap cas gaire conclouents ja que els màxims indicats no són molt importants i no es descarta que siguin una conseqüència de la mateixa variabilitat ambiental i/o analítica. El fet de no disposar de la fase dissolta de les mostres del juny és una limitació ja que, tal com s'observa a l'octubre, aquesta fase representa un percentatge important dels COPs totals (taula 3.15).

En altres seccions d'aquest treball (*secció 3.3.2*) sí que s'han observat algunes evidències de l'acumulació de material orgànic (plàncton i/o restes vegetals) a la interfície. Cal remarcar que la metodologia de mostreig de la interfície emprada en aquest treball pot no ser suficientment precisa per reflectir els fenòmens que succeeixen en una franja tan estreta. Era gairebé inevitable que es produís una certa dilució de l'aigua de la interfície amb la dels cossos adjacents, fet que limita la representativitat de la mostra recollida i dels resultats obtinguts. Així, seria necessari fer una investigació futura més detallada que concreti el paper d'aquesta estreta regió d'elevat canvi sobre la distribució global dels COPs al delta de l'Ebre.

Al punt 7 de l'octubre 2003 es van recollir mostres a diferents profunditats dins del perfil vertical. Les concentracions totals de COPs (fase dissolta + particulada) es presenten a la figura 3.15. En el cas dels DDTs, s'observa com el *p,p'*-DDT és el compost majoritari detectat a tot el perfil. Considerant que el *p,p'*-DDE és l'espècie predominant de les aigües marines de la Mediterrània nord-occidental (Dachs *et al.*, 1997), el predomini del *p,p'*-DDT a tot el perfil vertical confirma la transferència del material des de l'aigua superficial cap a la falca salina i/o la resuspensió del material dipositat al sediment. Les concentracions de *p,p'*-DDT i *p,p'*-DDD a l'aigua superficial són bastant similars a les trobades al primer punt de la interfície. En canvi, en el cas del *p,p'*-DDE s'evidencia un augment de la concentració al primer punt de la interfície, sobretot a causa del *p,p'*-DDE dissolt (~ 80 % de la concentració total). Aquest màxim podria estar relacionat amb la degradació aeròbica del DDT, procés que pot arribar a ser especialment important a la interfície a causa d'una major intensitat dels processos de degradació biològica (Ahel *et al.*, 1996). Les concentracions de DDTs disminueixen al següent punt mostrejat (salinitat 22 ‰, figura 3.15) possiblement com a conseqüència de la dilució amb el material marí i/o l'eliminació del material orgànic que ha coagulat i precipita. Finalment, les concentracions de DDTs són molt similars als dos últims punts de salinitat semblant (33-34 ‰).

Respecte als PCBs, es mostra com a exemple el comportament de dos congèneres amb propietats fisicoquímiques diferents (figura 3.15). El PCB-28, més volàtil i soluble, presenta concentracions més elevades a la massa d'aigua dolça possiblement com a conseqüència d'una major importància de l'entrada a l'estuari a partir del transport atmosfèric. En canvi, el PCB-153, més hidrofòbic i amb una major presència a la fase particulada, mostra concentracions bastant similars a tot el perfil vertical.

L'HCB presenta petits canvis de concentració dins del perfil vertical amb concentracions lleugerament més elevades a la capa superficial que probablement reflecteixen les entrades lligades al transport atmosfèric (Barber *et al.*, 2005). Finalment, tal com s'ha esmentat en la secció anterior, les concentracions de lindà mostren una acusada disminució amb la profunditat com a resultat de les aportacions recents d'aquest plaguicida a les aigües superficials i a causa de les entrades atmosfèriques.

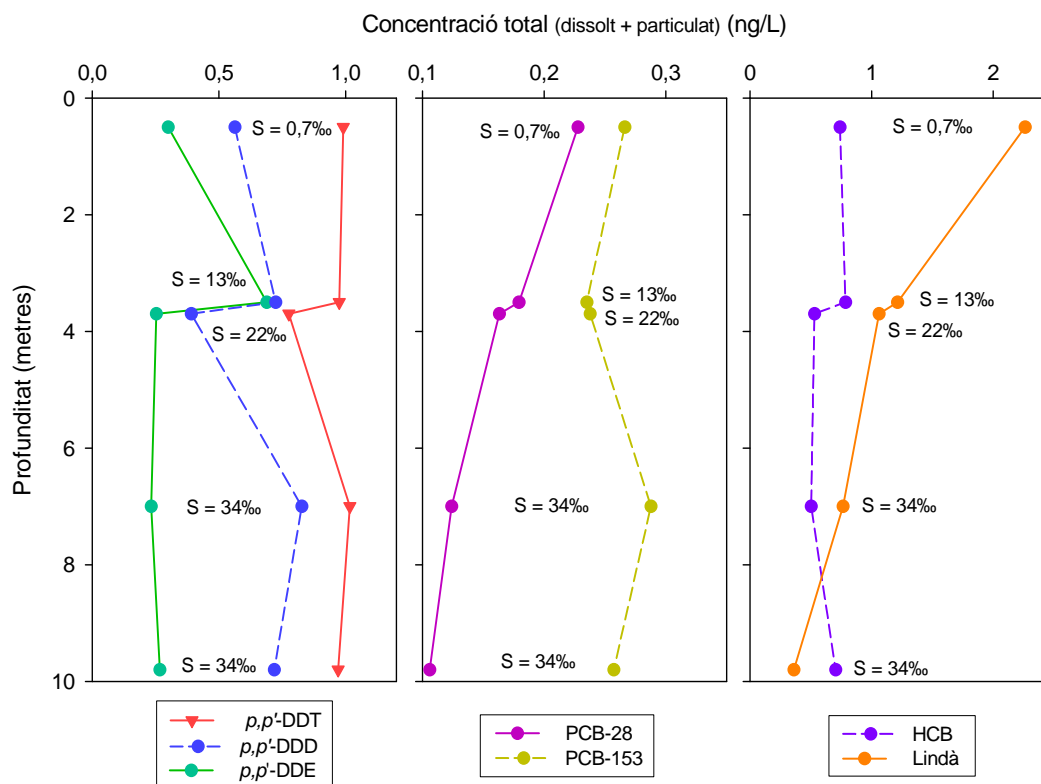


Figura 3.15. Perfil vertical de les concentracions de COPs en un punt amb presència de la falca salina (punt 7, octubre 03). S: salinitat (‰).

### 3.3.4.4. Coeficients de partició (particulat – dissolt) al perfil vertical

El gradient salí dels estuaris afecta la distribució dels contaminants orgànics entre la fase particulada i dissolta de l'aigua i juga un paper molt important en el seu transport, destí i biodisponibilitat. El coeficient de distribució o partició dels contaminants neutres ( $K_p$  (L/kg) =  $C_{particulat}$  (ng/kg) /  $C_{dissolt}$  (ng/L), secció 2.3.1, pàg. 66) augmenta amb els increments de salinitat ja que la solubilitat aparent dels compostos disminueix amb les pujades de la força iònica de l'aigua (*salting out effect*) (Eganhouse i Calder, 1976; Ni *et al.*, 2000). A més, alguns autors assenyalen que el canvi salí pot provocar també un augment de la capacitat de sorció de les partícules orgàniques a causa la reducció de la seva càrrega negativa provocada per la interacció amb els cations polivalents de l'aigua marina (Turner i Rawling, 2001). Així, cal esperar que a la zona del canvi salí s'observi un augment de la quantitat de COPs associats als sòlids en suspensió i s'incrementin així els coeficients de partició ( $K_p$ ).

La taula 3.16 mostra els resultats del càlcul del logaritme del coeficient de partició ( $\log K_p$ ) en funció de la salinitat de les mostres recollides al perfil vertical estratificat de l'Ebre (punt 7, octubre de 2003). Contràriament al que s'esperava, els coeficients de distribució disminueixen amb l'augment de la salinitat, sobretot en el cas de la mostra de la interfície. Aquesta tendència ja ha estat observada en altres estuaris d'arreu del món en els casos en què l'increment de la salinitat comporta també un augment de la quantitat de sòlids en suspensió (Rogers, 1993; Santschi *et al.*, 1997; Zhou *et al.*, 1999; Turner i Rawling, 2001). Aquesta tendència és el resultat del que es coneix com l'efecte de la

concentració de les partícules (*solids concentration effect*) pel qual hi ha una relació inversa entre la concentració de sòlids en suspensió de l'aigua i el coeficient de partició ( $K_p$ ) dels contaminants (O'Connor i Connolly, 1980; Voice *et al.*, 1983). A l'aigua de l'Ebre aquestes dues variables ( $K_p$  i MES) es troben correlacionades per gran part dels COPs estudiats (test de Spearman,  $p < 0,05$ ). A la figura 3.16 es mostra aquesta correlació per una selecció dels COPs estudiats (octubre 2003, punt 7 i 9). Així, el descens de  $K_p$  a la interfície i a la falca salina sembla ser una conseqüència de l'increment de la concentració de MES d'aquestes zones. La correlació entre la  $K_p$  i la concentració de MES fa impossible poder detectar si realment es produeix un desplaçament dels COPs dissolts cap a les partícules a la zona del xoc salí.

Taula 3.16. Logaritme del coeficient de partició (Log  $K_p$ ) d'alguns COPs a tres de les mostres recollides al perfil vertical del punt 7 (octubre de 2003).

Compost	Mostra	Salinitat (‰)	Log $K_d$ (L/kg)
HCB	AS	0,7	3,3
	I	13	2,3
	AF	34	2,1
PCB-52	AS	0,7	4,4
	I	13	3,7
	AF	34	3,3
PCB-180	AS	0,7	5,7
	I	13	5,1
	AF	34	5,1
<i>p,p'</i> -DDT	AS	0,7	5,3
	I	13	4,7
	AF	34	4,4

AS: aigua superficial; I: interfície; AF: aigua del fons.

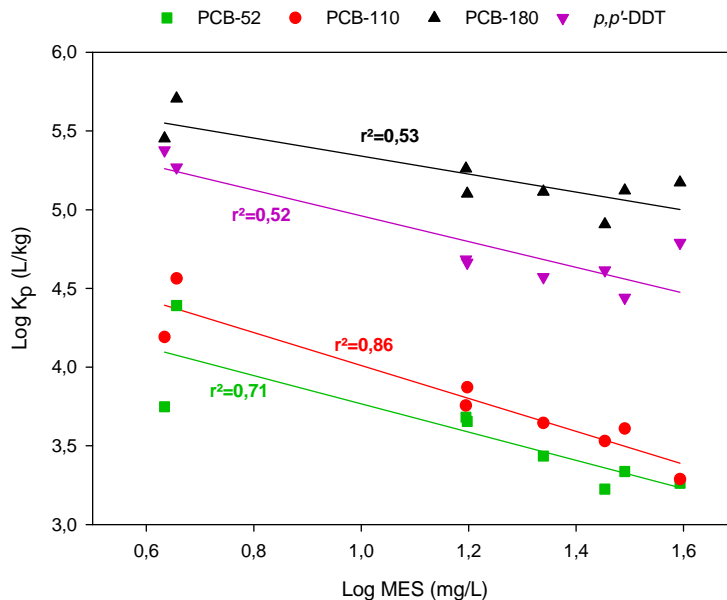


Figura 3.16. Relació entre el logaritme de la concentració de sòlids en suspensió (MES, mg/L) i el logaritme del coeficient de partició particulat – dissolt ( $K_p$ ) d'alguns COPs.

Les raons de la relació entre el coeficient de partició dels compostos i el contingut de MES de l'aigua no han estat inequívocament aclarides. Aquesta tendència probablement és el resultat de diversos processos que ocorren a la vegada. Alguns autors pensen que aquesta relació està provocada per l'augment de la quantitat de col·loides (partícules molt petites que passen pel porus del filtre i es quantifiquen dins la fase dissolta) que s'observa amb l'increment de la MES de l'aigua (Gschwend i Shianchee, 1985; Baker *et al.*, 1986). Els COPs associats als col·loides provoquen una sobreestimació de la quantitat de contaminants dissolts i una disminució de la magnitud de  $K_p$ . Les concentracions màximes de carboni orgànic dissolt (DOC) que sovint es detecten a la interfície (secció 3.3.1) podrien ser una indicació de la importància dels col·loides en aquesta regió.

Altres teories defensen que la relació entre  $K_p$  i la concentració de MES és el resultat de la desorció dels contaminants particulats degut a l'augment de la interacció (col·lisió) entre les partícules (Di Toro, 1985; Mackay i Powers, 1987). D'altra banda, també s'ha dit que aquesta relació pot ser una conseqüència dels canvis que es produeixen a l'àrea superficial de les partícules provocats per l'augment de l'agregació en les aigües amb elevats continguts de MES (Bergen *et al.*, 1993).

Als estuaris és molt probable que la relació entre  $K_p$  i la MES sigui el resultat de la barreja de partícules d'origens diversos i amb diferents capacitats de sorció orgànica (partícules riques en carboni orgànic + partícules minerals) que es produeix amb la mescla de l'aigua continental i la marina (Turner, 2003). Al perfil vertical de l'Ebre s'ha trobat una correlació positiva significativa (test de Spearman,  $p < 0,05$ ) entre l'increment de  $K_p$  dels COPs i l'augment del contingut de carboni orgànic de les partícules en suspensió (% pes). Aquest fet reflecteix la importància de la matèria orgànica com a factor clau en la incorporació dels COPs a les partícules del perfil vertical estratificat.

Amb l'objectiu de considerar l'efecte del carboni orgànic de la MES sobre les constants de partició dels COPs, els valors de  $K_p$  es corregiren per la fracció de carboni orgànic de les partícules (equació 3.2) (Schwarzenbach *et al.*, 2003):

$$K_{co} \text{ (L/kg)} = \frac{K_p \text{ (L/kg)}}{f_{co}} \quad (3.2)$$

on  $K_{co}$  és coeficient de partició dels COPs per al carboni orgànic i  $f_{co}$  és la fracció de carboni orgànic de les partícules (kg carboni orgànic/kg totals).

A la figura 3.17 s'han representat els coeficients  $K_{co}$  enfront de les concentracions de partícules en suspensió. Aquests coeficients  $K_{co}$  no mostren cap correlació amb el contingut de MES i, per tant, tampoc amb la salinitat. Així, les tendències observades anteriorment a la taula 3.16 i la figura 3.16 semblen ser el resultat dels gradients de disminució de carboni orgànic particulat que es troben al perfil vertical. Tal i com s'ha esmentat la secció 3.3.1, l'estratificació salina vertical provoca un increment del contingut de MES a la interfície i a la falca salina i promou la barreja de partícules d'origens diferents (material continental (orgànic i mineral) i partícules marines) però disminueix la capacitat de sorció dels compostos orgànics (baixos continguts de carboni orgànic).



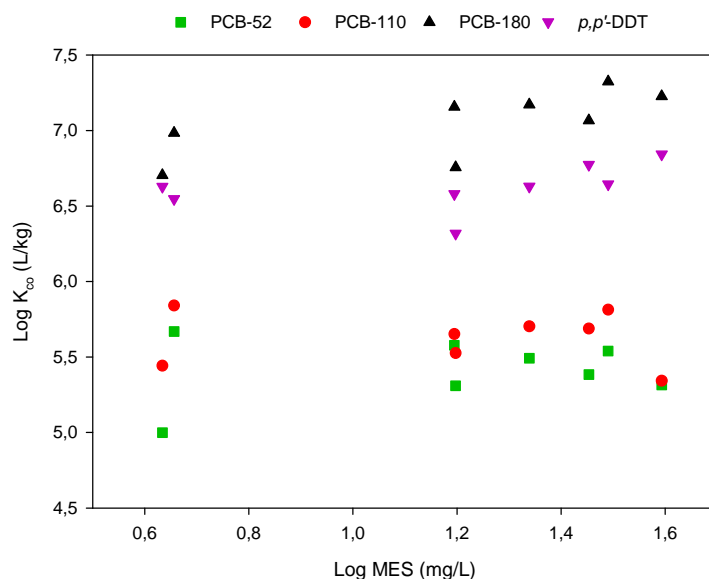


Figura 3.17. Relació entre el logaritme de la concentració de sòlids en suspensió (MES, mg/L) i el logaritme del coeficient de partició per al carboni orgànic ( $K_{co}$ ) d'alguns COPs.

Finalment, atès que en aquest apartat s'ha parlat de la distribució de contaminants hidrofòbics entre les dues fases de l'aigua, sembla interessant fer un petit comentari relacionat amb els resultats trobats a la *secció 2.2.7.* sobre els artefactes analítics causats per la filtració de les mostres. La sorció als filtres dels COPs dissolts en una aigua similar a la falca salina (salinitat ~30 g/L i contingut de carboni orgànic < 3 mg/L) podia situar-se al voltant del 30 % en el cas del congènere de PCBs més pesants ( $\log K_{ow} > 7$ ). Així, no es pot desestimar que les concentracions dissoltes dels PCBs més hidrofòbics s'hagin infravalorat i, consegüentment, s'hagi produït una inexactitud en el càlcul dels coeficients  $K_p$  i  $K_{co}$ . De tota manera, aquest fet no afecta els resultats i conclusions d'aquest capítol ja que aquests han estat confirmats per tota la gamma de compostos estudiats, independentment del seu grau d'hidrofobicitat, incloent-hi els compostos per als quals la sorció als filtres no va ser significativa.

## 3.4. Conclusions

---



Les principals conclusions assolides al capítol 3 són les següents:

#### Origen i dinàmica de la matèria orgànica al delta de l'Ebre:

- L'estudi de dels marcadors lipídics i la seva signatura isotòpica a les mostres de l'Ebre ha permès identificar la gran importància de la matèria orgànica derivada del plàncton (diatomees, algues verdes i/o cianobacteris) però també la influència de la vegetació terrestre i aquàtica i del material marí. Els moments d'elevada producció de l'estuari (juny, elevades concentracions de lípids i valors de  $\delta^{13}\text{C}$  enriquits) contrasten amb les èpoques en què la producció autòtropa no és tan important, amb un predomini dels processos de degradació (octubre).
- La determinació dels isòtops estables del carboni dels marcadors lipídics és una eina molt útil per discernir entre els possibles orígens de la matèria orgànica als sistemes aquàtics. Malgrat això, la seva aplicació als estuaris es veu limitada pel fet que els valors isotòpics d'algunes de les fonts típiques (plàncton terrestre i vegetació aquàtica i terrestre) poden ser similars.

#### Caracterització de la falca salina i influència sobre la distribució vertical de la matèria orgànica:

- S'ha demostrat com la presència de la falca salina a l'Ebre produeix un fort gradient de diverses variables fisicoquímiques (salinitat, temperatura, oxigen dissolt, MES i contingut de carboni orgànic) i un predomini a l'estuari dels processos de floculació i deposició. La intrusió salina provoca la floculació del material continental a la zona del canvi salí, un augment de la quantitat de MES i la barreja de partícules en suspensió d'origens diferents (material orgànic i mineral). A la falca salina, aquest material continental es mescla també amb les partícules d'origen marí.
- L'estudi dels marcadors moleculars demostrà la influència del material marí a l'aigua de la falca salina, tot i que barrejat amb el material continental que sedimenta o es difon des de l'aigua superficial. L'increment de la profunditat, la turbulència i el temps de permanència de la falca salina provoca un predomini de la degradació/descomposició de la matèria orgànica en detriment de la productivitat autòtropa. En canvi, en absència de la falca salina, la matèria orgànica de tota la columna d'aigua té orígens similars, tot i una major importància dels processos de degradació a la zona propera al llit del riu.

#### Influència de la falca salina sobre la distribució vertical dels COPs:

- La concentració de MES a la falca salina de l'Ebre és més elevada que a les aigües superficials, però té una menor capacitat de sorció dels COPs (baixos percentatges de carboni orgànic) a causa de la barreja de material d'origens diversos (material marí i material continental (orgànic i mineral) procedent de l'aigua superficial). Això provoca una disminució molt marcada de les concentracions de COPs en els sòlids en suspensió de la falca, així com de les constants de partició particulat – dissolt. No obstant això, globalment la falca salina actua com una zona d'atrapament dels COPs particulats que, a causa de la baixa renovació de l'aigua i el lent moviment de la falca, reté els compostos a l'estuari. En absència de la falca salina, la major part d'aquesta contaminació es descarrega al mar.

- Les diferències verticals de les concentracions de COPs dissolts no són tan marcades com les trobades a la fase particulada. Tot i això, les concentracions a la falca salina són lleugerament inferiors a les de l'aigua continental. Aquest fet probablement indica la influència a la falca salina del material marí menys contaminat i/o una entrada predominant d'aquests compostos a l'estuari mitjançant el transport atmosfèric.
- La diferència de les concentracions de COPs entre l'aigua dolça i l'aigua de la falca salina menys contaminada és especialment important i variable en el cas del *p,p'*-DDT i del lindà. Això és una conseqüència de les aplicacions recents d'aquests plaguicides al delta o, en general, a la resta de la conca hidrogràfica.
- L'assaig de laboratori que simulava el comportament dels COPs dissolts en un gradient salí artificial ha mostrat que, tot i l'elevada estabilitat d'aquest gradient, els compostos dissolts es transporten d'una massa d'aigua a l'altra per difusió d'acord amb la diferència de concentracions relatives i en funció del volum molar de les substàncies. La volatilització juga un paper molt important com a procés d'eliminació dels COPs en aquest tipus de sistema estàtic.

#### Matèria orgànica i COPs a la interfície aigua dolça – falca salina:

- L'estudi vertical dels marcadors d'origen de la matèria orgànica demostrà l'acumulació de fitoplàncton i material vegetal a la interfície a on existeix una major intensitat dels processos de degradació/descomposició. Malgrat això, les concentracions de COPs no mostren màxims importants en aquesta zona. És probable que aquest fet sigui el resultat de les baixes concentracions detectades en aquestes campanyes, més sotmeses a la inexactitud analítica, i a la manca de precisió en el complicat mostreig d'aquesta estreta franja de fort canvi.

## 3.5. Conclusions (english)

---



The main conclusions drawn in this chapter are as follows:

#### Sources and dynamics of organic matter in the Ebro Delta:

- The study of the abundance of lipid molecular markers and their isotopic signatures in the Ebro samples has highlighted the importance of organic matter from plankton organisms (diatoms, green algae and cyanobacteria) as well as the influence of aquatic and terrestrial vegetation and marine material. Periods of high productivity in the estuary (June, with high lipid concentrations and enriched  $\delta^{13}\text{C}$  values) contrast with periods in which autotrophic productivity is not so important with a higher prevalence of degradation processes (October).
- Determination of the abundance of carbon isotopes in the lipidic molecular markers is a useful tool for distinguishing between different sources of organic matter. Nevertheless, in the case of estuaries, its applications may be limited because the isotopic values from typical sources may be within the same range (e.g. terrestrial plankton and aquatic and terrestrial vegetation).

#### Salt wedge characterization and its influence on vertical distribution of organic matter:

- The presence of a salt wedge in the Ebro leads to a steep vertical gradient of various physico-chemical variables (salinity, temperature, dissolved oxygen, suspended solid matter and organic content) and a predominance of processes like flocculation and deposition. Salt water intrusion produces the flocculation of continental material in the interface, an increase of suspended particulate material and the mixing of particles from different sources (organic and mineral). In the salt wedge, this material is also mixed with the marine one.
- Molecular marker and isotopic study has shown that salt wedge water is influenced by marine material, although it is mixed with continental material sinking or diffusing from superficial water. The increase in water depth and time the salt wedge remains in the estuary leads to a predominance of degradation/decomposition of organic matter to the detriment of autotrophic productivity. However, in the absence of salt wedge the organic matter in the water column is more homogeneous, although significant degradation processes in the area close to river bed was observed.

#### Salt wedge influence on the vertical distribution of POPs:

- Suspended particulate matter in the salt wedge is higher than in the rest of the water column but has a low POP sorption ability (low organic carbon content) as a result of the mixing of particles from different sources (marine material mixed with terrestrial material from surface water (organic and mineral particles)). This effect leads to a remarkable decrease in POP concentration in suspended solids in the salt wedge as well as in the particulate – dissolved partition coefficients. In spite of this, the salt wedge acts as a trapping system for particulate POPs due to its low water renewal and slow movement, keeping the contaminants in the estuary. In the absence of salt wedge, most of this contamination is discharged to the sea.
- Vertical differences in POP dissolved concentration are not as obvious as in the particulate phase, although concentrations in the salt wedge are generally slightly lower than in the surface freshwater. This probably reflects



the importance of marine material, less contaminated, in the salt wedge and/or the predominant entry of POPs into the estuary by atmospheric transport.

- The differences in vertical concentrations (surface freshwater with higher concentrations) is especially important and variable in the case of *p,p'*-DDT and lindane as a consequence of the recent inputs of these two pesticides into the estuary or the rest of the Ebro basin.
- The laboratory experiment conducted showed that in spite of the steep salinity gradient created, dissolved compounds are transported from one body of water to another by diffusion, depending on their relative concentrations and their compound molar volume. In this kind of static system, volatilization is very important as a process which eliminates POPs from water.

#### Organic matter and POPs in the interface:

- The study of organic matter molecular markers has shown that phytoplankton and vegetal material can accumulate in the interface between freshwater and the salt wedge where the degradation/decomposition processes are more important. However, the samples collected in the interface do not show clear maxima of POPs in this zone, probably as a result of the low concentrations of pollutants in these sampling campaigns, more susceptible to analytical error, and the difficulty of sampling this narrow area of abrupt change.

## 3.6. Referències

- Ahel, M., Barlow, R. G. i Mantoura, R. F. C. 1996. Effect of salinity gradients on the distribution of phytoplankton pigments in a stratified estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 143: 289-295.
- Andersen, I. H., Dons, C., Nilsen, S. i Haugstad, M. K. 1985. Growth, photosynthesis and photorespiration of *Lemna gibba*: response to variations in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations and photon flux density. *Photosynthesis Research*, 6: 87-96.
- Baker, J. E., Capel, P. D. i Eisenreich, S. J. 1986. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environmental Science and Technology*, 20: 1136-1143.
- Barber, J. L., Sweetman, A. J., van Wijk, D. i Jones, K. C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment*, 349: 1-44.
- Bayona, J. M., Farran, A. i Albaigés, J. 1989. Steroid alcohols and ketones in coastal waters of the western Mediterranean: sources and seasonal variability. *Marine Chemistry*, 27: 79-104.
- Bergen, B. J., Nelson, W. G. i Pruell, R. J. 1993. Partitioning of polychlorinated biphenyl congeners in the seawater of New Bedford harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 27: 938-942.
- Bidigare, R. R., Fluegge, A., Freeman, K. H., Hanson, K. L., Hayes, J. M., Hollander, D., Jasper, J. P., King, L. L., Laws, E. A., Milder, J., Millero, F. J., Pancost, R., Popp, B. N., Steinberg, P. A. i Wakeham, S. G. 1997. Consistent fractionation of <sup>13</sup>C in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles*, 11: 279-292.
- Boon, J. J., Rijpstra, W. I., Lange, F. D., De Leeuw, J. W., Yoshioka, M. i Shimizu, Y. 1979. Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature*, 277: 125-127.
- Boon, P. I. i Bunn, S. E. 1994. Variations in the stable isotope composition of aquatic plants and their implications for food web analysis. *Aquatic Botany*, 48: 99-108.
- Boutton, T. W. 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environments. En: Coleman, D. C. i Fry, B. *Carbon Isotope Techniques*. Academic Press, Inc., San Diego, California, p. 173-185.
- Bowden, K. F. 1982. Physical Factors: Salinity, Temperature, Circulation and Mixing Processes. En: Olausson, E. i Cato, I. *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons, New York, p. 37-70.
- Bowes, G. i Salvucci, M. E. 1989. Plasticity in the photosynthetic carbon metabolism of submersed aquatic macrophytes. *Aquatic Botany*, 34: 233-266.
- Brassell, S. C. i Eglinton, G. 1986. Molecular geochemical indicators in sediments. En: Sohn, M. L. *Organic Marine Chemistry*. ACS, Washington, p. 10-32.
- C.H.E. 2007. Confederación Hidrográfica del Ebro. <http://www.chebro.es>.
- Canuel, E. A. i Martens, C. S. 1993. Seasonal variation in the sources and accumulation of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Organic Geochemistry*, 20: 563-577.
- Canuel, E. A., Freeman, K. H. i Wakeham, S. G. 1997. Isotopic compositions of lipid biomarker compound in estuarine plants and surface sediments. *Limnology and Oceanography*, 42: 1570-1583.
- Casamayor, E. O., García-Cantizano, J., Mas, J. i Pedrós-Alió, C. 2001. Primary production in estuarine oxic/anoxic interfaces: contribution of microbial dark CO<sub>2</sub> fixation in the Ebro river salt wedge estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 215: 49-56.
- Cauwet, G. 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. *Marine Chemistry*, 32: 269-283.
- Cauwet, G., Miller, A., Brasse, S., Fengler, G., Mantoura, R. F. C. i Spitz, A. 1997. Dissolved and particulate organic carbon in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*, 44: 769-779.
- Cloern, J. E., Canuel, E. A. i Harris, D. 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, 47: 713-729.

- Cranwell, P. A. 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry*, 7: 25-37.
- Cruzado, A., Velásquez, Z., Pérez, M. C., Bahamón, N., Grimaldo, N. S. i Ridolfi, F. 2002. Nutrient fluxes from the Ebro river and subsequent across-shelf dispersion. *Continental Shelf Research*, 22: 349-360.
- Curcó, A. 2001. La flora y la vegetación del tramo final del Ebro. Impactos del PHN. En: Prat, N. i Ibáñez, C. El curso inferior del Ebro y su delta. Situación actual. Impacto ambiental del Plan Hidrológica Nacional. Un nuevo modelo de gestión del agua para el bajo Ebro. Departamento de Ecología, Facultad de Biología. Universidad de Barcelona, Barcelona, p. 113-134.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H. i Poulson, S. R. 2004. Hydrogen and carbon isotope fractionations of lipid biosynthesis among terrestrial (C3, C4 and CAM) and aquatic plants. *Phytochemistry*, 65: 1369-1381.
- Chikaraishi, Y., Yamada, Y. i Naraoka, H. 2005. Carbon and hydrogen isotopic compositions of sterols from riverine and marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 50: 1763-1770.
- Choi, W.-J., Ro, H.-M. i Chang, S. X. 2005. Carbon isotope composition of *Phragmites australis* in a constructed saline wetland. *Aquatic Botany*, 82: 27-38.
- Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1997. Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in western Mediterranean seawater. *Marine Chemistry*, 57: 313-324.
- Dai, J. i Sun, M.-Y. 2007. Organic matter sources and their use by bacteria in the sediments of the Altamaha estuary during high and low discharge periods. *Organic Geochemistry*, 38: 1-15.
- Descolas-Gros, C. i Fontugne, M. 1990. Stable carbon isotope fractionation by marine phytoplankton during photosynthesis. *Plant, Cell and Environment*, 13: 207-218.
- Di Toro, D. M. 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere*, 14: 1503-1538.
- Duarte, C. M. 1992. Nutrient concentration of aquatic plants: patterns across species. *Limnology and Oceanography*, 37: 882-889.
- Dyer, K. R. 1991. Circulation and mixing in stratified estuaries. *Marine Chemistry*, 32: 11-120.
- Eganhouse, R. P. i Calder, J. A. 1976. The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 555-561.
- Eglinton, G. i Hamilton, R. J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322.
- Farrington, J. W. 1987. Review of marine organic geochemistry. *Reviews of geophysics*, 25: 1395-1416.
- Fry, B. i Sherr, E. B. 1984.  $\delta^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science*, 27: 13-47.
- Fry, B. i Wainwright, S. C. 1991. Diatom sources of  $^{13}\text{C}$ -rich carbon in marine food webs. *Marine Ecology Progress Series*, 76: 149-157.
- García-Flor, N., Guitart, C., Ábalos, M., Dachs, J., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 2005. Enrichment of organochlorine contaminants in the sea surface microlayer: an organic carbon-driven process. *Marine Chemistry*, 96: 331-345.
- Geyer, W. R. i Farmer, D. M. 1989. Tide-induced variation of the dynamics of a salt wedge estuary. *Journal of Physical Oceanography*, 19: 1060-1072.
- Gichuki, J., Triest, L. i Dehairs, F. 2001. The use of stable carbon isotopes as tracers of ecosystem functioning in contrasting wetland ecosystems of Lake Victoria, Kenya. *Hydrobiologia*, 458: 91-97.
- Gillan, F. T. i Johnson, T. C. 1980. Input and early diagenesis of chlorophylls in a temperate intertidal sediment. *Marine Chemistry*, 9: 243-253.
- Golyshev, S. I., Verkhovskaya, N. A., Burkova, V. N. i Matis, E. Y. 1991. Stable carbon isotopes in source-bed organic matter of west and east Siberia. *Organic Geochemistry*, 13: 277-291.
- Goñi, M. A., Ruttnerberg, K. C. i Eglinton, G. 1997. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico. *Nature*, 389: 275-278.

- Grimalt, J., Fernández, P., Bayona, J. M. i Albaigés, J. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 24: 357-363.
- Grimalt, J. O. i Albaigés, J. 1990. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipids markers. *Marine Geology*, 95: 207-224.
- Gschwend, P. M. i Shianchee, W. 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 19: 90-96.
- Guillén, J. i Palanques, A. 1992. Sediment dynamics and hydrodynamics in the lower course of a river highly regulated by dams: the Ebro River. *Sedimentology*, 39: 567-579.
- Guillén, J. i Palanques, A. 1997. A historical perspective of the morphological evolution in the lower Ebro river. *Environmental Geology*, 30: 174-180.
- Hansen, D. V. i Rattray, M. 1966. New dimensions in estuary classification. *Limnology and Oceanography*, 11: 319-326.
- Huang, W.-Y. i Meinschein, W. G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 739-745.
- Hudson, E. D., Parrish, C. C. i Helleur, R. J. 2001. Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland). *Marine Chemistry*, 76: 253-270.
- Ibáñez, C., Rodríguez-Capitolo, A. i Prat, N. 1995. The combined impacts of river regulation and eutrophication on the dynamics of the salt wedge and the ecology of the lower Ebro River (North-east Spain). En: Harper, D. M. i Ferguson, J. D. *The ecological basis for river management*. John Wiley and Sons, New York, p. 105-114.
- Ibáñez, C., Pont, D. i Prat, N. 1997. Characterization of the Ebre and Rhone estuaries: a basis for defining and classifying salt-wedge estuaries. *Limnology and Oceanography*, 42: 89-101.
- Ibáñez, C., Saldaña, J. i Prat, N. 1999. A model to determine the advective circulation in a three layer, salt wedge estuary: application to the Ebre river estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 271-279.
- Indrebo, G., Pengerud, B. i Dundas, I. 1979. Microbial activities in a permanently stratified estuary. I. Primary production and sulfate reduction. *Marine Biology*, 51: 295-304.
- Isobe, K. O., Tarao, M., Zakaria, M. P., Chiem, N. H., Minh, L. Y. i Takada, H. 2002. Quantitative application of fecal sterols using gas chromatography-mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. *Environmental Science and Technology*, 36: 4497-4507.
- Jaffé, R., Wolff, G. A., Cabrera, A. C. i Carvajal Chitty, H. 1995. The biochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4507-4522.
- Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralda, M. C. i DiGuida, O. A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry*, 32: 507-526.
- Jones, D. M., Carter, J. F., Eglinton, G., Jumeau, E. J. i Fenwick, C. S. 1991. Determination of  $\delta^{13}\text{C}$  values of sedimentary straight chain and cyclic alcohols by gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry. *Biological Mass Spectrometry*, 20: 641-646.
- Keeley, J. E., Stenberg, L. O. i Deniro, M. J. 1986. The use of stable isotopes in the study of photosynthesis in freshwater plants. *Aquatic Botany*, 26: 213-223.
- Kennish, M. J. 1986. *Ecology of estuaries. Volume I. Physical and chemical aspects*. CRC Press, Inc., Florida.
- Kennish, M. J. 1997. *Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press, Inc., Florida.
- Keppler, F., Kalin, R. M., Harper, D. B., McRoberts, W. C. i Hamilton, J. T. G. 2004. Carbon isotope anomaly in the major plant  $\text{C}_1$  pool and its global biogeochemical implications. *Biogeosciences*, 1: 123-131.
- Keulegan. 1966. The mechanism of an arrested saline wedge. En: Ippen, A. T. *Estuaries and coastline hydrodynamics*. McGraw-Hill, p. 546-574.
- Kolattukudy, P. E. 1970. Plant waxes. *Lipids*, 5: 259-275.
- Kolattukudy, P. E. 1980. Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin. *Science*, 208: 990-1000.

- Kurup, G. R., Hamilton, D. P. i Patterson, J. C. 1998. Modelling the effect of seasonal flow variation on the position of salt wedge in a microtidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47: 191-208.
- Laureillard, J. i Saliot, A. 1993. Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using sterol marker series. *Marine Chemistry*, 43: 247-261.
- Laws, E. A., Popp, B. N., Bidigare, R. R., Kennicutt, M. C. i Macko, S. A. 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and (CO<sub>2</sub>)<sub>aq</sub>: theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1131-1138.
- Legovic, T. 1991. Exchange of water in a stratified estuary with an application to Krka (Adriatic Sea). *Marine Chemistry*, 32: 121-135.
- Legovic, T., Grzetic, Z. i Zutic, V. 1991. Subsurface temperature maximum in a stratified estuary. *Marine Chemistry*, 32: 163-170.
- Lewis, R. 1997. *Dispersion in estuaries and coastal waters*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Lin, D. S., Ilias, A. M., Conner, W. E., Caldwell, R. S., Corey, H. T. i Davies, G. D. J. 1983. Composition and biosynthesis of sterols in selected marine phytoplankton. *Lipids*, 17: 818-824.
- Lü, X. i Zhai, S. 2006. Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. *Continental Shelf Research*, 26: 1-14.
- Mackay, D. i Powers, B. 1987. Sorption of hydrophobic chemicals from water: a hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. *Chemosphere*, 16: 745-757.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C. i Lee, S. C. 2006. *Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II. Halogenated hydrocarbons*. CRC Press, Florida.
- Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eglinton, G. i Maxwell, J. R. 1982. Chemical fossil: the geological fate of steroids. *Science*, 217: 491-504.
- Madsen, T. V. i Sand-Jense, K. S. 1991. Photosynthetic carbon assimilation in aquatic macrophytes. *Aquatic Botany*, 41: 5-40.
- Maldonado, C., Venkatesan, M. I., Phillips, C. R. i Bayona, J. M. 2000. Distribution of trialkylamines and coprostanol in San Pedro shelf sediments adjacent to a sewage outfall. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 680-687.
- Morris, A. W. 1985. Estuarine chemistry and general survey strategy. En: Head, P. C. *Practical estuarine chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 1-60.
- Mudge, S. M. i Norris, C. E. 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine Chemistry*, 57: 61-84.
- Mudge, S. M. i Lintern, D. G. 1999. Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C., Canada. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 27-38.
- Muñoz, I. i Prat, N. 1990. Flujos de carbono, nitrógeno y fósforo en la parte baja del río Ebro. *Scientia gerundensis*, 16: 147-161.
- Ni, N., El-Sayad, M. M., Sanghvi, T. i Yalkowsky, S. H. 2000. Estimation of the effect of NaCl on the solubility of organic compounds in aqueous solutions. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 89: 1620-1625.
- Nier, A. O. 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physical Review*, 77: 789-793.
- O'Connor, D. J. i Connolly, J. P. 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14: 1517-1523.
- O'Leary, M. H. 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience*, 38: 328-336.
- Ogura, K., Machihara, T. i Takada, H. 1989. Diagenesis of biomarkers in Biwa Lake sediments over 1 million years. *Advances in Organic Geochemistry*, 16: 805-813.
- Palanques, A., Plana, F. i Maldonado, A. 1990. Recent influence of man on the Ebro margin sedimentation system, northwestern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 95: 247-263.
- Pancost, R. D., Freeman, K. H., Wakeham, S. G. i Robertson, C. Y. 1997. Controls on carbon isotope fractionation by diatoms in the Peru upwelling region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4983-4991.

- Pancost, R. D., Freeman, K. H. i Wakeham, S. G. 1999. Controls on the carbon-isotope compositions of compounds in Peru surface waters. *Organic Geochemistry*, 30: 319-340.
- Pearson, E. J., Farrimond, P. i Juggins, S. 2007. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. *Organic Geochemistry*, 38: 1169-1195.
- Prahl, F. G., Eglinton, G., Corner, E. D. S., O'Hara, S. C. M. i Forsberg, T. E. V. 1985. Changes in the plant lipids during passage through the gut of *Calanus*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 64: 317-334.
- Prahl, F. G. i Muelhausen, L. A. 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. En: Berger, W. H., Smetacek, V. S. i Wefer, G. *Productivity in the oceans: present and past*. John Wiley and Sons, New York, p. 271-289.
- Prat, N. i Ibáñez, C. 2003. *Avaluació crítica del Pla Hidrològic Nacional i proposta per a una gestió sostenible de l'aigua del baix Ebre*. Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències Biològiques, Barcelona.
- Pritchard, D. W. 1967. Observations of circulation in coastal plain estuaries. En: Lauff, G. H. *Estuaries*. American Association for the Advancement of Science, Washington, D.C., p. 37-44.
- Ramalhos, E., Pereira, E., Vale, C., Válega, M., Monterroso, P. i Duarte, A. C. 2005. Mercury distribution in Douro estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1218-1222.
- Rasmussen, E. K., Peirup, M., Hasholt, B., Figueras, P. A., Sierra, J. P. i Rosshaug, P. S. 2002. Modelling of nutrient transport in the Ebro estuary (Spain). En: Brebbia, C. A. *Coastal Environment: environmental problems in coastal regions IV*. WIT Press, Southampton, p. 237-246.
- Ratray, M. i Mitsuda, E. 1974. Theoretical analysis of conditions in a salt wedge. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 2: 375-394.
- Rau, G. H., Sweeney, R. E. i Kaplan, I. R. 1982. Plankton  $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$  ratio changes with latitude: differences between northern and southern oceans. *Deep-Sea Research*, 29: 1035-1039.
- Readman, J. W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J. i Mee, L. D. 2005. The use of steroid markers to assess sewage contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 310-318.
- Reynolds, C. S. 1986. Experimental manipulations of the phytoplankton periodicity in large limnetic enclosures in Belhalm Tarn, English Lake District. *Hydrobiologia*, 138: 43-64.
- Ricci, M. P., Merritt, D. A., Freeman, K. H. i Hayes, J. M. 1994. Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 21: 561-571.
- Robinson, N., Cranwell, P. A., Finlay, B. J. i Eglinton, G. 1984. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 6: 143-152.
- Rogers, H. R. 1993. Speciation and partitioning of priority organic contaminants in estuarine waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73: 229-235.
- Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y. i Rullkötter, J. 2006. Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotope composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in  $\text{C}_4$  grass waxes. *Organic Geochemistry*, 37: 1303-1332.
- Rontani, J.-F. i Volkman, J. K. 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry*, 34: 1-35.
- Sabater, S. i Muñoz, I. 1990. Successional dynamics of the phytoplankton in the lower part of the river Ebro. *Journal of Plankton Research*, 12: 573-592.
- Santschi, P. H., Lenhart, J. J. i Honeyman, B. D. 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. *Marine Chemistry*, 1997: 99-125.
- Sargent, J. R., Gatten, R. R. i McIntosh, R. 1977. Wax esters in the marine environment - their occurrence, formation, transformation and ultimate fates. *Marine Chemistry*, 5: 573-584.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. i Imboden, D. M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Second Edition. John Wiley, New York.

- Sempère, R. i Cauwet, G. 1995. Occurrence of organic colloids in the stratified estuary of the Krka River (Croatia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40: 105-114.
- Seyler, P. i Martin, J.-M. 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia). *Marine Chemistry*, 34: 137-151.
- Sierra, J. P., Sánchez-Arcilla, A., Figueras, P. A., González del Río, J., Rassmussen, E. K. i Mösso, C. 2004. Effects of discharge reductions on salt wedge dynamics of the Ebro River. *River Research and Applications*, 24: 61-77.
- Sigleo, A. C. i Shultz, D. J. 1993. Amino acid composition of suspended particules, sediment-trap material, and benthic sediment in the Potomac estuary. *Estuaries*, 16: 405-415.
- Solomon, A., Beer, S., Waisel, Y., Jones, G. P. i Paleg, L. G. 1994. Effects of NaCl on the carboxylating activity of Rubisco from *Tamarix jordanis* in the presence and absence of proline-related compatible solutes. *Physiologia Plantarum*, 90: 198-204.
- Sun, M.-Y., Wakeham, S. G., Aller, R. C. i Lee, C. 1998. Impact of seasonal hypoxia on diagenesis of phytol and its derivatives in Long Island Sound. *Marine Chemistry*, 62: 157-173.
- Svetlicic, V., Zutic, V. i Tomaic, J. 1991. Estuarine transformation of organic matter: single coalescence events of estuarine surface active particles. *Marine Chemistry*, 32: 253-267.
- Tolosa, I., López, J. F., Bentaleb, I., Fontugne, M. i Grimalt, J. O. 1999. Carbon isotope ratio monitoring-gas chromatography mass spectrometric measurements in the marine environment: biomarker sources and paleoclimate applications. *Science of the Total Environment*, 237/238: 473-481.
- Tolosa, I. i de Mora, S. 2001. Stable carbon isotope ratios of lipid biomarkers and their applications in the marine environment. En: *New approaches for stable isotope ratio measurements. Proceedings of an Advisory Group meeting held in Vienna, 23-23 September 1999. IAEA-TECDOC-1247. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, p. 67-73.*
- Tolosa, I., LeBlond, N., Copin-Montégut, C., Marty, J.-C., de Mora, S. i Prieur, L. 2003. Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (S.W. Mediterranean Sea). *Marine Chemistry*, 82: 161-183.
- Tulloch, A. 1976. Chemistry of waxes of higher plants. En: Kolattukudy, P. E. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, p. 201-235.
- Turner, A. i Rawling, M. C. 2001. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Research*, 35: 4379-4389.
- Turner, A. 2003. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. *Science of the Total Environment*, 314-316: 599-612.
- Unger, D., Gaye-Haake, B., Neumann, K., Gebhardt, A. C. i Ittekkot, V. 2005. Biogeochemistry of suspended and sedimentary material in the Ob and Yenisei rivers and Kara sea: amino acids and amino sugars. *Continental Shelf Research*, 25: 437-460.
- Van, T. K., Haller, W. T. i Bowes, G. 1976. Comparison of the photosynthetic characteristics of three submersed aquatic plants. *Plant Physiology*, 58: 761-768.
- Voice, T. C., Rice, C. P. i Weber, W. J. J. 1983. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environmental Science and Technology*, 17: 513-518.
- Volkman, J. K., Gillan, F. T., Johns, R. B. i Eglinton, G. 1981. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 1817-1827.
- Volkman, J. K. 1986. A review of sterol markers form marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9: 83-99.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L. i Gelin, F. 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29: 1163-1179.
- Volkman, J. K. 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60: 495-506.
- Volkman, J. K. 2006. Lipid Markers for Marine Organic Matter. En: Volkman, J. K. *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer-Verlag, Berlin, p. 27-70.
- Wakeham, S. G. 1989. Reduction of stenols to stanols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in sea water. *Nature*, 342: 787-790.

- Wakeham, S. G. i Beier, J. A. 1991. Fatty acids and sterol biomarkers as indicators of particulat matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, 38: S943-S968.
- Wakeham, S. G., Hedges, J. I., Lee, C., Peterson, M. L. i Hernes, P. J. 1997. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II*, 44: 2131-2162.
- Wang, X.-C., Chen, R. F. i Berry, A. 2003. Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain *n*-alkanes and stable carbon isotope compositions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58: 917-928.
- Westerhausen, L., Poynter, J., Eglinton, G., Erlenkeuser, H. i Samthein, M. 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: the  $\delta^{13}\text{C}$  and molecular record. *Deep-Sea Research I*, 40: 1087-1121.
- Yunker, M. B., MacDonald, R. W., Veltkamp, D. J. i Cretney, W. J. 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - integration of multivariate and biomarker approaches. *Marine Chemistry*, 49: 1-50.
- Zheng, W. J., Zheng, X. P. i Zhang, C. L. 2000. A survey of photosynthetic carbon metabolism in 4 ecotypes of *Phragmites australis* in northwest China: leaf anatomy, ultrastructure, and activities of ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase, phosphoenolpyruvate carboxylase and glycollate oxidase. *Physiologia Plantarum*, 110: 201-208.
- Zhou, J. L., Fileman, T. W., Evans, S., Donkin, P., Readman, J. W., Mantoura, R. F. C. i Rowland, S. 1999. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber estuary: a study of the controlling factors. *Science of the Total Environment*, 243/244: 305-321.
- Zimmerman, A. R. i Canuel, E. A. 2001. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53: 319-341.
- Zutic, V. i Legovic, T. 1987. A film of organic matter at the fresh-water/sea-water interface of an estuary. *Nature*, 328: 612-614.
- Zutic, V. i Tomaic, J. 1988. On the formation of organic coatings on marine particles: interactions of organic matter at hydrous alumina/seawater interface. *Marine Chemistry*, 23: 51-67.





# CAPÍTOL 4: COPs als sediments mediterranis i risc ecològic associat

---

*"It is a curious situation that the sea, from which life first arose, should now be threatened by the activities of one form of that life. But the sea, though changed in a sinister way, will continue to exist; the threat is rather to life itself"*

Rachel Carson. The Sea Around Us (1951).



4.1. Introducció al capítol	
4.1.1. La conca mediterrània.....	205
4.1.2. L'estudi de la contaminació a la conca mediterrània.....	207
4.1.2. Contextualització i objectius específics.....	209
4.2. Resultats i discussió	
ARTICLE 4: Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants.....	215
ARTICLE 5: Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments.....	231
4.2.1. Discussió addicional als articles.....	243
4.3. Conclusions.....	245
4.4. Conclusions (english).....	249
4.5. Referències.....	253



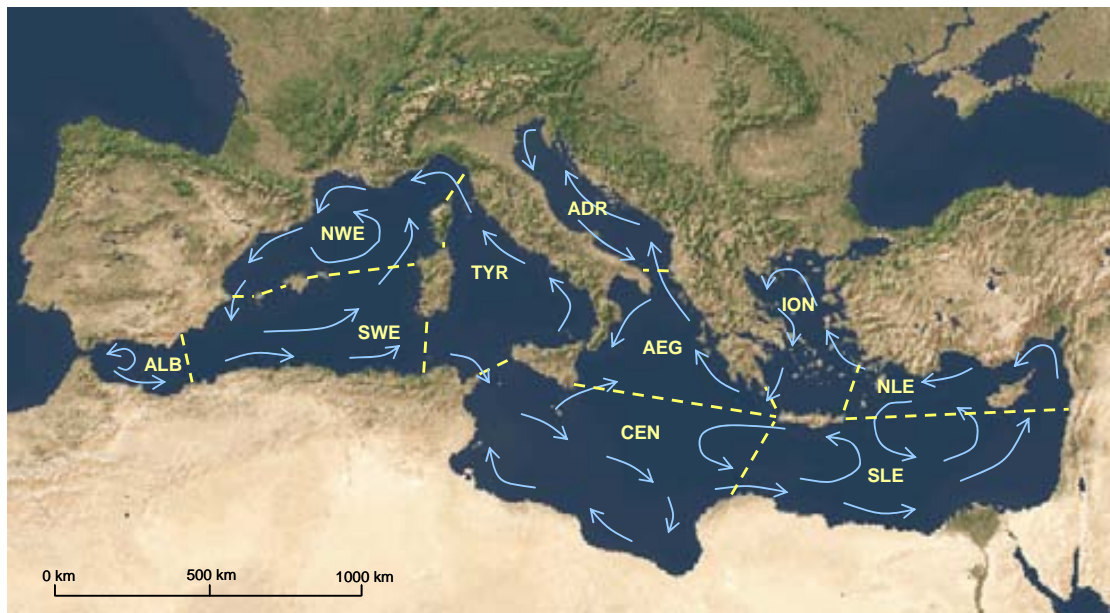
## **4.1. Introducció**

---



### 4.1.1. La conca mediterrània

La mar Mediterrània té una extensió aproximada d'uns 3,5 milions de km<sup>2</sup> (~ 1 % dels oceans de tot el món) i una profunditat mitjana d'1,5 km. És el mar semitancat més gran d'Europa i està caracteritzat per tenir una plataforma continental estreta i una zona litoral limitada. Entre les seves particularitats fonamentals destaquen les altes temperatures de l'aigua, una salinitat elevada (36–39 ‰), una dinàmica de mareas dèbils i un règim oligotròfic (EEA, 2006). Climatològicament, la regió mediterrània està caracteritzada per tenir temperatures càlides. Els estius secs i poc plujosos contrasten amb una major pluviositat registrada als mesos d'hivern i tardor. Aquestes característiques del clima mediterrani esdevenen més marcades en un gradient nord-sud i oest-est (UNEP/MAP/MED POL, 2005). La conca mediterrània acostuma a ser dividida en dues grans conques (l'oriental i l'occidental, separades pel canal de Sicília) o en deu subconques, tal com es mostra a la figura 4.1.



**Figura 4.1.** Representació de la conca Mediterrània, amb la subdivisió en les deu subconques (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990). Les fletxes indiquen les trajectòries principals dels corrents advectionals superficials (UNEP/MAP/MED POL, 2005). (ALB: mar d'Alboran; ADR: mar Adriàtica; AEG: mar Egeu; CEN: zona central; ION: mar Jònica; NLE: zona del Llevant nord; NWE: zona nord-occidental; SLE: zona del Llevant sud; SWE: zona sud-occidental, TYR: mar Tirrena).

La conca mediterrània està connectada amb l'oceà Atlàntic a través de l'estret de Gibraltar, amb la mar Roja a través del canal de Suez i amb la mar Negra a partir de la mar de Màrmara i l'estret de Bòsfor. Tot i això, els intercanvis i renovació d'aigua a la Mediterrània són limitats. El balanç d'aigua és negatiu per a tota la conca; l'evaporació és superior a les entrades d'aigua dolça de les precipitacions i les aportacions fluvials. Això provoca que les aigües mediterrànies tinguin una major salinitat que l'aigua Atlàntica, la qual cosa genera una sortida d'aigua mediterrània més densa a la zona de l'estret de Gibraltar, amb la subseqüent entrada d'aigua superficial atlàntica, amb una densitat menor (Hopkins, 1999). Aquest fenomen és la causa principal de renovació d'aigua de la conca, amb un temps de retorn aproximat entre els 80 i 200 anys (UNEP/MAP/MED POL, 2005).

De manera global, la circulació superficial de la Mediterrània està constituïda per dos moviments separats en sentit contrari a les agulles del rellotge que corresponen a les dues conques principals i que tenen una direcció paral·lela a

la costa (figura 4.1) (Millot i Taupier, 2005). A causa de la complexitat de la línia de costa i la gran quantitat d'illes, existeixen diferents corrents circulars i així com altres corrents locals (Millot, 1999). Una característica important és la trajectòria que descriu l'aigua procedent de l'Atlàntic que, una vegada ha passat per l'estret de Gibraltar, continua el seu camí cap a l'est resseguint la costa africana i, posteriorment, genera diverses trajectòries circulars.

Les activitats humanes provoquen severes amenaces i impactes sobre el medi marí mediterrani, receptor de gran quantitat de residus i serioses alteracions de l'ecosistema natural. Les zones costaneres estan particularment subjectes a múltiples pressions com a conseqüència de la gran concentració de població d'aquestes zones. Des del punt de vista demogràfic, la població total dels països mediterranis ha augmentat de 285 milions d'habitants al 1970 fins a 428 milions al 2000. Tot i això, hi han grans disparitats entre les diferents regions i, per exemple, la densitat de població al delta del Nil és superior als 1.000 habitants/km<sup>2</sup> mentre que hi han zones amb menys de 20 habitants/km<sup>2</sup> a la costa de Líbia (UNEP/MAP, 2001). La densitat de població és en general molt més elevada a les zones costaneres que a les àrees interiors. De fet, s'observa una tendència a l'abandonament de les zones rurals i un desplaçament cap a les aglomeracions costaneres. Segons les previsions, el procés d'urbanització s'espera que continuï i s'estima que per a l'any 2025 aproximadament el 75 % de la població mediterrània serà urbana, amb un creixement especialment pronunciat a les zones costaneres, sobretot al sud i l'est del Mediterrani (Blue Plan, 2005). A més, la zona mediterrània pateix un elevat augment temporal de població costera com a conseqüència de les activitats turístiques, fet que agreuja encara més les pressions que s'exerceixen sobre el litoral.

Les activitats agrícoles representen un percentatge del total del producte interior brut (PIB) de la regió inferior al 20 % (UNEP, 2002). Tot i això, l'agricultura continua essent un dels sectors conductors de l'economia en països com ara Albània, Síria, Bòsnia-Herzegovina, Turquia o Egipte (Blue Plan, 2005). Les activitats agrícoles i la gran utilització de productes químics han contribuït de manera important a la contaminació del medi marí mediterrani i continuen essent una de les fonts de contaminació difuses amb més importància. Els productes emprats com a plaguicides i fertilitzants poden arribar al mar a través de les aigües subterrànies, l'escorrentia continental, les aportacions dels rius o els abocaments directes. A més, la tendència a l'especialització del monocultiu provoca encara més demanda d'aigua, de fertilitzants i de plaguicides.

Respecte a les activitats industrials, hi ha una gran diferència entre les zones nord i sud de la conca. Per exemple, en termes del valor afegit de la indústria manufacturera, només França, Itàlia i Espanya suposen aproximadament el 87 % del total de la regió (UNEP/MAP, 2001). Les diferències al nivell de desenvolupament econòmic dels països també són notables entre el nord i el sud. Per exemple, les dades del PIB per càpita de l'any 2006 mostraven valors superiors als 25.000 dòlars a França, Itàlia i Espanya, mentre que no superaven els 2.500 dòlars en països com ara el Marroc i Egipte (World Bank, 2008). Aquestes diferències tenen implicacions molt significatives pel que fa als impactes al medi de cadascun dels territoris mediterranis i, en contrapartida, també sobre el control i la gestió ambiental que realitzen els països.

El transport marítim inclou l'activitat portuària i, en menor mesura, la navegació. El transport de càrrega portuària ha crescut significativament durant les darreres dècades i sembla que la tendència continua a l'alça. La Mediterrània és una de les zones del món amb major trànsit marítim i representa un 15% de l'activitat portuària mundial i un 10% del global de tones transportades (REMPEC, 2008). A aquestes dades s'hi han d'afegir les desenes de milers de vaixells

d'esbarjo que hi ha als nombrosos ports esportius de la costa mediterrània. Aquestes activitats també generen contaminació sobre el medi marí ja sigui com a conseqüència de les emissions derivades del trànsit o com a resultat de possibles accidents i/o abocaments.

## 4.1.2. L'estudi de la contaminació a la conca mediterrània

Les característiques oceanogràfiques i geogràfiques de la Mediterrània la fan especialment vulnerable a la contaminació. La poca profunditat de la conca i els intercanvis d'aigua limitats provoquen que la majoria de les pèrdues d'aigua de la zona siguin per evaporació. Així, els contaminants tendeixen a concentrar-se (Osterberg i Keckes, 1977; Swindlehurst *et al.*, 1995). D'altra banda, la falta de mareas i el règim dèbil dels corrents marins costaners tendeix a reduir la dispersió dels contaminants que arriben a les zones litorals. A més, la construcció de gran quantitat d'embassaments a les conques dels rius més importants també provoca una reducció molt important de les crescudes dels rius que actuaven com una neteja dels contaminants dipositats a la plataforma continental (Fowler, 1986). Per tot això, l'estudi i el control de la contaminació a la Mediterrània és un tema d'interès primordial, sobretot en el cas dels COPs, compostos que poden persistir al medi durant llargs períodes de temps.

El coneixement de l'estat de la contaminació i del seu control a la conca mediterrània va rebre un decidit impuls el 1975 quan, a iniciativa del PNUMA, els estats costaners es van reunir per elaborar un programa de vigilància de la Mediterrània. Setze d'un total de divuit països van adoptar el Pla d'acció per la Mediterrània (MAP)<sup>1</sup>. El MAP incorpora tres parts, la primera de les quals té un caire socioeconòmic (denominat *Blue Plan*) i té l'objectiu primordial d'integrar la planificació del desenvolupament i la gestió dels recursos de la conca. La segona part és el component científic i tècnic del pla, conegut com el programa MEDPOL<sup>2</sup>, creat amb la idea de coordinar els programes per a la investigació, la vigilància ambiental, l'intercanvi d'informació i l'estudi de la contaminació a la regió. Finalment, el MAP inclou un component legal que, posteriorment a l'any 1976, va portar a l'adopció del Conveni de Barcelona, constituït com el marc legal per protegir el medi marí mediterrani.

El Conveni de Barcelona ha donat lloc a diferents protocols dirigits a àrees específiques de la conservació de la Mediterrània. En un primer pas es van adoptar dos protocols d'actuació, un dels quals estava focalitzat en la protecció de la contaminació associada als abocaments de vaixells i aeronaus<sup>3</sup>, i el segon centrat a combatre la contaminació causada pels hidrocarburs i altres substàncies nocives en situacions d'emergència<sup>4</sup>. Posteriorment, es van aprovar dos protocols més: un d'ells relacionat amb la protecció de la contaminació provocada per fonts i activitats situades a terra<sup>5</sup> aprovat el 1980, i un segon relacionat amb la protecció de determinades àrees de protecció especial (1982)<sup>6</sup>. A partir de la dècada dels noranta, el text del Conveni de Barcelona i els protocols associats van ser esmenats i es van generar uns altres dos protocols addicionals: el protocol per a la protecció de la Mediterrània contra la contaminació resultant de l'exploració i explotació de la plataforma continental, del fons marí i el subsòl<sup>7</sup> i el protocol sobre la

---

<sup>1</sup> *Mediterranean Action Plan (MAP)*.

<sup>2</sup> *Mediterranean Marine Pollution Monitoring and Research Programme (MEDPOL)*.

<sup>3</sup> *Dumping Protocol (1976)*.

<sup>4</sup> *Prevention and Emergency Protocol (1976)*.

<sup>5</sup> *LBS (land-based sources) Protocol (1980)*.

<sup>6</sup> *SPA (specially protected areas) and Biodiversity Protocol (1995)*.

<sup>7</sup> *Offshore Protocol (1994)*.



prevenció de la contaminació de la Mediterrània causada pels moviments transfronterers de residus perillosos i la seva eliminació<sup>8</sup> (UNEP/MAP, 2005). Recentment (gener del 2008) s'ha adoptat el setè dels protocols desenvolupats pel Conveni de Barcelona que està destinat a la gestió integrada de les zones costaneres mediterrànies<sup>9</sup>.

L'estudi de la contaminació per COPs al Mediterrani es va iniciar cap a la dècada dels setanta, sobretot a la segona meitat (Dexter i Pavlou, 1973; Marchand *et al.*, 1975; Elder i Villeneuve, 1977; Cousteau, 1979; Picer i Picer, 1979). El desenvolupament del programa MEDPOL generà una gran quantitat de literatura científica. Actualment, la base de dades del MEDPOL inclou gran quantitat de dades sobre concentracions de contaminants, entre les quals alguns COPs, tot i que, de moment, es limiten als nivells de contaminació existents a la biota, principalment en organismes com ara *Mytilus galloprovinciales* i *Mullus barbatus*<sup>10</sup>. Tot i això, la fase III del programa MEDPOL engegà un ampli projecte de monitoratge de diferents contaminants en diverses matrius ambientals de les costes de diversos països de l'est i sud de la Mediterrània.

Un dels principals resultats del programa MEDPOL va ser la introducció de controls de qualitat i mètodes de referència per a l'anàlisi dels contaminants en diverses matrius ambientals. De tota manera, la consecució dels objectius plantejats va quedar molt limitada al grau d'implicació dels països participants. Així, existeixen mancances d'informació en diverses àrees. Per exemple, la valoració del nivell i l'abast de la contaminació per compostos clorats a l'escala de tota la conca mediterrània queda limitada per la falta d'informació (Albaigés, 2005). Malgrat això, la tasca realitzada en el marc del MAP és molt valuosa i important i va donar lloc a diversos documents de referència sobre l'estat de la contaminació de la conca<sup>11</sup>, incloent-hi la contaminació per compostos orgànics persistents (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990; UNEP, 1995).

A la dècada dels noranta la Unió Europea va promoure, en el marc dels seus Programes marc d'investigació i desenvolupament, diversos projectes que estudiaven el comportament dels contaminants en el medi marí. Entre aquests caldria destacar el projecte EROS 2000. Aquest projecte va contribuir al coneixement dels processos biogeoquímics de la Mediterrània i va estudiar la distribució i el comportament de determinats contaminants a la conca, entre els quals alguns COPs (Martin i Milliman, 1997).

A més d'aquests projectes d'iniciativa internacional, cal també afegir el coneixement desenvolupat a partir dels programes de monitoratge nacionals (RNO, 1998; SIDIMAR, 2008), així com la recerca iniciada en diversos centres d'investigació (Leonzio *et al.*, 1989; Lipiatou i Saliot, 1991; Cardellicchio, 1995; Tolosa *et al.*, 1996; Baumard *et al.*, 1998; Aguilar *et al.*, 2002).

---

<sup>8</sup> *Hazardous Wastes Protocol* (1996).

<sup>9</sup> *ICZM Protocol (Protocol on Integrated Coastal Zone Management in the Mediterranean)*.

<sup>10</sup> <http://195.97.36.231/medpol/>

<sup>11</sup> [www.unepmap.org](http://www.unepmap.org)

### 4.1.3. Contextualització i objectius específics

En el marc del Conveni d'Estocolm, el PNUMA va iniciar un estudi global sobre l'estat de la contaminació per substàncies orgàniques persistents a tot el món (projecte RBA PTS)<sup>12</sup> (UNEP, 2003). Aquest projecte tenia l'objectiu fonamental de valorar les fonts, els nivells ambientals, el paper del transport a llarga distància i els efectes negatius sobre els ecosistemes i la salut humana d'una selecció de compostos persistents. Amb aquest objectiu, el món es va dividir en dotze regions, una de les quals fou la regió Mediterrània sobre la qual es va elaborar un informe individualitzat (UNEP, 2002). La metodologia plantejada estava basada en la recopilació d'informació ja existent, per després fer una valoració que permetés prioritzar els contaminants en cadascuna de les regions, localitzés zones especialment contaminades i identifiqués àrees amb manca d'informació.

Aquest capítol descriu la nostra contribució al projecte RBA PTS, que se centra en l'estudi detallat de la contaminació dels sediments superficials marins com a indicadors de la contaminació per COPs a la Mediterrània. Entre els dotze COPs inclosos al Conveni d'Estocolm es van seleccionar l'HCB, els DDTs i els PCBs perquè són les tres famílies de COPs més estudiades a la regió (UNEP, 2002). Durant la realització de l'estudi, i en el marc de la col·laboració en un altre projecte (projecte ELME<sup>13</sup>), s'ha aplicat el model conceptual DPSIR (de l'abreviació de *Driving forces* o *Drivers*, *Pressures*, *States*, *Impacts* i *Responses*) desenvolupat per l'Agència Europea de Medi Ambient (EEA)<sup>14</sup>.

El concepte DPSIR és una aproximació que reconeix els enllaços i interaccions existents entre el medi ambient i la societat i el seu desenvolupament econòmic i tecnològic. Segons aquest model, hi ha una cadena causal entre el desenvolupament econòmic i les activitats derivades (*drivers*) que originen determinades pressions sobre el medi (*pressures*, ex. emissions de contaminants, abocaments de residus, etc.). Aquestes pressions incideixen sobre l'estat del medi (*state*, ex. augment de les concentracions de contaminants en aigua, sediments o biota) i provoquen diferents impactes ecològics (*impacts*, ex. disminució de la biodiversitat, etc.). Finalment, la cadena causal incorpora les propostes de respostes socials i polítiques (*responses*) que tenen la finalitat de corregir els impactes generats. L'aplicació d'aquest model conceptual a diversos escenaris ambientals està agafant un interès creixent a la comunitat científica (EEA, 1999; Nikolaou *et al.*, 2004; Bunke i Oldenburg, 2005; Pirrone *et al.*, 2005; Borja *et al.*, 2006; Karageorgis *et al.*, 2006).

En una primera fase de l'estudi es va dur a terme una valoració de l'estat de la contaminació pels COPs als sediments mediterranis (*state*), avaluant les tendències espacials i temporals amb l'objectiu d'identificar les principals fonts de contaminació (*drivers*) i les zones especialment contaminades<sup>15</sup>. Els resultats d'aquest estudi es mostren al primer dels dos articles presentats en aquest capítol.

En segon lloc es va realitzar una valoració ecotoxicològica de les dades recopilades per estudiar l'impacte associat als nivells de contaminació (*impacts*). Les valoracions del risc ecològic (ERA)<sup>16</sup> intenten buscar un significat probabilístic a l'impacte ambiental provocat pels agents pertorbadors que poden ser físics (ex. destrucció d'hàbitats),

<sup>12</sup> *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances*. (<http://www.chem.unep.ch/pts>).

<sup>13</sup> European Lifestyles and Marine Ecosystems (ELME).

<sup>14</sup> *European Environment Agency (EEA)*.

<sup>15</sup> Aquestes zones acostumen a ser denominades *hot spots* en la terminologia anglesa

<sup>16</sup> *Ecological Risk Assessment (ERA)*.

químics (ex. compostos tòxics) o biològics (ex. introducció d'espècies exòtiques) (Hope, 2006). Aquestes aproximacions estan rebent cada cop un interès més creixent.

En el cas de la contaminació química, la valoració toxicològica té l'objectiu d'avaluar la probabilitat que es produeixin efectes ecològics negatius com a resultat de l'exposició a determinats contaminants. La valoració dels impactes negatius associats a la contaminació dels sediments s'ha basat en la comparació de les concentracions ambientals amb uns valors guia (denominats SQGs)<sup>17</sup> i/o amb assajos toxicològics fets al camp o al laboratori (Chapman i Mann, 1999). Els SQGs han estat calculats a partir d'aproximacions experimentals, mitjançant assajos toxicològics aplicats a la comunitat bentònica o amb avaluacions teòriques (MacDonald *et al.*, 2000). Aquestes guies poden ser classificades en tres categories fonamentals segons el seu objectiu predictiu:

- Un llindar de concentració per sota del qual els efectes negatius sobre l'ecosistema bentònic no són probables (valor denominat TEC)<sup>18</sup>.
- Una concentració per sobre de la qual els efectes negatius es produeixen freqüentment (PEC o MEC)<sup>19</sup>.
- Una concentració extrema per sobre de la qual els efectes negatius ocorren usualment o sempre (EEC)<sup>20</sup>.

L'acord de diferents experts en química i toxicologia indica que hi ha suficients evidències per recomanar l'ús dels SQGs en les avaluacions del risc ecològic (Ingersoll *et al.*, 1997; Wenning i Ingersoll, 2002). Tot i això, la seva aplicació a les mostres reals comporta l'existència d'incerteses associades a les particularitats de cada sediment (mida de partícula, contingut orgànic, pH, etc.) i a les característiques de la comunitat bentònica. Aquest fet provoca que la utilització d'aquestes guies normalment es recomani en una primera etapa de l'avaluació del risc que està focalitzada en la identificació dels contaminants prioritaris i de les àrees on és més probable que es produeixi algun efecte tòxic sobre l'ecosistema (Long i MacDonald, 1998; Chapman *et al.*, 1999; Hill *et al.*, 2000). Aquests tipus d'estudi solen ser denominats com *valoracions del risc ecològic de cribatge*<sup>21</sup>. Els estudis toxicològics, químics i biològics posteriors, fets en una avaluació ecològica més detallada mitjançant múltiples línies d'evidència, estan destinats a la confirmació final del risc i de la relació de causalitat (Hill *et al.*, 2000).

Els resultats de l'aplicació dels SQGs com a eina d'avaluació de la toxicitat associada als COPs i l'anàlisi de les àrees mediterrànies especialment impactades es mostren en el segon article presentat en aquest capítol. Aquest estudi es va realitzar mitjançant una estada al *Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science* (CEFAS) a Anglaterra sota la direcció de la Dra. Eva Garnacho.

En concret, els objectius específics d'aquest capítol són els següents:

- Fer una recopilació i revisió de la informació existent sobre la contaminació per COPs als sediments mediterranis.

---

<sup>17</sup> *Sediment Quality Guidelines (SQGs)* o també denominats *SQVs (Sediment Quality Values)*.

<sup>18</sup> *Threshold Effect Concentration (TEC)*.

<sup>19</sup> *Probable Effect Concentration (PEC)* o *Midrange Effect Concentration (MEC)*.

<sup>20</sup> *Extreme Effect Concentration (EEC)*.

<sup>21</sup> *Screening Level Ecological Risk Assessment* en la terminologia anglesa.

- Tractar la informació recopilada amb eines geogràfiques i estadístiques amb la finalitat d'identificar tendències espacials i temporals.
- Identificar aquelles zones de la conca mediterrània que estan especialment contaminades per COPs i, contràriament, establir els nivells de contaminació de fons de la regió.
- Realitzar una primera valoració del risc toxicològic per l'ecosistema receptor derivat de la contaminació per COPs als sediments mediterranis.
- Prioritzar els COPs d'estudi en funció de la seva importància en la toxicitat dels sediments mediterranis i identificar les zones de la conca on els impactes adversos són més probables.



## **4.2. Resultats i discussió**

---



**ARTICLE 4:**

**Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants**

A. Gómez-Gutiérrez, E. Garnacho, J.M. Bayona i J. Albaigés. 2007. *Environmental Pollution* 148, 396-408.

---





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Environmental Pollution 148 (2007) 396–408

ENVIRONMENTAL  
POLLUTION[www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)

## Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants

Anna Gómez-Gutiérrez<sup>a,b</sup>, Eva Garnacho<sup>c</sup>, Josep M. Bayona<sup>a</sup>, Joan Albaigés<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Environmental Chemistry I.I.Q.A.B.-C.S.I.C., Jordi Girona 18–26, E-08034 Barcelona, Spain<sup>b</sup> Doctorate Program of Environmental Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain<sup>c</sup> Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science, CEFAS Lowestoft Laboratory, Palefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, UK

Received 5 September 2006; received in revised form 30 November 2006; accepted 13 December 2006

*Key information for policy decision makers is provided on the levels of certain POPs in Mediterranean sediments.*

### Abstract

A compilation of information about levels of selected persistent organic pollutants, namely polychlorinated biphenyls (PCBs), dichlorodiphenyltrichloroethane and its degradation products (DDTs) and hexachlorobenzene (HCB), in Mediterranean sediments, including data published from 1971 to 2005, has been conducted in order to assess their main drivers and pressures in the environment. The application of mapping tools (GIS) and statistical instruments enabled the assessment of geographical and temporal trends. Chemical contamination mainly originates from land-based sources, and decreases significantly when moving off-shore. Contamination hot spots are generally located along the Northern coastline. The data for open sea sediments enabled the establishment of background levels of contamination for the region. A decreasing temporal trend in concentrations was found, more evident in the case of DDTs probably due to a more efficient regulation of this chemical. Finally, some gaps in reliable data were also identified which were related to the lack of information in the southern and eastern parts of the Mediterranean as well as the variety of analytical methodologies used.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Polychlorinated biphenyls; Dichlorodiphenyltrichloroethane; Hexachlorobenzene; Sediments; Mediterranean Sea; Contamination hot spots; Background levels; Temporal trends; Drivers and pressures

### 1. Introduction

The Mediterranean Sea has been recognised as a marine region of special concern from the environmental point of view due to its particular hydrographical characteristics. It is a semi-enclosed basin with a negative water budget, where evaporation exceeds precipitation plus river runoff, which is compensated by a water inflow from the Atlantic Ocean through the Strait of Gibraltar (Fig. 1). This feature has significant implications for the accumulation of contaminants from point and diffuse land based sources (UNEP/MAP, 2001).

In order to improve the environmental management and sustainable development of the region, the riparian countries adopted, in 1975, the Barcelona Convention for the Protection of the Mediterranean Sea, which included the Mediterranean Action Plan (MAP) and the Mediterranean Marine Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL) as a scientific and technical component. The aim of MED POL is the gathering of information about sources, environmental concentrations and effects of pollutants in the region. However, despite the efforts done during the last 30 years, there is still a scarcity of data for many pollutants and geographical areas, and the information is not always adequately assessed in order to be useful to policy decision makers (EEA, 1999).

Persistent organic pollutants (POPs) are a group of organic chemicals of special concern by their toxicity, persistence,

\* Corresponding author. Fax: +34 93 204 5904.

E-mail address: [albaig@cid.esic.es](mailto:albaig@cid.esic.es) (J. Albaigés).

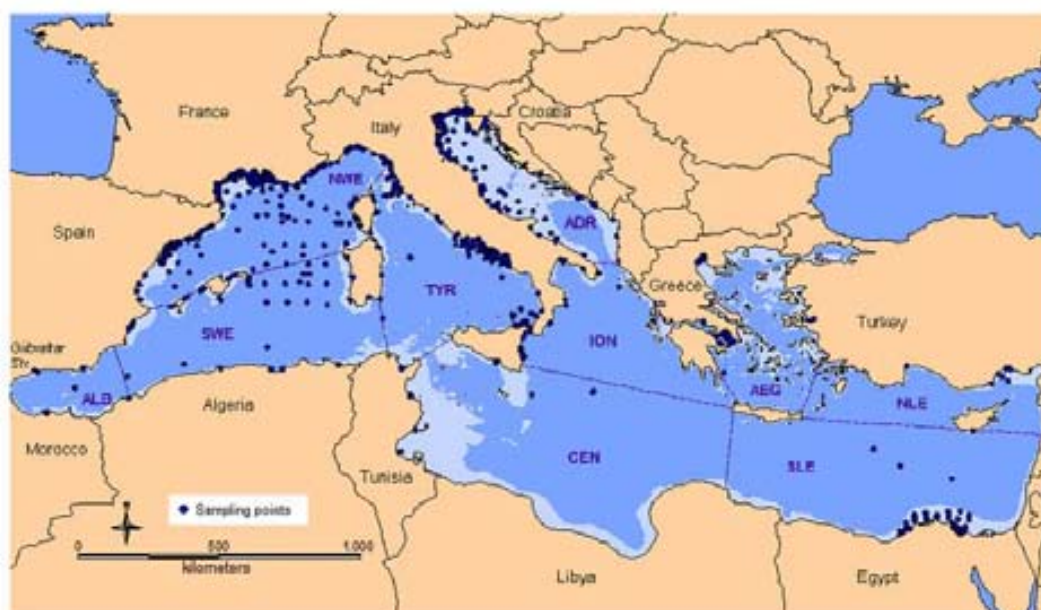


Fig. 1. Location of the samples gathered in this study. The Mediterranean sub-basins are indicated as follows: ADR, Adriatic Sea; CEN, Central Sea; AEG, Aegean Sea; ALB, Alboran Sea; ION, Ionian Sea; NLE, North Levantine Sea; NWE, Northwestern Mediterranean Sea; SLE, South-Levantine Sea; SWE, Southwestern Mediterranean Sea; TYR, Tyrrhenian Sea.

long-range transport and bioaccumulative potential (Ritter et al., 1995). Twelve of these substances, known as the “dirty dozen”, were considered of priority for international action and, in 2001, the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants was adopted to deal with the global pollution by these compounds. In this framework, the international community highlighted the need of reliable information about the worldwide impact of these substances. Recently, UNEP produced a regionally based assessment of sources, environmental levels, transport pathways and effects of some Persistent Toxic Substances in the environment, including the mentioned twelve POPs, considering the Mediterranean as one of the regions for study (UNEP, 2002, 2003). The occurrence and fate of POPs in different biotic and abiotic compartments of the Mediterranean Sea has also recently been reviewed (Albaigés, 2005).

Due to their hydrophobic properties, POPs tend to strongly partition to particulate matter in the marine environment and settle through the water column to the sediments, which act as their final sink (Karickhoff et al., 1979; Baker et al., 1986; Lara and Ernst, 1990; Brannon et al., 1991). Therefore, sediments constitute a suitable matrix for the study and monitoring of these compounds in the marine environment (Larsen and Jensen, 1989; Tolosa et al., 1997).

The general objective of the present work was to assess the pollution of Mediterranean sediments by certain POPs, namely polychlorinated biphenyls (PCBs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its degradation products (DDE and DDD) and hexachlorobenzene (HCB). PCBs have been used worldwide for several industrial applications under the form of

different commercial mixtures (Aroclor, Clophen, Phenoclor, Sovol, etc.). Although the total production of PCBs in the Mediterranean is unknown, the production of France, Italy and Spain has been estimated to be about  $3 \times 10^3$  t for the period 1954–1984 (Tolosa et al., 1997). Environmental and health concerns resulted in legislative regulation which finally prompted the cease of production in most developed countries by the late 1970s, but it continued until the 1980s in some of the Mediterranean basin (De Voogt and Brinkman, 1989), where they are still used nowadays. The pesticide DDT was widely used in crops to control diseases propagation by insects and its global usage was estimated in around  $2.6 \times 10^6$  t for the period 1950–1993 (Voldner and Li, 1995). In the 1970s, the use of DDT was banned in many developed countries, but it was produced until middle 1990s in Europe and is still in use for some purposes in some countries of the Mediterranean region (UNEP, 2002). Finally, HCB was used as a fungicide and it is generated as a by-product in many combustion and industrial processes. The production in Europe was estimated in  $30,000 \text{ t year}^{-1}$  in 1981 (ECETOC, 1988) and in the order of  $1000 \text{ t year}^{-1}$  in the Mediterranean region by mid 1980s (UNEP, 2002).

In the Mediterranean, studies dealing with PCB, DDT and HCB contamination became relevant by the second half of the 1970s, mainly because of the implementation of the MED POL monitoring program, but have continued until present. Despite the production and use of these chemicals is nowadays banned in most countries, their high persistence and toxicity make their study still relevant for the scientific community and environmental policy makers and managers.

This study aims to assess geographical and temporal trends of contamination of PCBs, DDTs and HCB in sediments of the Mediterranean Sea and identify hot spots and gaps of knowledge by generating a comprehensive database and the use of mapping and statistical methodologies.

## 2. Methods

### 2.1. Data compilation

Data gathering was based on information from more than 100 sources published in the open literature as well as in national databases (e.g. France and Italy) during the last 35 years. Each sediment sample was considered as an entry on the database. Details such as place and year of collection, sampling procedure, a brief summary of the analytical methodology, including detection limits, and the concentrations of the target analytes were also included for each entry. When sampling date was exceptionally not available, two years before the publication date were considered as a year of sampling. If a temporal period was only available, the mean of the interval was considered (Cantillo, 1998).

Concentrations of PCBs, DDTs and HCB were recorded in  $\text{ng g}^{-1}$  dry weight. In cases where concentration available was the mean of several replicates, this information was also considered. When sediment concentrations were reported to be under the detection limit, a concentration equal to half of the reported detection limit value was introduced in the database (Polissar et al., 2001).

In the case of PCBs, concentrations have been reported historically as Aroclor equivalents, using the mixture that better compares with the observed profiles in sediments. In general, PCB profiles in sediments resemble that of the Aroclor 1260 formulation (Burns and Villeneuve, 1987) and, therefore, this has been the preferred reference mixture for reporting data, although some of them are also referred to other formulations such as Aroclor 1254, DP-5 and DP-6 (Phenochlor) or mixtures of them. However, the development of high-resolution GC columns enabled the characterisation of most of the individual PCB congeners in the Aroclor formulations and in the environmental matrices (Albaigés, 1993) and, since the 1980s, concentrations have been mainly expressed as individual congeners. Then, in order to harmonise data, seven individual congeners (PCB IUPAC # 28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180) were selected by the *International Council for the Exploration of the Sea* (ICES) due to its abundance in environmental samples (Dainker et al., 1988).

Because most of the collected information referring to PCBs expressed the sediment concentrations as Aroclor equivalents (65%), values given in individual congeners were converted into Aroclor equivalents in order to enlarge the number of comparable data (98% of the total sediments providing PCBs concentration). This conversion was performed by means of the average weight composition of individual PCB congeners in the Aroclor formulations (Safe et al., 1985; Schultz et al., 1989; Larsen et al., 1993; Frame et al., 1996; Frame, 1997). According to this, for example, the seven PCB congeners recommended by the ICES represent, as an average, 29.2% of the Aroclor 1260 mixture. In summary, concentrations were introduced in the database as individual congeners when available, as  $\sum 7$  PCBs (ICES) and as Aroclor equivalents.

The DDT concentrations refer to the sum of  $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDE and  $p,p'$ -DDD, although individual concentrations were also included in the database. Around 15% of the papers included the  $o,p'$ -isomers within the DDT reported values, without any reference to individual species. In this case, data were also compiled since  $o,p'$ -isomers do not represent more than 15% of the total amount in the commercial mixtures (WHO, 1989).

### 2.2. Geographical data analysis

The geographical position of each sample (longitude and latitude) was obtained directly from the publications or derived from the maps in the original references where the sampling sites were shown.

Geographical analysis of the data included the use of GIS-based mapping methods (software MapInfo Professional 7.0), where information on positions was considered according to the World Geodetic System 84 (WGS-84).

Detailed shoreline information for the Mediterranean region was obtained from the World Vector Shoreline (NOAA Coastal Services Center, [http://www.csc.noaa.gov/shoreline/world\\_vec.html](http://www.csc.noaa.gov/shoreline/world_vec.html)). Supporting information on country boundaries, drainage basins and urban areas was obtained from the Digital Chart of the World (DCW, Penn State University Libraries, <http://www.maproom.psu.edu/dcw>) and bathymetric contours from the GEBCO (General Bathymetric Chart of the Oceans) Digital Atlas (BODC, 2003).

Samples located between the coastline and the 200 m bathymetric curve were classified as belonging to the coastal shelf (Menard and Smith, 1966), whereas samples situated outside the 1000 m bathymetric curve were classified as open sea samples. Between 200 and 1000 m depth, sediments were classified as belonging to the continental slope.

### 2.3. Statistical data analysis

Statistical data treatment was carried out with the SPSS 13.0 package (SPSS Inc., Chicago, USA). Concentration ranges, means, medians and lower and upper quartiles (box-and-whisker plots) for each chemical were analysed in order to characterise the populations and identify the extreme values. Median values were generally considered as a better representation of the population position in largely asymmetric distributions as those found in the present survey. Values located in the upper limit at a distance higher than 1.5 times the interquartile range of data (IQR, grouping the 50% of data, between the 75th and the 25th quartile) were considered as outliers (Milton, 1990).

The normality of the datasets for the different populations was evaluated by means of the Kolmogorov–Smirnov test. Since concentration values were not normally distributed, non-parametric statistics was applied. The Mann–Whitney test was used for comparing two data sets and the Kruskal–Wallis test when more than two groups were considered (Sokal and Rohlf, 1995). In these two non-parametric tests, the differences among groups of data were considered statistically significant when the  $p$ -value was lower than 0.05 (probability of 95%). When studying the relationship between two variables, the non-parametric Spearman correlation coefficient was used, setting the level of probability also at 95%. On the other hand, the Pearson correlation coefficient was calculated for assessing linear regressions of log-transformed data, which were checked to be normally distributed.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Assessment of data gathered

Information regarding PCBs, DDTs and HCB concentrations in sediments were obtained from a total of 2035 samples and the gathering and review exercise of more than 100 sources of information. Concentrations of PCBs and DDTs were obtained for 85% and 59% of the samples, respectively, whereas data on HCB were scarcer (only 18%). The total number of collected data for the different chemicals, according to the sampling dates, is given in Table 1. Contamination studies started to be relevant in the region by the second half of the 1970s, mainly because of the implementation of the MED POL monitoring program, and became steadily consolidated in the following decades.

The geographical distribution of the samples according to the ten MEDPOL marine eco-regions (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990) is shown in Fig. 1 and Table 2. As it can be seen, the major number of samples originate from coastal areas, as these are those of major concern, but also those more accessible to monitoring. The Northwestern basin is the most studied area for the target compounds (38% of total sampling points), followed by the Adriatic sub-basin (31%). The Tyrrhenian, the South-Levantine and the Ionic basins

Table 1  
Number of data included in the database

Years	PCBs		DDTs				HCB
	Aroclor eq.	Individual congeners	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	DDTs	
1970–1979	569	–	141	132	168	337	12
1980–1989	379	60	339	254	325	311	100
1990–1999	176	296	231	224	218	230	58
2000–2005	51	522	297	249	265	331	191
<b>Total</b>	<b>1175</b>	<b>878</b>	<b>1008</b>	<b>859</b>	<b>976</b>	<b>1209</b>	<b>361</b>

account for about 20% of the total values, whereas significant data gaps exist in the South and Southeastern basins, with the exception of the Egyptian coast. The large spread between the northern-rim and the southern- and eastern-rim areas reflect the socio-economic patterns of the countries surrounding the Sea, as there is a clear relationship between national GDPs and the application of environmental control and environmental management measures.

The assessment of the data faced a major obstacle in relation to the disparity of ways of expressing PCB concentrations. However, this was resolved by their conversion into Aroclor equivalents, which as indicated in Section 2.1, provided a set of 1728 values, allowing a better assessment of geographical and temporal trends.

Operational variability was another factor to address that complicated data intercomparison. Sediment sampling (the depth of sampled layer) can be a source of data dispersion. Depending on the specific dynamics of the area, sedimentation rates may greatly influence the pollutant concentrations in surface sediments. Zuo et al. (1997) conducted a study in the Northwestern Mediterranean and found sedimentation ranges of 0.1–0.6 cm year<sup>-1</sup> on the continental shelf and lower values in deep sea areas (0.01–0.02 cm year<sup>-1</sup>), whereas in prodelta areas rates were in units of centimetres per year. The analytical results can also be influenced by the sediment lithology (e.g. % sands) or the organic carbon content, and this information is not always available from the information given in the literature. However, the influence of these factors can be reduced by comparing samples from similar geographical areas.

Table 2  
Geographical distribution of values in the database according to the different sub-basins of the Mediterranean Sea

Sub-basin <sup>a</sup>	PCBs		DDTs				HCB
	Aroclor eq.	Individual congeners	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	DDTs	
ADR	331	302	182	127	147	387	107
AEG	38	31	55	52	50	56	12
ALB	8	22	7	7	3	7	–
CEN	35	24	7	7	6	7	–
ION	43	31	62	61	55	63	17
NLE	13	–	13	6	6	13	–
NWE	476	292	447	436	484	471	124
SLE	59	25	56	58	49	84	21
SWE	21	6	11	11	11	11	6
TYR	151	145	168	94	165	110	74
<b>Total</b>	<b>1175</b>	<b>878</b>	<b>1008</b>	<b>859</b>	<b>976</b>	<b>1209</b>	<b>361</b>

<sup>a</sup> Acronyms as in Fig. 1.

Finally, the application of quality control procedures is not always evident, particularly from studies carried out in the 1970s and 1980s. Therefore, only data published in peer reviewed journals and official monitoring databases were considered.

### 3.2. General spatial trends

The frequency histograms of PCBs, DDTs and HCB sediment concentrations, shown in Fig. 2, exhibited populations largely skewed towards the lower ranges with a minor percentage of data at the higher ends. The lower levels of contamination generally corresponded to samples from remote places, like the open sea, whereas higher concentrations were generally representative of coastal samples near to possible sources of pollution (e.g. cities, harbours and sewage outfalls).

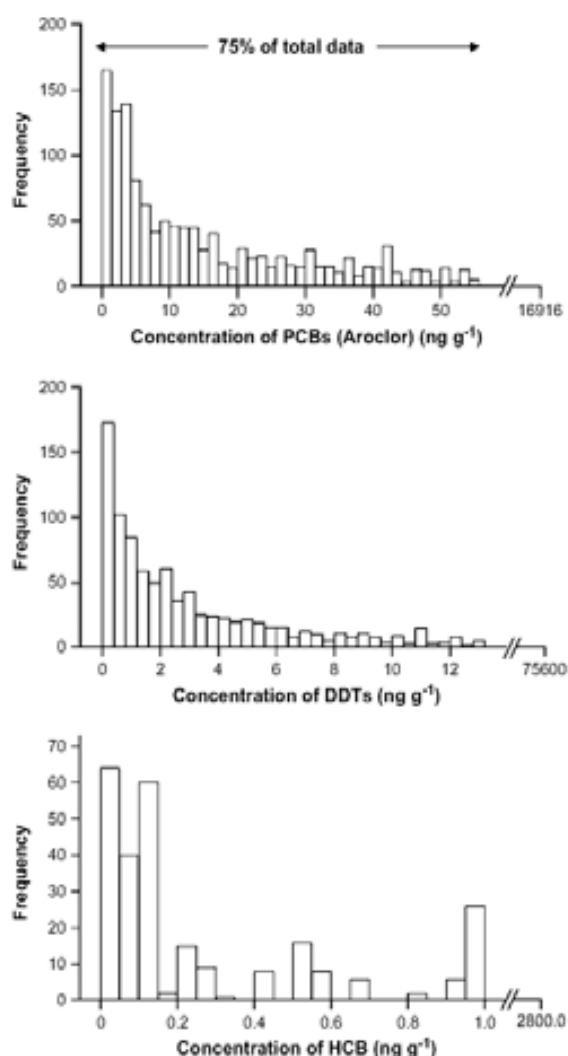


Fig. 2. Frequency histogram for concentrations of PCBs, DDTs and HCB in the Mediterranean sediments.

In fact, the major contaminant loads in the Mediterranean Sea have been recognised to originate from point and diffuse land-based sources (UNEP/MAP, 2001). In this respect, a negative gradient of contamination levels has been observed in moving away from the Mediterranean coastline. A statistically significant decrease of sediment concentrations ( $p < 0.05$ ) was observed from the continental shelf to the continental slope and the deep sea (Fig. 3A), concurrently with a lower range of data variability. The same trend was encountered ( $p < 0.05$ ) when classifying the samples according to the distance from the possible sources of contamination (Fig. 3B). The fact that around 90% of the global sediment burial of organic carbon occurs in the continental margin (Hedges and Keil, 1995) and that POPs tend to strongly associate with organic matter (Schwarzenbach et al., 2003) converts the continental shelf into an important reservoir of these contaminants in the marine environment (Jonsson et al., 2003).

### 3.3. Drivers and pressures of contamination in the Mediterranean sediments

The main identified driving forces in the Mediterranean which may cause a certain impact in the form of coastal and marine pollution, and the subsequent risk of impairment of natural resources, are basically related to urbanisation and tourism, industrial production, intensive agriculture, ports and shipping (EEA, 1999). Pressures over the Mediterranean marine environment may result from direct and/or indirect emissions, encompassing disposal of industrial and domestic wastes, including river effluents and intentional or accidental discharges from shipping activities, atmospheric emissions and other non-point sources (e.g. leaching of cultivated land) by which pollutants reach the sea.

By means of the GIS analysis, sediment samples within a distance of 10 km from the principal Mediterranean coastal cities, defined as those populated with more than 100,000 inhabitants (Demographic Yearbook, 2003), and also within an area of 10 km from the main Mediterranean rivers

(discharging more than  $2 \text{ km}^3$  of water per year) (UNEP/MAP, 2003) were selected. The concentration of target compounds in these areas was studied separately in order to assess the influence of urban and river pressures. Concentration ranges for PCBs, DDTs and HCB in these sediments are shown in Table 3. In this table, contamination levels in samples belonging to harbours and coastal lagoons are also described, as well as levels in the rest of sediments situated in the continental shelf, beyond any direct input of contaminants. Finally, samples lying in the open sea are also separately considered.

The highest concentrations were found in the harbour areas, which also exhibited the higher variability. This may be explained by the special characteristics of these enclosure systems (limited exchange of water and intense urban and industrial activities). Whether these inputs are derived from shipping activities, direct discharges or other sources (e.g. continental runoff) is difficult to assess, however, the level of contamination of these zones must also consider sediment dredging and disposal operations.

Concentrations found in the areas of influence of cities and rivers are significantly higher than levels found in the rest of the continental shelf (Mann–Whitney test,  $p < 0.05$ ), although HCB exhibited a relatively lower presence in the urban areas. This supports the hypothesis that the activities in these areas are important sources of the target compounds, leading to increased contamination in the Mediterranean Sea.

PCB concentrations do not differ significantly between coastal urban and riverine areas. Industrial activities developed in the cities could produce PCB contamination of the marine environment but the rivers drainage can also be an important source of these contaminants in the Mediterranean because of the industrial activities taking place in their respective watersheds (Meybeck and Ragu, 1997). On the other hand, contamination by DDTs in the river prodeltas is significantly higher ( $p < 0.05$ ) in comparison with the urban influenced areas (Table 3). In fact, the PCBs/DDTs ratios of all the continental shelf samples show the lowest values in the river

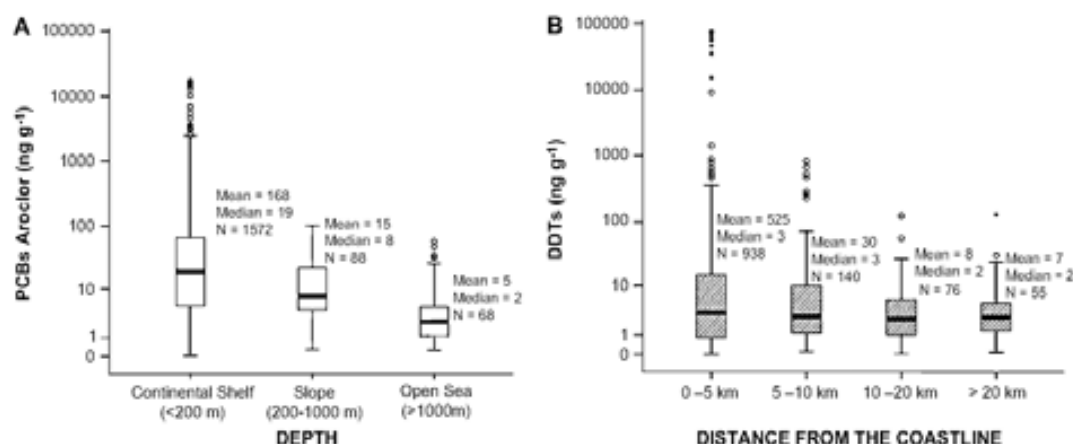


Fig. 3. Ranges, mean and median concentrations (box-and-whisker plots) of (A) PCBs (Aroclor eq.) according to the depth of sampling sites, and (B) DDTs according to the distance from the coastline.

Table 3  
Contamination levels ( $\text{ng g}^{-1}$  dry weight) of PCBs, DDTs and HCB in Mediterranean sediments, according to their location in the basin

PCBs		n	Mean	Median	Range
PCB-52	Harbours	1	1.4	1.4	–
	Coastal lagoons	72	6.2	0.2	0.05–351.5
	Urban influenced (<10 km)	44	1.1	0.4	0.01–15.0
	River influenced (<10 km)	17	2.7	1.5	0.05–10.0
	Others (continental shelf)	242	0.5	0.2	0.01–21.0
PCB-153	Open sea (depth >1000 m)	<b>8</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.02–0.2</b>
	Harbours	14	28.1	23.5	0.3–91.2
	Coastal lagoons	72	4.1	0.9	0.1–47.8
	Urban influenced (<10 km)	77	4.9	1.2	0.01–96.2
	River influenced (<10 km)	19	7.4	1.7	0.1–38.9
PCB-180	Others (continental shelf)	303	1.1	0.4	0.01–14.5
	Open sea (depth >1000 m)	<b>8</b>	<b>0.4</b>	<b>0.3</b>	<b>0.2–1.0</b>
	Harbours	14	20.7	17.2	0.3–52.9
	Coastal lagoons	72	2.4	0.4	0.05–31.0
	Urban influenced (<10 km)	31	8.5	3.9	0.06–87.8
7 ICES	River influenced (<10 km)	15	7.8	4.0	0.1–34.4
	Others (continental shelf)	77	0.9	0.5	0.01–11.7
	Open sea (depth >1000 m)	<b>8</b>	<b>0.4</b>	<b>0.4</b>	<b>0.2–0.9</b>
	Harbours	22	566	151	2–3938
	Coastal lagoons	72	42	4	0.5–1795
Aroclor equivalents	Urban influenced (<10 km)	41	52	16	0.2–650
	River influenced (<10 km)	18	36	13	0.3–176
	Others (continental shelf)	88	6	3	0.03–74
	Open sea (depth >1000 m)	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1–5</b>
	Harbours	111	824	191	1–16916
DDTs	Coastal lagoons	225	155	39	0.9–5600
	Urban influenced (<10 km)	364	271	30	0.4–15815
	River influenced (<10 km)	139	82	28	0.5–1500
	Others (continental shelf)	749	37	9	0.05–1200
	Open sea (depth >1000 m)	<b>68</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>0.3–48</b>
p,p'-DDT	Harbours	38	942.6	26.5	0.03–21500
	Coastal lagoons	59	4.6	0.6	0.05–79.0
	Urban influenced (<10 km)	276	17.9	2.0	0.001–1585
	River influenced (<10 km)	45	33.7	6.3	0.05–513
	Others (continental shelf)	462	2.3	0.4	0.001–360
Sum DDTs	Open sea (depth >1000 m)	<b>23</b>	<b>0.8</b>	<b>0.6</b>	<b>0.02–2.9</b>
	Harbours	60	7922	37	0.3–75600
	Coastal lagoons	67	41	6	0.1–640
	Urban influenced (<10 km)	287	31	5	0.003–1406
	River influenced (<10 km)	121	60	11	0.01–826
HCB	Others (continental shelf)	582	6	2	0.003–366
	Open sea (depth >1000 m)	<b>29</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0.08–5</b>
	Harbours	11	1645	1900	0.1–2800
	Coastal lagoons	14	241.9	2.7	0.3–2400
	Urban influenced (<10 km)	75	5.4	0.2	0.01–60.0
HCB	River influenced (<10 km)	24	10.5	4.5	0.05–39.4
	Others (continental shelf)	202	0.6	0.1	0.01–24.5
	Open sea (depth >1000 m)	<b>13</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>0.04–0.8</b>

Background levels of contamination are indicated in bold.

mouth areas. This may reflect the significance of the agricultural activities carried out in the river basins, although continental runoff has also been suggested as the main source of DDTs in the Mediterranean coastal area (Tolosa et al., 1995; Dachs et al., 1997).

Data available for HCB was in general scarce and in the case of river influenced areas, the majority of the reported

concentrations (20 out of 24) correspond to sediments sampled before the 1990s in the Ebro, Nile and Rhone mouths. The fact that HCB was produced in the Mediterranean region until mid 80's and that its main use before the 90's was in agriculture (Pacyna et al., 2003), could explain the high levels found in zones influenced by river discharges. However, a possible industrial origin could also explain the high level of contamination found in the Rhone depositional area (Tolosa et al., 1995).

When trying to identify the relative importance of these drivers and pressures, it can be seen as the Ebro, Rhone, Nile and Po rivers place an important role for the accumulation of POPs in their prodelta areas. Maximum values for PCBs and DDTs were found in the Nile river mouth, ranging from 53 to 1500  $\text{ng g}^{-1}$  for PCBs (Aroclor) and from 29 to 826  $\text{ng g}^{-1}$  for DDTs (El-Dib and Badawy, 1985; Abd-Allah et al., 1992). In the case of the Rhone prodelta, sediments analysed showed values ranging from 1 to 472  $\text{ng g}^{-1}$  and from 2 to 643  $\text{ng g}^{-1}$  for PCBs (Aroclor) and DDTs, respectively (Marchand et al., 1975; Cousteau, 1979; Arnoux et al., 1981b; RNO, 1987, 1998; Tolosa et al., 1995). Values encountered in the Ebro prodelta were lower by approximately one order of magnitude (PCBs: 6–200  $\text{ng g}^{-1}$  Aroclor eq.; DDTs: 1–73  $\text{ng g}^{-1}$ ) (Cousteau, 1979; Broto et al., 1985; Tolosa et al., 1995), consistent with the differences recognised in their respective river outflows (Gómez-Gutiérrez et al., 2006). In the case of the Po, concentrations for PCBs (Aroclor) were reported in the range of 13–129  $\text{ng g}^{-1}$ , although DDT concentrations were much lower (0.01–4.3  $\text{ng g}^{-1}$ ) (Baldí et al., 1991; Galassi et al., 1993). Concentrations reported in the rest of the river deltas are generally low, although the scarcity of data for these zones makes drawing any definitive conclusion difficult. Concentrations of HCB reach 12  $\text{ng g}^{-1}$  in the area of influence of the Nile (El-Dib and Badawy, 1985), but the highest values have been found in the Ebro mouth (19  $\text{ng g}^{-1}$ ) and, particularly in the Rhone prodelta (39  $\text{ng g}^{-1}$ ) (Tolosa et al., 1995).

As far as the cities and their offshore areas are concerned, those leading to higher sediment contamination by the target compounds in their surroundings are mostly concentrated along the Northern Mediterranean shoreline, as summarised in Table 4. The highest levels of PCBs were found in the area near Marseille (France) (up to 15815  $\text{ng g}^{-1}$  in Aroclor eq.), where also high concentrations of DDTs were found (Arnoux et al., 1981b; RNO, 1987, 1998; Wafu et al., 2006). The sewage outfall from the urban area of Marseille represents the main input, where several impacts on the living organisms and marine ecosystem have been identified (Arfi and Patrili, 1987; Burgeot et al., 1996; Narbonne et al., 1999). Another important contribution derives from Barcelona where the highest concentration found corresponds to the samples collected in the vicinities of the urban sewage outfall and a primarily treated wastewater disposal site (Bayona et al., 1991).

In the Tyrrhenian Sea, elevated concentrations of DDTs and PCBs were found in the vicinity of Naples (Italy) and in the inner bay of Pozzuoli (Baldí et al., 1983; Damiani et al., 1987; SIDIMAR, 2005), although HCB concentrations were in the low range (0.2–1.3  $\text{ng g}^{-1}$ ) (Table 4). On the other

Table 4  
Ranges of PCBs, DDTs and HCB concentrations in sediments within an area of 10 km from the principal Mediterranean urban centres (>100,000 inhabitants)

Urban areas (<10 km)	Sub-basin	PCBs (Aroclor, ng g <sup>-1</sup> )	DDTs (ng g <sup>-1</sup> )	HCB (ng g <sup>-1</sup> )	References
Venice (Italy)	ADR	6–5600	1–43	2–2400	Cousteau, 1979; Donazzolo et al., 1983; Fossato, 1983; Pavoni et al., 1987, 1990, 1998; Raccanelli et al., 1989; Galassi et al., 1993; Fattore et al., 1997; Bonamin et al., 1999; Marcomini et al., 1999; Frignani et al., 2001, 2005; Moret et al., 1999, 2001
Naples (Italy)	TYR	2–3200	1–312	0.2–1.3	Cousteau, 1979; Baldi et al., 1983, 1991; SIDIMAR, 2005
Marseille (France)	NWE	14–15815	2–225	0.2	Arnoux et al., 1981b; RNO, 1987, 1998; Wafo et al., 2006
Barcelona (Spain)	NWE	6–2224	1–195	3–40	Cousteau, 1979; Broto et al., 1985; Sánchez-Pardo and Rovira, 1985a,b; Bayona et al., 1991; Tolosa et al., 1995
Piraeus (Greece)	ION	1–775	0.3–1406	0.1–5.2	Dexter and Pavlou, 1973; Cousteau, 1979; Hatzianestis and Botsou, 2005
Thessalonica (Greece)	ION	1–299	0.3–33	0.1–1.3	Larsen and Fytianos, 1989; Hatzianestis et al., 2001; Citsiki et al., 2003
Alexandria (Egypt)	SLE	0.1–96	0.7–299	5–60	Cousteau, 1979; Abd-Allah, 1992; Abd-Allah et al., 1992; Abd-Allah and Abbas, 1994; Barakat et al., 2002
Oran (Algeria)	SWE	323	–	–	Cousteau, 1979
Alger (Algeria)	SWE	–	40	–	Cousteau, 1979

hand, in the Ionian Sea, high concentrations of the target compounds were found in the Saronikos Gulf, close to Piraeus (Greece), and in the Thermaikos Gulf, near to Thessalonica (Greece). The highest values available for the area of Piraeus correspond to the 1970s (Dexter and Pavlou, 1973; Cousteau, 1979); probably reflecting the state of contamination when these products were still in production and usage in the region. However, a recent study showed also high concentrations for both PCBs and DDTs (Hatzianestis and Botsou, 2005). Furthermore, based on the DDT/DDE ratio, authors indicate that recent disposal of DDT is probably occurring in the area. In addition to this, concentrations recently reported in the commercial harbour of Piraeus (Keratsini) also showed elevated levels (up to 76 ng g<sup>-1</sup> of DDTs and 927 ng g<sup>-1</sup> of Aroclor) (Galanopoulou et al., 2005).

In the Adriatic Sea, the contamination in the Venice Lagoon (Italy) mainly originates from the activities of the industrial district of Porto Marghera and from the freshwater streams flowing into the lagoon, particularly domestic sewage from the city of Venice (Pavoni et al., 1998). DDT inputs in the lagoon have occurred in the past and are mainly attributed to industrial activities developed in the area (Pavoni et al., 1987). Although high levels of contamination are reported inside the lagoon (3–5600 ng g<sup>-1</sup> for PCBs in Aroclor eq and 0.3–2400 ng g<sup>-1</sup> for HCB), these generally decrease along the continental shelf (Cousteau, 1979; Donazzolo et al., 1982; Galassi et al., 1993; SIDIMAR, 2005).

In the Southeastern part of the Mediterranean basin, sediments off the city of Alexandria showed high levels of pollution (Table 4). The coast of Alexandria and especially the semi-enclosed bays (Abu-Quir and El-Max bays) are subject to the discharge of untreated agricultural and industrial wastes from major urban centres as well as to the diffuse agricultural runoff. In fact, two main disposal outfalls discharge industrial, agricultural and domestic wastes directly into the Mediterranean Sea through these two bays (Abd-Allah and Abbas, 1994). Based on recent data analysis, PCBs, DDTs and HCB are compounds of concern in the area (Barakat, 2004). In

the Southwestern sub-basin, high concentrations were found in 1977 close to the cities of Oran and Alger. However, the lack of more recent data does not allow drawing any conclusion on the recent state of contamination by POPs in this area.

From the above it is concluded that point sources of pollution, such as river and sewage disposal outfalls, as well as diffuse sources like agricultural, industrial and urban runoff could give rise to the accumulation of POPs in the areas of influence of the presumed sources. In spite of this, it should be noted that beyond these areas concentrations normally drop rapidly (Fig. 3). However, marine currents may transport the contaminants a great distance, where slower degradation processes can lead to increased persistence in the environment (UNEP, 2002). In any case, the general oceanographic characteristics of the Mediterranean render it particularly vulnerable to these anthropogenic inputs. The sea is relatively shallow and semi-enclosed with only limited natural water exchanges, inducing the accumulation rather than the removal of persistent contaminants. The lack of tides, coupled with weak coastal currents reduces the dispersion of compounds entering in the coastal waters. In addition to this, the construction of dams on the major rivers has reduced seasonal high flows, which acted to clean contaminants deposited on the continental shelf (Fowler, 1986). Consequently, all these phenomena greatly enhance the persistence of POPs in the coastal areas and turn the Mediterranean into a potentially threatened ecosystem.

### 3.4. Hot spots

A detailed statistical data analysis, taking into account the values identified as outliers for each chemical population (Section 2.3), showed a good representation of areas especially contaminated by PCBs, DDTs and HCB, and thus were considered as hot spots for these contaminants. The areas are shown in Fig. 4 and mainly correspond to zones previously identified as Mediterranean urban and/or industrial hot spots in the frame of the UNEP Strategic Action Programme





Fig. 4. Identified hot spots for the concentrations of PCBs, DDTs and HCB in the Mediterranean surficial sediments.

(UNEP/WHO, 1999, 2003). Obviously, the number of hot spots identified depends on the availability of data, which does not imply that others may not exist.

The impact of large cities is demonstrated by the high concentrations of pollutants found in their offshore sediments (e.g. Barcelona, Marseille, Geneva, Naples, Athens, Alexandria, Alger and Oran) (Table 4). Other hot spot areas identified by UNEP and also in this study are for example the surroundings of Toulon in France, Thessalonica in Greece and Port Said in Egypt. Elevated concentrations found in sediments at the mouth of the main Mediterranean rivers (e.g. Ebro, Nile, Po and Rhone) highlight the necessity of also considering these zones as contamination hot spots for the target contaminants.

Samples from coastal lagoons also contained elevated concentrations of these compounds, above all, in the area of the Venice Lagoon in Italy (Fattore et al., 1997; Pavoni et al., 1998; Bonamin et al., 1999; Marcomini et al., 1999; Moret et al., 1999; Frignani et al., 2001) and Manzala Lake in Egypt (Badawy and Wahaab, 1997; Yamashita et al., 1997, 2000). Other coastal lagoons showing high levels of POPs were identified along the French shoreline (Canet, Berre, Thau and Vaccares lagoons) (Arnoux et al., 1981a; RNO, 1998) and in Italy (Piallassa Baiona) (Matteucci et al., 2001).

### 3.5. Levels of contamination in the different Mediterranean sub-basins

A comparison of the levels of PCBs and DDTs found in the continental shelves of the different Mediterranean sub-basins is shown in Fig. 5. In order to avoid the effect of local sampling points and concentrations belonging to specific hot spots areas, sediments collected in harbours, lagoons and areas

under the influence of rivers and cities (Section 3.2) were excluded. In the comparison, only areas in the continental shelf not directly or explicitly impacted by sources of contamination were considered. Although the number of samples cannot be representative in some areas and the lithology of the continental shelf may influence the accumulation of these pollutants, it is interesting to note that the Northwestern, the Adriatic and the Tyrrhenian sub-basins are those exhibiting the highest levels of PCBs. This trend was also observed in a previous assessment conducted by UNEP (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990) and noted when considering other environmental matrices (Fowler, 1986), and is consistent with the higher industrial development of the riparian countries. On the other hand, when analysing the levels of DDTs in the different sub-basins, the differences were not observed, and it was the Central and North and South Levantine sub-basins which exhibited a relatively higher increase, probably related to the agricultural activities taking place in these areas as well as a later ban or lower restriction in the use of this product.

### 3.6. Background levels of contamination

The establishment of background concentrations for the target compounds in Mediterranean sediments is necessary in order to have reference values for comparison with experimental data.

When dealing with synthetic compounds the theoretical background concentration should correspond to the zero value. However, POPs are ubiquitous in the environment and can be found worldwide, even in remote or pristine places (AMAP, 1998). Therefore, a method for estimating real background concentrations is necessary. Two main approaches have been used at this respect (OSPAR/ICES, 2004); the first is based

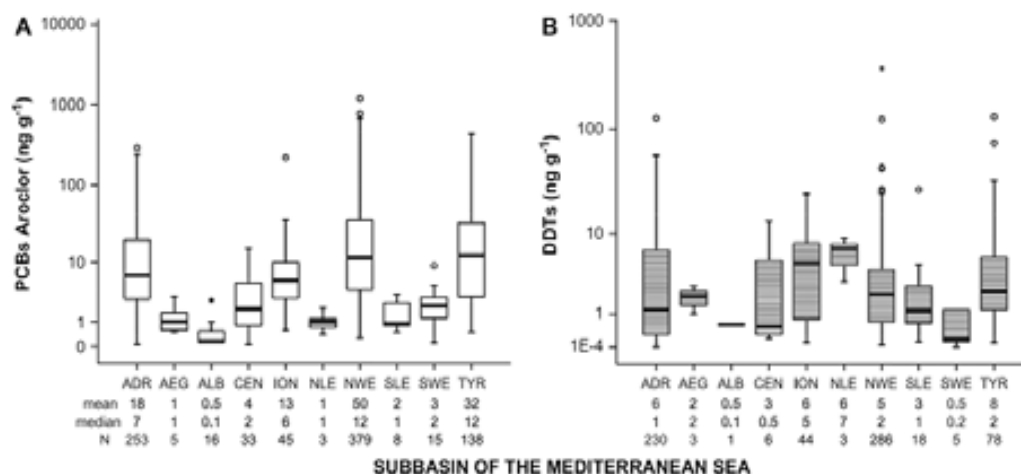


Fig. 5. Ranges, mean and median concentrations (box-and-whisker plots) of (A) PCBs (Aroclor eq.), and (B) DDTs in sediments from the Mediterranean sub-basins.

on the analysis of core samples, with a view of determining concentrations preserved in a historical record, before the use of the target chemicals. The second involves the estimation of concentrations in current surface sediments in areas relatively remote from contamination. From this point of view, the study of contaminant concentrations found in the open sea, far away from the coastal sources, could be a reliable estimation of background levels of contaminants in Mediterranean sediments. In this respect, the concentrations corresponding to open sea samples shown in Table 3 (in bold) could be a first estimate of these background levels. As mentioned previously, special attention has been given to the median value because it constitutes a better representation of the left-skewed populations studied. Consequently, the background values can be tentatively established in the interval of  $1\text{--}5\text{ ng g}^{-1}$  (median  $2\text{ ng g}^{-1}$ ) for PCBs as 7 ICES,  $0.08\text{--}5\text{ ng g}^{-1}$  (median  $1\text{ ng g}^{-1}$ ) for DDTs, and from  $0.04\text{ to }0.8\text{ ng g}^{-1}$  (median  $0.2\text{ ng g}^{-1}$ ) for HCB. These levels are consistent with data from core samples. Tolosa et al. (1995) reported values ranging from  $1.2\text{ to }2.9\text{ ng g}^{-1}$  for PCBs ICES, from  $0.8\text{ to }4.9\text{ ng g}^{-1}$  for DDTs, and from  $0.1\text{ to }0.8\text{ ng g}^{-1}$  for HCB, in the Northwestern Mediterranean for the pre-usage period of 1920–1940.

### 3.7. Temporal trends

A few temporal trends have been assessed in the Mediterranean using dated sediment cores collected in different areas. Tolosa et al. (1995) studied two cores from the Rhône and Ebro areas and found that DDTs exhibited a maximum in the period corresponding to 1975–1990 in the Ebro prodelta, whereas in the Rhône, the maximum occurred from 1960 to 1975, possibly due to an earlier banning of DDT in France (1976) than in Spain (1986). On the other hand, PCB concentrations remained constant since the 1960s in the Rhône area while in the Ebro they still increased during the period 1975–1990, probably reflecting different effectiveness in the

regulation of PCB usage. Similar studies carried out near Thessalonica (Greece) (Hatzianestis et al., 2000) and in the Manzala Lake (Egypt) (Yamashita et al., 1997) showed maxima of DDT concentrations in the 1970s and 1980s, respectively.

The use of surface sediments for assessing possible temporal trends is more troublesome, because data variability can be influenced by other factors, namely those associated with sampling and the representativeness of the layer collected, depending on the sedimentation rate in each area, as discussed in Section 3.1. However, Picer and Picer (1991) were able to show different temporal trends for PCBs and DDTs in surficial sediments collected in the Adriatic from 1976 to 1990.

Plots for sediment concentrations of PCBs (Aroclor), DDTs and HCB versus time for the constructed database are shown in Fig. 6. Samples largely exceeding mean values, like those collected in harbour areas and coastal lagoons were excluded from this analysis. Despite the sources of variation mentioned previously, it was found that concentrations for the three families of compounds were statistically correlated with time ( $p < 0.05$ ). PCBs, DDT and HCB have been largely used in the region, but their production and usage is nowadays banned or strictly restrained for some specific purposes (i.e. DDT). Consequently, their major source inputs to the marine environment have been reduced since the 80's, being at present mainly limited to the existence of stockpiles or to the possible mobilisation from environmental matrices where the compounds can be stored (UNEP/MAP, 2001). Since their half-lives in soils or sediments have been estimated to be in the range of 6–30 years (Ritter et al., 1995), the time span considered here should be sufficient to observe decreasing trends of concentrations. A general concentration decrease of PCBs is shown in Fig. 6 ( $r = -0.19$  in a linear regression considering log-transformed data,  $p < 0.001$ ), and is even more evident in the case of the  $p,p'$ -DDT ( $r = -0.30$ ,  $p < 0.001$ , data log-transformed). Picer and Picer (1991) found a similar pattern,

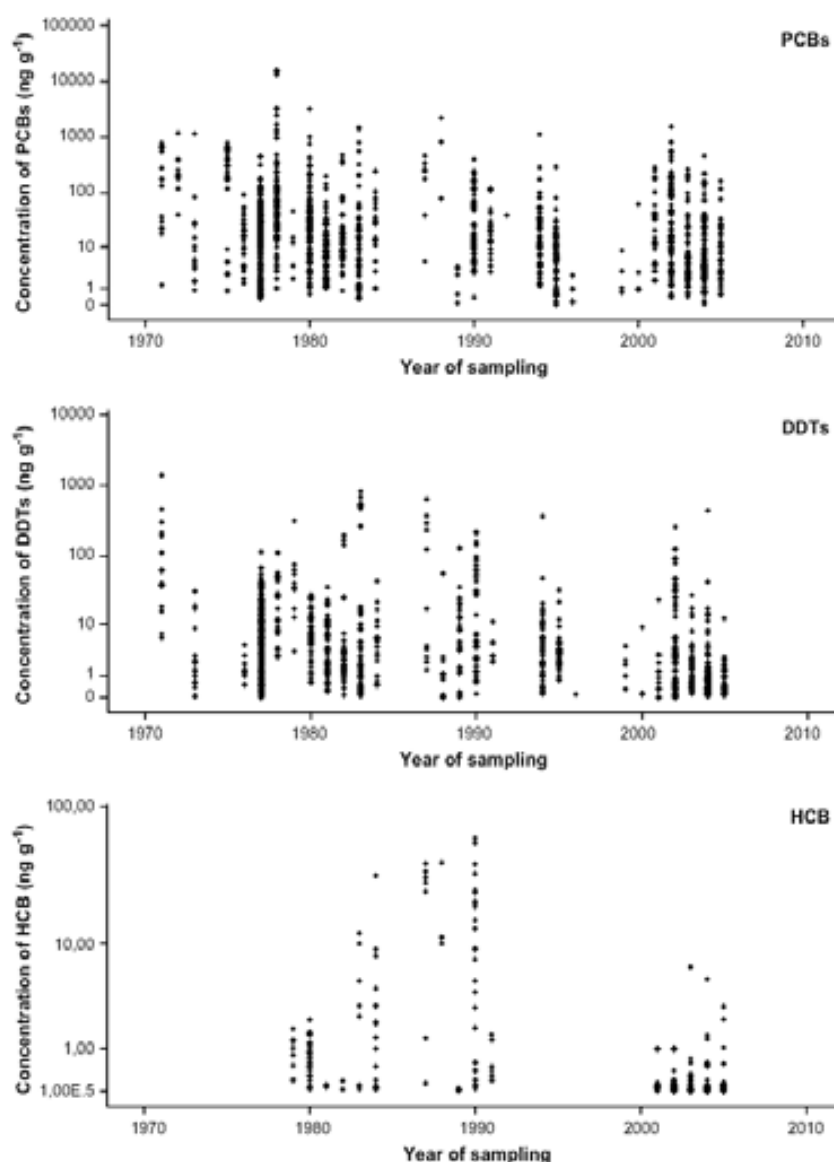


Fig. 6. Concentrations of PCBs (Aroclor eq.), DDTs and HCB in Mediterranean sediments with respect to the year of sampling.

with a decreasing trend for DDTs in superficial sediments of the Adriatic between 1976 and 1990, but not for the PCBs. This may reflect that the regulation of the use of these chemicals and, consequently, of the contaminant inputs to the sea was more efficient for DDT than PCBs.

HCB did not show a clear trend in this study, although data available for the last period (2000 to present) was in the low range of concentrations. The lack of data in the period of 1970–1980 (Table 1), when its agrochemical application was more important, has greatly limited this analysis. Furthermore, the fact that HCB is also generated inadvertently as a by-product and/or impurity in several chemical processes or incomplete combustion (Jacoff et al., 1986) could also modify any possible temporal trend.

In contrast with this situation, if only the sediments from the open sea (depth > 1000 m) are considered, concentrations did not show any decreasing trend ( $p > 0.05$ ). In fact, the open sea shows a much slower rate of response to these contaminants after the establishment of restrictions (Loganathan and Kannan, 1994). The reduction of removal processes in the deep-sea environment implies that open sea sediments act as an important sink for these pollutants, contributing to their persistence in the Mediterranean environment (UNEP, 2002).

#### 4. Conclusions

The assessment of contamination in the Mediterranean Sea by PCBs, DDTs and HCB using sediment concentrations as

environmental indicators has demonstrated both noticeable trends and gaps of knowledge. A substantial amount of information exists but this is mainly the result of research studies rather than the existence of monitoring networks. As a consequence, available data mainly deal with discontinued local studies or hot spot situations. Moreover, significant geographical data gaps exist, particularly in the South and Southeastern basins. These limitations, together with the lack of standardised methodologies, make it difficult to use and compare data in a regional context, and assess as well as conclude on general contamination patterns and temporal trends.

However, in spite of this, the analysis conducted with the available data seems to indicate that chemical contamination by POPs in the Mediterranean is more a local problem, associated with urban/industrial and riverine discharges, as well as coastal enclosures (harbours and lagoons) than a widespread issue across the Mediterranean region. In this respect, a number of areas of concern, particularly along the Northern coast, have been identified.

Furthermore, the analysis of the temporal variation of concentrations confirmed a general decline in POPs concentrations over time. A decreasing trend is more evident for DDTs than for PCBs, indicating a steady input of the latter in the Mediterranean Sea and the need for an improved management of their potential sources.

From the above analysis, it must be stressed that there is a need to establish monitoring programs in many countries to fill the geographical data gaps, and ensure the continuation of existing temporal trend data. These programs must be able to generate comparable and accurate data, as occurs in other regions such as NE Atlantic (OSPAR, 2000), taking into account the intrinsic variability of the environmental matrix considered. For example, the adoption of normalisation procedures which could account for the differences in sediment characteristics (organic carbon content and particle size) (Kersten and Smedes, 2002) as well as the implementation of quality assurance/quality control procedures are considered essential.

The Barcelona Convention can constitute the ideal framework for regional collaboration in these monitoring activities, and the MEDPOL programme should continue to play a key role in capacity building and developing quality criteria standards throughout the region.

### Acknowledgements

The European Commission (Research Directorate General - Environment Program) supported this study through the ELME project "European Lifestyles and Marine Ecosystems" (Contr. No. GOCE-CT-2003-505576). One of us (A.G.) wishes to acknowledge the Government of Catalonia for awarding her a PhD fellowship.

### References

Abd-Allah, A.M., 1992. Determination of DDTs and PCBs residues in Abu-Quir and El-Max bayes, Alexandria Egypt. *Toxicological and Environmental Chemistry* 36, 89–97.

- Abd-Allah, A.M., Abbas, M., 1994. Residue level of organochlorine pollutants in the Alexandria region Egypt. *Toxicological and Environmental Chemistry* 41, 239–247.
- Abd-Allah, A.M., Abbas, M., El-Gendy, K., Ali, H., Tantawy, G., El-Sebae, A.H., 1992. Residue level of organochlorine pesticides in sediments from northern off Nile delta Mediterranean Sea coast. *Toxicological and Environmental Chemistry* 37, 43–47.
- Albaigés, J. (Ed.), 1993. *Environmental Analytical Chemistry of PCBs*. Gordon and Breach Science Publishers, Singapore.
- Albaigés, J., 2005. Persistent Organic Pollutants in the Mediterranean Sea. In: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea*, vol. 5. Springer, Heidelberg, Germany, pp. 89–149, part K.
- AMAP, 1998. *AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo.
- Arfi, R., Patrìti, G., 1987. Impact of an urban pollution on the zooplankton part of a Neritic system (Marseille-Cortiou). *Hydrobiologia* 144, 11–23.
- Arnoux, A., Monod, J.L., Bouchard, P., Airaud, C.B., 1981a. Évolution et bilan de la pollution des sédiments de l'Étang de Berre. *Ves Journées d'Études Pollutions, C.I.E.S.M., Cagliari*, pp. 433–446.
- Arnoux, A., Monod, J.L., Tatossian, J., Blanc, A., Oppetit, F., 1981b. La pollution chimique des fons du Golfe du Fos. *Ves Journées d'Études Pollutions, C.I.E.S.M., Cagliari*, pp. 447–458.
- Badawy, M.I., Wahab, R.A., 1997. Environmental impact of some chemical pollutants on Lake Manzala. *International Journal of Environmental Health Research* 7, 161–170.
- Baker, J.E., Capel, P.D., Eisenreich, S.J., 1986. Influence of colloids in sediment/water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environmental Science and Technology* 20, 1136–1143.
- Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S., Fossi, C., 1983. Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the bay of Naples and adjacent marine areas. *Marine Pollution Bulletin* 14, 108–111.
- Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S., Fossi, C., 1991. Evaluation of trace-pollutant loads in the Sacca di Goro in 1988. Organochlorine insecticide and herbicide residues in waters and sediments of the Sacca di Goro. *Inquinamento* 9, 74–81.
- Barakat, A.O., 2004. Assessment of persisting toxic substances in the environment of Egypt. *Environmental International* 30, 309–322.
- Barakat, A.O., Kim, M., Qian, Y.R., Wade, T.L., 2002. Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt. *Marine Pollution Bulletin* 44, 1426–1434.
- Bayona, J.M., Fernández, P., Porte, C., Tolosa, I., Walls, M., Albaigés, J., 1991. Partitioning of urban wastewater organic microcontaminants among coastal compartments. *Chemosphere* 23, 313–326.
- BODC, 2003. *GEBCO (General Bathymetric Chart of the Oceans) Digital Atlas*. British Oceanographic Data Centre, Natural Environment Research Council.
- Bonamin, V., Di Domenico, A., Fanelli, R., Ferri, F., Baldassarri, L.T., Ziemacki, G., 1999. Priority microcontaminants in sediment samples from the Venice lagoon: examples of vertical and horizontal distribution and intra-site variability. *Organohalogen Compounds* 43, 303–307.
- Brannon, J.M., Myers, T.E., Gunnison, D., Price, C.B., 1991. Nonconstant polychlorinated biphenyl partitioning in New Bedford harbor sediment during sequential batch leaching. *Environmental Science and Technology* 25, 1082–1087.
- Broto, F., Gassiot, M., Tomas, X., Ros, J., 1985. PCBs and DDTs in marine sediments from the north-eastern coastal area of Spain. *Viles Journées d'Études Pollutions, C.I.E.S.M., Lucerne*, pp. 461–466.
- Burgeot, T., Bocquene, G., Porte, C., Dineet, J., Santella, R.M., 1996. Bioindicators of pollutant exposure in the northwestern Mediterranean sea. *Marine Ecology-Progress Series* 131, 125–141.
- Burns, K.A., Villeneuve, J.P., 1987. Chlorinated hydrocarbons in the open Mediterranean ecosystem and implications for mass balance calculations. *Marine Pollution Bulletin* 20, 337–359.
- Cantillo, A.Y., 1998. Comparison of results of Mussel Watch Programmes of the United States and France with worldwide mussel watch studies. *Marine Pollution Bulletin* 36, 712–717.
- Catsiki, V.A., Hatzianestis, I., Rigas, F., 2003. Distribution of metals and organic contaminants in mussels from Thermaikos Gulf. *Global NEST: the International Journal* 5, 119–126.

- Cousteau, J.-Y., 1979. Rapport préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M.-Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un "bulletin de santé" de la Méditerranée. IVes Journées Études Pollutions, C.I.E.S.M., Antalya, pp. 21–31.
- Dachs, J., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1997. Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in the Western Mediterranean seawater. *Marine Chemistry* 57, 313–324.
- Damiani, V., Baudo, R., De Rosa, S., De Simone, R., Ferretti, O., Izzo, G., Serena, F., 1987. A case study: Bay of Pozzuoli (Gulf of Naples, Italy). *Hydrobiologia* 149, 201–211.
- Demographic Yearbook, 2003. Available from: <<http://unstats.un.org/unsd/demographic/products/dyb/dyb2003.htm>>.
- De Voogt, P., Brinkman, U., 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Kimbrough, R.D., Jensen, A.A. (Eds.), *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Topics in environmental Health, 4. Elsevier, Amsterdam, pp. 3–69.
- Dexter, R.N., Pavlou, S.P., 1973. Chlorinated hydrocarbons in sediments from southern Greece. *Marine Pollution Bulletin* 4, 188–190.
- Donazzolo, R., Orío, A.A., Pavón, B., 1982. Radiometric dating and pollutants profiles in a sediment core from the Lagoon of Venice. *Oceanologica Acta SP*, 101–106.
- Donazzolo, R., Menegazzo Vitturi, L., Orío, A.A., Pavón, B., 1983. DDT and PCBs in sediments of the Venice Gulf. *Environmental Technology Letters* 4, 451–462.
- Duinker, J.C., Schultz, D.E., Petrick, G., 1988. Selection of chlorinated biphenyl congeners for analysis in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin* 19, 19–25.
- ECETOC, 1988. Concentration of Industrial Organic Chemicals measured in the Environment: the Influence of Physico-Chemicals Properties, Tonnage and Use Pattern (Technical Report No. 29). European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels.
- EEA, 1999. State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. European Environment Agency, Copenhagen.
- El-Dib, M.A., Badawy, M.I., 1985. Organochlorine insecticides and PCBs in water, sediment, and fish from the Mediterranean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 216–227.
- Fattore, E., Benfenati, E., Mariani, G., Cools, E., Vezzoli, G., Fanelli, R., 1997. Analysis of organic micropollutants in sediment samples of the Venice Lagoon, Italy. *Water, Air and Soil Pollution* 99, 237–244.
- Fossato, V.U., 1983. Étude des hydrocarbures chlorés dans l'environnement de la lagune de Venise, C.I.E.S.M., Cannes, pp. 465–468.
- Fowler, S.W., 1986. PCBs and the Environment: the Mediterranean Marine Ecosystem. In: Waid, J.S. (Ed.), *PCBs and the Environment*. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida.
- Frame, G.M., 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclor on 20 different HRGC columns. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357, 714–722.
- Frame, G.M., Cochran, J.W., Bowadt, S., 1996. Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *Journal of High Resolution Chromatography* 19, 657–668.
- Frignani, M., Bellucci, L.G., Carraro, C., Raccanelli, S., 2001. Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon. *Chemosphere* 43, 567–575.
- Frignani, M., Bellucci, L.G., Favotto, M., Albertazzi, S., 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. *Environmental International* 31, 1011–1022.
- Galanopoulou, S., Vgenopoulos, A., Conispoliatis, N., 2005. DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin* 50, 520–525.
- Galassi, S., Guzzella, L., De Paolis, A., 1993. PCB levels in sediments of the Adriatic Sea. *Fresenius Environmental Bulletin* 2, 25–30.
- Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro river inputs. *Chemosphere* 65, 224–236.
- Hatzianestis, I., Botsou, F., 2005. Distribution of organochlorinated compounds in Saronikos Gulf sediments. Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes island, Greece, 1–3 September 2005.
- Hatzianestis, I., Sklivagou, E., Georgakopoulou, E., 2000. Organic contaminants in sediments and mussels from Thermaikos Gulf, Greece. *Toxicological and Environmental Chemistry* 74, 203–215.
- Hatzianestis, I., Sklivagou, E., Georgakopoulou, E., 2001. Hydrocarbons, pesticides and PCBs in sediments from Thermaikos gulf, Greece. *Fresenius Environmental Bulletin* 10, 63–68.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81–115.
- Jacoff, F.S., Scarberry, R., Rosa, D., 1986. Source assessment of hexachlorobenzene from the organic chemical manufacturing industry. In: Morris, C.R., Cabral, J.R.P. (Eds.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, 77. IARC Scientific Publications, Lyon, pp. 31–37.
- Jonsson, A., Gustafsson, O., Axelman, J., Sundberg, H., 2003. Global accounting of PCBs in the continental shelf sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 245–255.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241–248.
- Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 109–115.
- Lara, R., Ernst, W., 1990. Sorption of polychlorinated biphenyls on marine sediments. The role of the organic carbon content. *Environmental Technology* 11, 83–92.
- Larsen, B., Bowadt, S., Facchetti, S., 1993. Separation of toxic congeners from PCB mixtures on two series coupled narrow-bore columns (50 m Sil-8 and 25 m HT-59). In: Albaigés, J. (Ed.), *Environmental Analytical Chemistry of PCBs*. Gordon and Breach Science Publishers, pp. 39–58.
- Larsen, B., Fytianos, K., 1989. Organochlorine compounds and PCB congeners in contaminated sediments. *The Science of the Total Environment* 86, 273–279.
- Larsen, B., Jensen, A., 1989. Evaluation of the sensitivity of sediment stations in pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 20, 556–560.
- Loganathan, B.G., Kannan, K., 1994. Global organochlorine contamination trends: an overview. *Ambio* 23, 187–191.
- Marcomini, A., Bonamin, V., Degetto, S., Giacometti, A., 1999. Occurrence of organochlorine pollutants in three dated sediment cores from the Lagoon of Venice. *Organohalogen Compounds* 43, 373–382.
- Marchand, M., Vas, D., Duursma, E., 1975. Résidus de DDT et de Polychlorobiphenyles (PCB) dans les moules, le sédiment et le plancton de la côte nord-ouest Méditerranéenne. Iles Journées d'Études Pollutions, C.I.E.S.M., Monaco, pp. 171–174.
- Matteucci, G., Rossini, P., Arcangeli, A., De Falco, G., Fonti, P., Guerzoni, S., 2001. Organic pollution in a Ramsar Site (Piavassa Baiona, Northern Adriatic Sea). *Annali di Chimica* 91, 445–457.
- Menard, H.W., Smith, S.M., 1966. Hypsometry of Ocean Basin Provinces. *Journal of Geophysical Research* 71, 4305–4325.
- Meybeck, M., Ragu, A., 1997. River Discharges to the Oceans: an Assessment of Suspended Solids, Major Ions and Nutrients. UNEP, Nairobi.
- Milton, J.S., 1990. *Statistical Methods in the Biological and Health Sciences*. WCB/McGraw Hill, Boston.
- Moret, I., Piazza, R., Gambaro, A., Benedetti, M., Cescon, P., 1999. Polychlorobiphenyls (PCBs) in the sediment and surface water of the Venice Lagoon. *Organohalogen Compounds* 40, 223–226.
- Moret, I., Piazza, R., Benedetti, M., Gambaro, A., Barbante, C., Cescon, P., 2001. Determination of polychlorobiphenyls in Venice Lagoon sediments. *Chemosphere* 43, 559–565.
- Narbonne, J.F., Daubeze, M., Clerandau, C., Garrigues, P., 1999. Scale of classification based on biochemical markers in mussels: application to pollution monitoring in European coasts. *Biomarkers* 4, 415–424.
- OSPAR, 2000. *Quality Status Report 2000*. OSPAR Commission, London.
- OSPAR/ICES, 2004. *OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentration (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota*. OSPAR Commission, The Hague.

- Pacyna, J.M., Breivik, K., Munch, J., Fucala, J., 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmospheric Environment* 37, S119–S131.
- Pavoni, B., Sfriso, A., Marcomini, A., 1987. Concentration and flux profiles of PCBs, DDTs and PAHs in a dated sediment core from the Lagoon of Venice. *Marine Chemistry* 21, 25–35.
- Pavoni, B., Calvo, C., Sfriso, A., Orto, A.A., 1990. Time trend of PCB concentrations in surface sediments from a hypertrophic macroalgae populated area of the Lagoon of Venice. *The Science of the Total Environment* 91, 13–21.
- Pavoni, B., Salizzato, M., Volpi Ghirardini, A., 1998. Organic micropollutants (PCB, PAH, chlorinated pesticides) in sediments of Venice “RII”. Chemical analyses and toxicity tests using *Vibrio fischeri*. *Annali di Chimica* 88, 189–200.
- Picer, M., Picer, N., 1991. Long-term trends of DDTs and PCBs in sediment samples collected from the Eastern Adriatic Coastal Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 47, 864–873.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L., 2001. Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. *Environmental Science and Technology* 35, 4604–4621.
- RNO, 1987. Résultats de la campagne à la mer INTERSITE II (13–27 septembre 1984). IFREMER et Ministère de l’Environnement, DERO-87.20-EL.
- RNO, 1998. Surveillance du Milieu Marin, Travaux du RNO 2. Les Contaminants Chimiques dans les Sediments du Littoral Méditerranéen. IFREMER et Ministère de l’Aménagement du Territoire et de l’Environnement.
- Raccanelli, S., Pavoni, B., Marcomini, A., Orto, A.A., 1989. Polychlorinated biphenyl pollution caused by resuspension of surface sediments in the Lagoon of Venice. *The Science of the Total Environment* 79, 111–123.
- Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., O’Leary, C., 1995. A Review of the Persistent Organic Pollutants: DDT, aldrin, dieldrin, endrin, chlordane, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxaphene, polychlorinated biphenyls, dioxins and furans, PCS/95.39. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Guelph ON.
- Safe, S., Safe, L., Mullin, M., 1985. Polychlorinated biphenyls: congener-specific analysis of a commercial mixture and a human milk extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 33, 24–29.
- Sánchez-Pardo, J., Rovira, J., 1985a. Hidrocarburos alifáticos (C14 a C24), DDT’s y PCB’s en sedimentos y organismos del Delta del Ebro (Mediterráneo Occidental). *Investigaciones Pesqueras* 49, 637–651.
- Sánchez-Pardo, J., Rovira, J., 1985b. Hidrocarburos alifáticos, DDT’s y PCB’s en sedimentos marinos de la zona catalano-balear (Mediterráneo Occidental). *Investigaciones Pesqueras* 49, 521–536.
- Schultz, D.E., Petrick, G., Duinker, J.C., 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science and Technology* 28, 852–859.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley, New York.
- SIDIMAR, 2005. Programma di Monitoraggio dell’Ambiente Marino Costiero 2001–2003. <http://www.sidimar.ipzs.it/>.
- Sokal, R.R., Rohlf, F.J., 1995. *Biometry. The Principles and Practice of Statistics in Biological Research*. W.H. Freedman and Company, New York.
- Tolosa, I., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compound in Northwest Mediterranean sediments. *Environmental Science and Technology* 29, 2519–2527.
- Tolosa, I., Readman, J.W., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P., Dachs, J., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1997. PCBs in the western Mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Research II* 44, 907–928.
- UNEP, 2002. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Mediterranean Regional Report, UNEP, Switzerland.
- UNEP, 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report, UNEP, Switzerland.
- UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990. Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Organohalogen Compounds. MAP Technical Report No. 39, UNEP, Athens.
- UNEP/MAP, 2001. Protecting the Mediterranean from Land/Based Pollution, UNEP, Athens.
- UNEP/MAP, 2003. Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series, 141, UNEP, Athens.
- UNEP/WHO, 1999. Identification of priority pollution hot spots and sensitive areas in the Mediterranean. MAP Technical Report, 124, UNEP, Athens.
- UNEP/WHO, 2003. Second Report on the Pollution hot spots in the Mediterranean. Part I and II, Meeting of the MED POL National Coordinators, Sangemini, Italy, 27–30 May 2003, UNEP, Athens.
- Voldner, E.C., Li, Y.-F., 1995. Global usage of selected persistent organochlorines. *The Science of the Total Environment* 160/161, 201–210.
- Wafo, E., Sarrazin, L., Diana, C., Shembri, T., Lagdec, V., Monod, J.L., 2006. Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France). *Marine Pollution Bulletin* 52, 104–120.
- WHO, 1989. DDT and its derivatives— Environmental aspects. In: *Environmental Health Criteria*, 83. World Health Organization, Geneva.
- Yamashita, N., Masunaga, S., Rizk, M.S., Urushigawa, Y., 1997. Vertical profiles of organochlorine pesticides in sediment core from Nile river and Manzala Lake, Egypt. *Toxicological and Environmental Chemistry* 58, 151–161.
- Yamashita, N., Urushigawa, Y., Masunaga, S., Walsh, M.I., Miyazaki, A., 2000. Organochlorine pesticides in water, sediment and fish from the Nile River and Manzala Lake in Egypt. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 77, 289–303.
- Zuo, Z., Eisma, D., Gieles, R., Beks, J., 1997. Accumulation rates and sediment deposition in the Northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research II* 44, 597–609.



**ARTICLE 5:**

Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments

A. Gómez-Gutiérrez, E. Garnacho, J.M. Bayona i J. Albaigés. 2007. *Environment International* 33, 867-876.

---





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Environment International 33 (2007) 867–876

ENVIRONMENT  
INTERNATIONAL[www.elsevier.com/locate/envint](http://www.elsevier.com/locate/envint)

## Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments

Anna Gómez-Gutiérrez<sup>a,b</sup>, Eva Garnacho<sup>c</sup>, Josep M. Bayona<sup>a</sup>, Joan Albaigés<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Environmental Chemistry I.I.Q.A.B.-C.S.I.C., Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain<sup>b</sup> Doctorate Program of Environmental Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain<sup>c</sup> Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science, CEFAS Lowestoft Laboratory, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, United Kingdom

Received 4 December 2006; accepted 4 April 2007

Available online 17 May 2007

### Abstract

A screening ecological risk assessment (ERA) was conducted for the first time in the Mediterranean basin in order to assess the toxicity posed to the benthic community by PCBs, DDTs and HCB in marine sediments. The characterization of the exposure was conducted by means of an extensive literature survey, generating a database with more than 2000 samples. The effects were assessed by the adoption of guidelines previously developed in the literature, because ecotoxicological information about persistent organic pollutants (POPs) in the Mediterranean sediments was lacking. Existing sediment quality guidelines (SQGs) for the target pollutants were compiled and consensus values were calculated for three different categories of toxicity, namely threshold effect concentration (TEC), probable effect concentration (PEC) and extreme effect concentration (EEC). The combination of exposure and effects characterization enabled the identification of some areas of concern in the vicinity of industrial and urban locations and in the mouths of the main Mediterranean rivers. Beyond the Mediterranean continental shelf, the level of toxicity for the benthic community was generally low. The evaluation of the toxicity induced by the mixture of the target pollutants spotted the importance of DDT contamination in the Mediterranean sediments, despite the fact that main inputs to the sea have been significantly reduced during the last decades.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** PCBs; DDTs; HCB; Sediments; Mediterranean Sea; Hot spots; Sediment quality guidelines; Ecological risk assessment

### 1. Introduction

Intense human development in the Mediterranean region may have negative consequences on the marine environment. In-land activities such as industrial production, agriculture and tourism, combined with population growth and heavy urbanization, originate increasing pressures onto the coastal areas (EEA, 1999), involving the degradation of coastal habitats and a heightened risk for inhabiting organisms and human population. Moreover, the particular oceanographic characteristics of the Mediterranean basin (relatively shallow, semi-enclosed and with limited natural water exchanges) favour the accumulation rather than the dispersion of contaminant inputs, rendering it a particularly vulnerable and potentially threatened ecosystem (Fowler, 1986).

Persistent organic pollutants (POPs) have been identified as a group of contaminants of special concern within the Mediter-

ranean Action Plan (MAP) and its associated Protocols and technical components (UNEP/MAP, 1999a,b).

In the aquatic environment, POPs are strongly particle-associated due to their hydrophobic properties and tend to be accumulated in sediments. Contaminated sediments may constitute a particular threat for the associated biota (e.g. macrophytes and benthic organisms) and even for other organisms (e.g. demersal fish and marine birds) through the marine food web. However, the information on their fate and effects in the Mediterranean region is still scarce, particularly for certain geographical areas.

The ecological risk assessment (ERA) approach provides an adequate framework for estimating the effects associated to the occurrence of contaminants in sediments. ERA is a process for evaluating the likelihood that adverse ecological effects may occur or are occurring as a result of organism exposure to one or more environmental stressors (US-EPA, 1998). A screening ERA is typically the initial phase of the process, aiming at identifying stressors (e.g. chemicals) and receptors that may pose potentially unacceptable risks and those which can be

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 4006152; fax: +34 932045904.

E-mail address: [albaig@iiqab.csic.es](mailto:albaig@iiqab.csic.es) (J. Albaigés).

ruled out (Duke and Taggart, 2000). When risks are identified, a further detailed evaluation is required using multiple lines of evidence in a tiered process in order to reduce the uncertainties and finally characterize the risk (Chapman et al., 2002). Typically in this screening-level process, the exposure estimates are based on site-specific data (*i.e.* concentrations of contaminants), while effects characterization is usually literature-based, trying to employ conservative assumptions (Hill et al., 2000). Accordingly, the effects in the evaluation phase are often estimated by the application of the appropriate quality benchmarks, namely the suitable environmental quality criteria (EQC). The term criteria refers to a definitive value, refined over time based on region-specific effects and contaminant information, but, unfortunately, these values are not always available (Chapman et al., 1999). In these circumstances, values that are more generic are selected in the screening ERA, generally adopted from other regions. In the case of sediment contamination, several sets of sediment toxicity benchmarks, the sediment quality guidelines (SQGs), are usually adopted (Chapman and Mann, 1999).

The main objective of the present work was to assess the toxicity induced in benthic organisms by a set of POPs, namely PCBs, DDTs and HCB, in Mediterranean sediments by using the screening ERA approach. The importance of the pollution by these compounds will be measured in terms of their possible effects towards the benthic community, determining which zones of the Mediterranean will be of special concern, thus needing further investigation. Furthermore, the identification of a consensus SQGs for the Mediterranean area can be a contribution to the definition of European marine sediment quality guidelines in the framework of the Water Framework Directive.

## 2. Methods

### 2.1. Screening ecological risk assessment

The ecological risk assessment is generally conducted in a three step process: problem formulation, analysis and risk characterization (US-EPA, 1998). In the problem formulation, the purpose of the assessment is defined and a plan for analyzing and characterizing the risks is determined, generating a conceptual model and defining the endpoints. The analysis part is designed to characterize the exposure, determining how likely is to occur and, given this exposure, the potential and type of ecological effects that can be expected. Finally, in the risk characterization phase, the exposure and stressor-response profiles are integrated through the risk estimation process. The methodologies used in the present study in each one of the defined phases are described in the following sections.

#### 2.1.1. Problem formulation

The conceptual model is based on the hypothesis that industrial, urban and agricultural land-based sources of contamination have contributed to the release of PCBs, DDTs and HCB into the Mediterranean Sea, which may find their ultimate fate in the sediments. Thus, the assessment will consist on the recognition of possible generic adverse effects of these chemicals towards the marine ecosystem, and particularly the benthic community, which is to be the most susceptible to the sediment bound contaminants (Jones et al., 1999).

#### 2.1.2. Analysis step

**2.1.2.1. Exposure characterization.** The assessment of the exposure was based on the concentrations of PCBs, DDTs and HCB found in Mediterranean sediments, included in a database encompassing values reported in the literature from 1971 to

2005, for 2035 samples (Gómez-Gutiérrez et al., 2007). Each entry of the database included the place and date of sediments collection, the sampling procedure, a brief summary of the analytical methodology and the concentrations of the target analytes. Data compiled referred to superficial sediments, generally considered as the first 5 cm, both in coastal and open sea areas.

Concentrations of the pollutants were recorded in ng g<sup>-1</sup> dry weight. Concentrations of PCBs and DDTs were obtained for 85% and 59% of the total samples, whereas reported data for HCB were scarcer (18% of the samples). PCB concentrations are expressed in Aroclor equivalents, using the mixture that better fit with the observed profiles in sediments (A1260), and as the seven individual congeners (PCB IUPAC # 28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180) selected by the *International Council for the Exploration of the Sea* (ICES). DDT concentrations were recorded as individual concentrations of *p,p'*-DDT and its degradation products, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD, as well as the sum of these three compounds.

Samples were classified according to the ten marine sub-basins in which the whole Mediterranean basin is usually divided (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1990), as shown further in Fig. 5. The Northwestern and the Adriatic sub-basins were the most studied areas for the target compounds (69% of the total samples). The Tyrrhenian, the South-Levantine and the Ionic basins accounted for about 20% of the total values, whereas significant data gaps existed in the South and Southeastern basin, with the exception of the Egyptian coast (Gómez-Gutiérrez et al., 2007).

**2.1.2.2. Effect characterization.** The effect characterization was based on several sets of SQGs reported in the literature. These quality benchmarks have been calculated using different theoretical and empirical approaches, such as the equilibrium partitioning method (Di Toro et al., 1991; US-EPA, 1993), the screening-level concentration approach (Neff et al., 1987), the effects range approach (Long et al., 1995), the effects level approach (MacDonald et al., 1996), the apparent effects threshold (AET) approach (Barrick et al., 1988) and the logistic regression models (US-EPA/NOAA, 2005). As a result, SQG values reported for the studied pollutants exhibit a great variability, so that some authors have developed the consensus-based approach trying to harmonize the existing values (Swartz, 1999; MacDonald et al., 2000a,b), and this has been the approach used here.

Because consensus-based marine SQGs were not available for all the target pollutants, with the exception of PCBs (MacDonald et al., 2000a), the values were calculated following the methodology described by MacDonald et al. (2000a,b). First, the existing SQGs were classified according to their narrative purpose into three general categories: those reflecting a threshold effect concentration (TEC), below which adverse effects are unlikely, those referring to a probable effect concentration (PEC), above which adverse effects are probable and, finally, a third category reflecting an extreme effect concentration (EEC), above which adverse effects usually occur. After that, the consensus-based values were calculated by the geometric mean of the values considered within each category. Only *de novo* values were selected for the calculation of consensus TEC, PEC and EEC and only empirically derived SQGs were considered.

#### 2.1.3. Risk characterization

Risk was characterized by comparison of point exposures and the effect benchmarks established for the target compounds. The selected approach was the hazard quotient (HQ) method, where the ratio between exposure and effect concentrations is used for screening ecological risk assessment of contaminated sediments (Chapman et al., 1997). If the resulting value is higher than one, potential negative effects towards the ecological receptors may be expected. In the present work, the consensus PEC values were considered as effect benchmark for the calculation of the HQ (PEC HQ). A second scenario was also considered, using more conservative toxicity values, namely the consensus TEC threshold concentration (TEC HQ). This latter quotient highlighted those areas in which toxicity could possibly appear.

The sediment toxicity induced by the mixtures of the chemicals considered (*e.g.* PCBs, DDT, DDE, DDD and HCB) was assessed according to the concept of the toxic units, assuming additive toxicological responses (Sprague and Ramsay, 1965). A toxic unit (TU) is defined as the ratio between the exposure and the effect concentrations for a determined component, and the toxicity of the mixture is estimated by the sum of the individual TUs (Di Toro and McGrath, 2000). In this work, the effect concentrations were represented by the developed consensus PEC. Potential negative effects can be expected when the total toxic units of the mixture is one or greater.

## 2.2. Geographical and statistical treatments

A geographical position (longitude and latitude) was assigned to each concentration value in the database and mapping methods were applied by means of a Geographical Information System (GIS) using the MapInfo Professional 7.0 software. Supporting information necessary for mapping was obtained from different GIS resources: NOAA Coastal Services Center ([http://www.csc.noaa.gov/shoreline/world\\_vce.html](http://www.csc.noaa.gov/shoreline/world_vce.html)), Digital Chart of the World (DCW, Penn State University Libraries, <http://maproom.psu.edu/dcw/>) and General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO) Digital Atlas (BODC, 2003).

Samples were classified according to the sampling bathymetric position into two groups: coastal shelf points, when placed between the coastline and the 200 m bathymetric curve (Menard and Smith, 1966) and outside the coastal shelf, when sampling sites were deeper than 200 m. Furthermore, coastal shelf samples were classified into five categories based on the available information in the original references and in the mapping treatment applied. These were harbour areas, coastal lagoons, river influenced areas (within 10 km from the mouth of the main rivers, discharging more than 2 km<sup>3</sup> of water per year (UNEP/ MAP, 2003)), urban influenced zones (within 10 km from the main cities populated with more than 100,000 inhabitants (UN, 2003)) and other continental shelf areas. Statistical data treatment was also carried out using the SPSS 13.0 package (SPSS Inc., Chicago, U.S.A.) in order to characterize the populations of concentrations of target compounds. Further information both related to the geographical and statistical analysis conducted are presented elsewhere (Gómez-Gutiérrez et al., 2007).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Guidelines for ecotoxicological assessment of the Mediterranean sediments

Several SQG values were found in the literature for the studied pollutants and despite they were designed with similar objectives, most

of the encountered values varied within orders of magnitude. Furthermore, most of them were limited to North America and Canada ecosystems, although several developments and applications to other areas have been reported, including the Atlantic coast of Spain (DeiValls and Chapman, 1998; Chapman and Mann, 1999; ANZECC, 2000; Riba et al., 2004). To the best of our knowledge, SQGs are not available for the Mediterranean region; therefore, the ecotoxicological assessment was conducted adopting the guidelines developed in other regions.

The SQG parameters considered and the TEC, PEC and EEC consensus values, obtained following the calculation methodology for the consensus-based SQGs (Swartz, 1999; MacDonald et al., 2000a,b), are displayed in Table 1. The values within each category were taken from those derived from the corresponding experimental approaches, including the recently reported T20, T50 and T80 values (US-EPA/NOAA, 2005), which then were geometrically averaged to obtain the consensus-based values.

For the quality guidelines derived from the apparent effects threshold (AET) approach only the lowest and the highest AET values obtained from the different tests (e.g. oysters, echinoderms and amphipods) were considered (Barrick et al., 1988; Gries and Waldow, 1996) that were classified in the PEC and EEC categories, respectively.

Differences in the classification criteria of SQGs used in the present work and those given by MacDonald et al. (2000a) derived in small differences in the final consensus-based values for total PCBs, although they were of the same order of magnitude (TEC: 29 ng g<sup>-1</sup> vs 40 ng g<sup>-1</sup>, PEC: 274 ng g<sup>-1</sup> vs 400 ng g<sup>-1</sup> and EEC: 3490 ng g<sup>-1</sup> vs 1700 ng g<sup>-1</sup>, respectively). In any case, the deviations towards the lower values imply a more protective character than those reported previously.

Different authors have studied the percentages of predictability of the SQGs in relation to false-negative and false-positive classifications. In general, when chemical concentrations are lower than TEC values,

Table 1  
Sediment quality guidelines (SQGs) (in ng g<sup>-1</sup> dry weight) considered for PCBs, DDTs and HCB in the marine environment

	PCBs	DDTs	DDT	DDE	DDD	HCB	Reference
<i>Threshold effect concentration (TEC)</i>							
ERL	22.7	<u>1.6</u>	<u>1</u>	2.2	2		Long et al. (1995), Long and Morgan (1990)
TEL	<u>21.6</u>	3.9	1.2	<u>2.1</u>	<u>1.2</u>		MacDonald et al. (1996)
SLC	42.6						Neff et al. (1987)
T20	35		1.7	3.1	2.2		US-EPA/NOAA (2005)
Consensus-based TEC	<b>29</b>	<b>2.5</b>	<b>1.3</b>	<b>2.4</b>	<b>1.8</b>	<b>n.d.</b>	
<i>Probable effect concentration (PEC)</i>							
ERM	<u>180</u>	46.1	7	27	20		Long et al. (1995), Long and Morgan (1990)
PEL	189	51.7	4.8	374.2	7.8		MacDonald et al. (1996)
AET-L	450	<u>24</u>	6	<u>9</u>	16	<u>22</u>	Barrick et al. (1988), Gries and Waldow (1996)
T50	370		11	100	19		US-EPA/NOAA (2005)
Consensus-based PEC	<b>274</b>	<b>39</b>	<b>7</b>	<b>55</b>	<b>15</b>	<b>22</b>	
<i>Extreme effect concentration (EEC)</i>							
AET-H	<u>3100</u>	<u>37</u>	270	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>230</u>	Barrick et al. (1988), Gries and Waldow (1996)
T80	3930		<u>76</u>	3410	160		US-EPA/NOAA (2005)
Consensus-based EEC	<b>3490</b>	<b>37</b>	<b>143</b>	<b>460</b>	<b>100</b>	<b>230</b>	

Minimum (underlined) and consensus-based (bold) values are shown.

AET-H: apparent effects threshold (highest value); AET-L: apparent effects threshold (lowest value); ERL: effects range low; ERM: effects range median; SLC: screening-level concentration; T20, T50 and T80: chemical concentration corresponding to the 20, 50 and 80% proportion of toxic samples for amphipod tests according to the logistic regression approach.

the probability of samples correctly classified as non-toxic is higher than 75% for the target compounds (Long et al., 1995; MacDonald et al., 1996, 2000a). As far as the PEC values is concerned, percentages of success in determining the toxicity of sediment samples are variable, but normally higher than 50% (Long et al., 1995, 1998; MacDonald et al., 1996, 2000a,b). In the case of the EECs in marine sediments, values have been found only for PCBs for which the predictive ability of toxicity was higher than 85% (MacDonald et al., 2000a). The degree of predictability has also been reported to depend on the kind of the toxicity test conducted (Long et al., 1998), the duration of the exposure test (Ingersoll et al., 2001), the level of organization considered (community-level vs individual responses) (Hyland et al., 1999) and, particularly, to on-site-specific environmental factors (Wenning and Ingersoll, 2002; Crane and MacDonald, 2003; Vidal and Bay, 2005). Therefore, the application of the SQGs to regions other than those for which the values were developed should require further on-site toxicological data to clarify the degree in which adverse effects towards the benthic community will be effectively produced in the studied zones and to refine the applicability of the consensus-based SQGs established (Chapman et al., 1999; Field et al., 2002). Consequently, the SQG values calculated in this work are not intended for management purposes but as benchmark levels for identifying the areas of the Mediterranean that can be of special concern in relation to sediments contamination by POPs.

3.2. Assessment of the probable toxicity induced by PCBs, DDTs and HCB bound to Mediterranean sediments

3.2.1. Levels of contamination and general comparison with SQGs

Table 2 shows the general levels of contamination of sediments gathered in the study area. Quartiles, means, medians and intervals are displayed for the three classes of target pollutants. Detailed information about spatial and temporal trends and background levels is provided elsewhere (Gómez-Gutiérrez et al., 2007).

Fig. 1 shows the cumulative concentration distributions of PCBs, DDTs and HCB from the data summarized in Table 2 vs the consensus-based SQGs established in the present work. It should be noted that the general heterogeneity existing in the form of expressing PCB concentrations may introduce some uncertainties in the toxicity assessment. Guidelines for this family of contaminants are generally given for the total content of PCBs in the samples whereas data available in sediments are mainly expressed by comparison with commercial mixtures (Aroclor) or by the sum of individual congeners. Similarly, some SQGs for DDTs included the *o,p'*-isomers in the final screening value and exposure concentrations consider

Table 2  
Descriptive statistics for the pollutants considered in the database

	Concentration (ng g <sup>-1</sup> )						
	PCBs Aroclor <sup>a</sup>	PCBs 7 ICES <sup>b</sup>	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	DDTs	HCB
N	1728	258	976	1008	859	1209	361
Mean	153	73.0	44.9	245.7	239.1	411.9	61.7
Median	16	4.7	1.0	1.1	0.7	3.0	0.2
Percentiles							
20	4	1.6	0.2	0.3	0.2	0.9	0.05
50	16	4.7	1.0	1.1	0.7	3.0	0.2
75	55	16.8	3.6	3.1	2.6	12.8	1.0
Range (min–max)	0.05–16,916	0.03–3938	0.001–21,500	0.001–41,200	0.001–32,100	0.003–75,600	0.01–2800

<sup>a</sup> PCBs expressed as Aroclor equivalents.

<sup>b</sup> Sum of the congeners PCB IUPAC # 28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180.

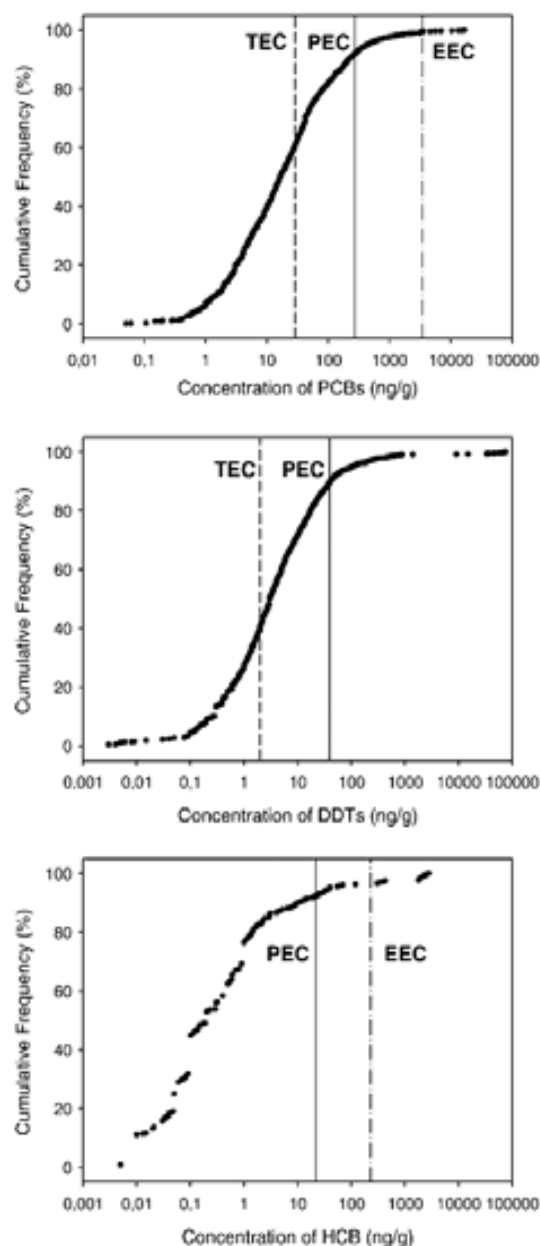


Fig. 1. Cumulative frequencies of the concentrations of PCBs, DDTs and HCB in Mediterranean sediments. Established consensus SQGs (TEC, PEC and EEC) are indicated by vertical bars.

only the *p,p'*-isomers, possibly involving some underestimation of the negative effects. However, this is considered of low significance, due to the fact that *o,p'*-isomers do not represent more than 15% of the total amount of compound in the commercial mixtures (WHO, 1989).

Between 45 and 70% of total data gathered is situated below the consensus TEC level, indicating an unlikely existence of adverse effects for the benthic community. Unfortunately, a threshold level was not available for HCB because of the lack of data in the literature. The fact that the major part of concentrations were below the threshold values may reflect a lower level of hazard associated to these pollutants in the

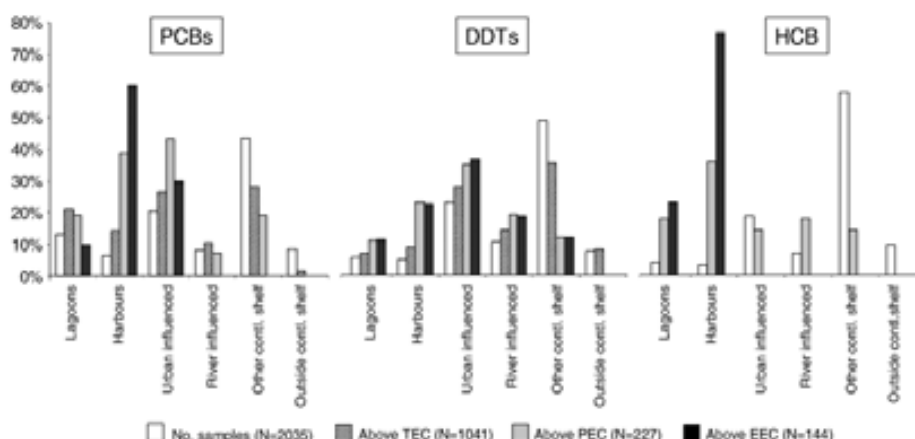


Fig. 2. Percentages of samples included in each category (coastal lagoons, harbours, urban and river influenced areas, other continental shelf samples and outside the continental shelf), and above the established consensus SQGs (TEC, PEC and EEC) for each target analyte.

Mediterranean sediments. Concentrations probably inducing negative effects towards marine organisms, above consensus PEC levels, are calculated to range between 6 and 17% of total concentrations in the database, depending on the pollutant. Taking into consideration even a more protective scenario, so, considering the minimum values of all collected SQGs (underlined values in Table 1), the percentage of probable toxic samples increased to 12–22% of the total concentration data. Only 3% of the data is above the consensus EEC for DDT and 1% for PCBs, where toxicity induced by chemicals in these samples is highly probable. Those samples whose concentrations were between the TEC and PEC values represent sediments in which toxicity is possible, but it is uncertain to which extent adverse effects could appear.

No general patterns were observed when studying the number of samples exceeding the threshold values vs the year of sampling. This aspect was checked in order to ensure that samples were not reflecting historical contamination when treating their possible induction of toxic effects. About 51% of the total data exceeding the PEC value for PCBs and 43% when considering the sum of DDTs correspond to sediments sampled before the 90's. On the other hand, in the case of HCB, 75% of PEC exceeding values correspond to sediments sampled after the 90's

because most of the data available were collected in the period from 1990 to present. In spite of the fact that a certain decreasing temporal trend was observed for PCBs and DDTs in the Mediterranean sediments (Gómez-Gutiérrez et al., 2007), the long half-lives of these pollutants (up to 30 years) (Ritter et al., 1995) indicate that sediments collected in the 70–80's may still retain considerable amounts of the target pollutants.

The concentrations of the target pollutants in the sediment samples greatly depend on their location, in the sense that high concentrations were generally found in harbour areas, lagoons, and in the vicinity of the main Mediterranean cities and rivers (within a distance of 10 km) (Gómez-Gutiérrez et al., 2007). For this reason, a study of the distribution of the possible (above consensus TEC), probable (above consensus PEC) and very probable (above consensus EEC) sediment toxicities was conducted in function of the sediment sampling sites as it is shown in Fig. 2. The relative percentage of samples within the six site categories for each pollutant type is shown by the white bars with the objective of providing an estimation of the general distribution of available data. It is noteworthy that all samples where adverse effects for the benthic community are probable are situated inside the continental shelf, whereas the Mediterranean open sea sediments appear to exhibit no toxicity to benthic organisms. The probability of occurrence of adverse effects on the ecosystem increases in samples close to possible sources. The main industrial origin of PCBs in the environment is supported by a higher percentage of samples probably toxic found in the vicinity of cities and harbours (82% of data above the PEC value and 90% above the EEC value). On the other hand, a high

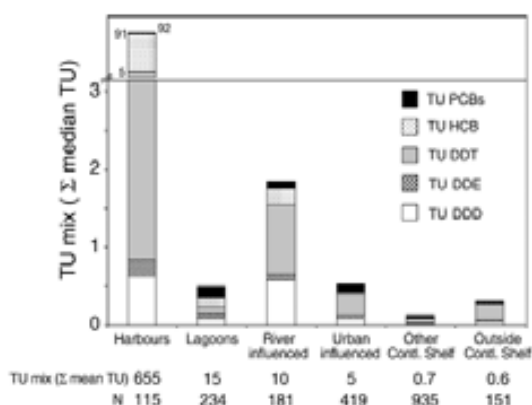


Fig. 3. Estimated toxicity for the mixture of PCB, DDT, DDE, DDD and HCB for the different categories of sampling sites. Bars represent the sum of the median TU for each pollutant. The sum of mean TU values are displayed in the abscise axis. N: number of samples.

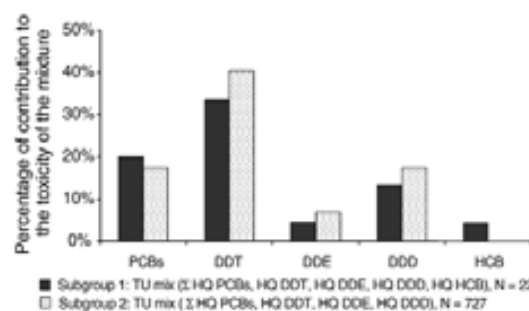


Fig. 4. Relative contribution (median values of the percentages) of each individual pollutant to the toxicity of the mixture for two datasets.

percentage of most likely toxic samples associated to DDT contamination corresponds to the prodelta areas of the main Mediterranean rivers (19% of samples in front of 7% associated to PCBs). The relatively high incidence of HCB toxicity in harbours is not representative of the region due to the limited number of samples involved.

### 3.2.2. Toxicity induced by pollutant mixtures in the Mediterranean sediments

The toxic units approach was used to assess the toxicity induced by the mixture of the different target chemicals in each one of the six categories of sediments considered. Due to the fact that not all samples were analyzed for each one of the five contaminants (PCBs, DDT, DDD, DDE and HCB), the corresponding mean and median TU values were determined and summed. Fig. 3 shows the results of this analysis in which bars represent the  $TU_{mix}$  values ( $\sum$  median) according to the six site categories considered. The  $TU_{mix}$  values calculated as the sum of

the mean of the individual TU is also shown in the abscise axis. These indicate that, with the exception of the harbour areas, the total level of toxicity of sediment samples is generally low.

Particularly striking is the contribution of HCB to the probable toxicity induced in harbour sediments. However, this can be explained by the limited data available for HCB, where ten samples out of eleven were from the harbour of Piraeus, exhibiting concentrations as high as  $2800 \text{ ng g}^{-1}$  (Galanopoulou et al., 2005). This aspect should require an extended monitoring in the region to draw definite conclusions.

Fig. 3 also shows the predominant role of the DDT species (especially the parent compound DDT) in the total toxicity of the Mediterranean sediments where the harbour areas and those influenced by river discharges are of special concern.

The relative contribution of contaminants to the total toxicity for two sets of samples is shown in Fig. 4. These sub-groups are limited to those samples providing data for all pollutants (PCBs, DDT, DDE, DDD and HCB) ( $N=226$ ) or sediments only analyzed for PCBs and DDT species

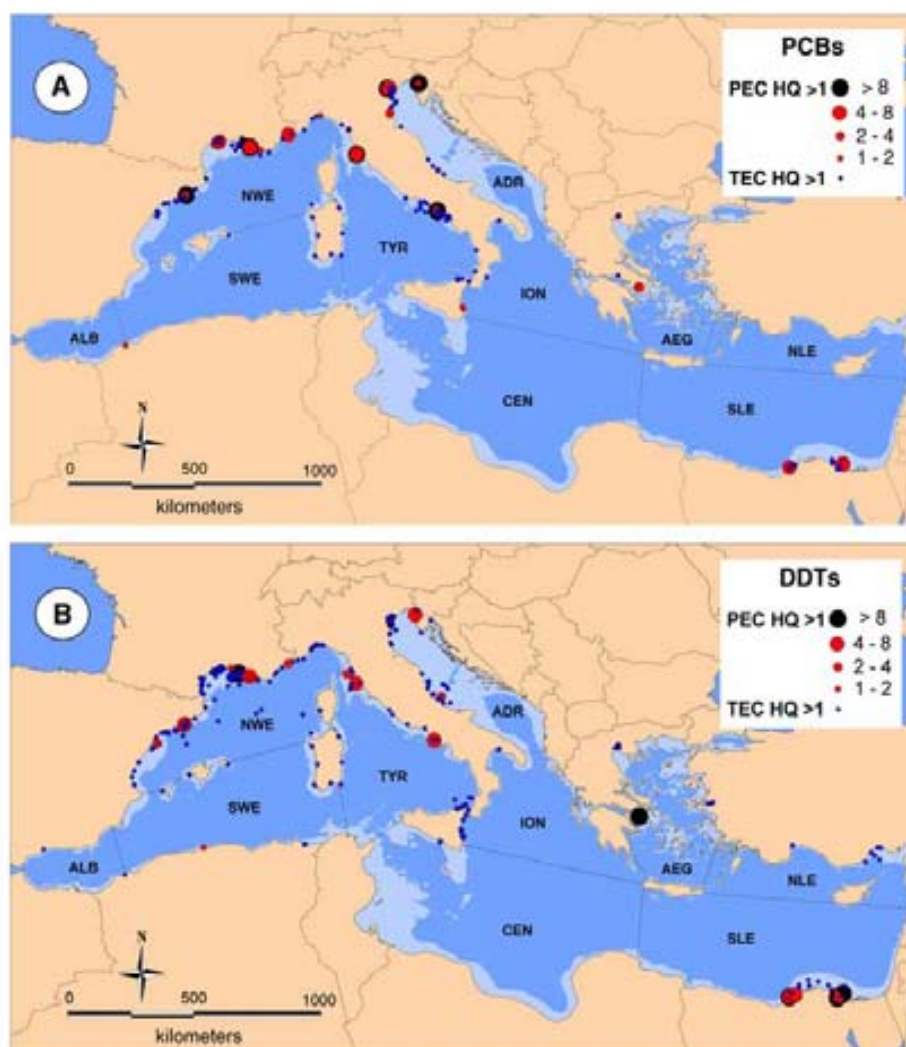


Fig. 5. Geographical distribution of the hazard quotients (PEC HQ and TEC HQ) for the concentrations of PCBs (A) and DDTs (B) in sediments from the different Mediterranean sub-basins. ADR, Adriatic Sea; CEN, Central Sea; AEG, Aegean Sea; ALB, Alboran Sea; ION, Ionian Sea; NLE, North Levantine Sea; NWE, Northwestern Mediterranean Sea; SLE, South-Levantine Sea; SWE, Southwestern Mediterranean Sea; TYR, Tyrrhenian Sea.

Table 3  
Areas of special concern in the Mediterranean due to the PCBs, DDTs and HCB contamination of sediments sampled during the last 20 years (1985–2005)

	Sub-basin <sup>a</sup>	Area of concern	Compound exceeding the PEC level	Maximum HQ value (number) <sup>b</sup>	Reference	
Harbour areas	ADR	Trieste	PCBs	16.8 (14)	Adami et al. (1998, 2000)	
	AEG	Piraeus, Athens	HCB	127.3 (10)	Galanopoulou et al. (2005)	
			DDTs	2140 (10)		
			PCBs	3.4 (6)		
	NWE	Viareggio	PCBs	1.9 (1)	Pellicgrini et al. (1999)	
	NWE	Imperia harbour	DDTs	3.5 (1)	SIDIMAR (2005)	
	TYR	Piombino	DDTs	31.0 (8)	Cicero et al. (1998)	
			PCBs	61.7 (8)		
			DDTs	22.7 (9)	Barakat (2004)	
Coastal lagoons	ADR	Venice Lagoon industrial area (Marghera)	HCB	109.9 (5)	Bonamin et al. (1999), Frignani et al. (2001), Marcomini et al. (1999)	
			DDTs	1.4 (1)		
			PCBs	20.4 (12)		
	NWE	Saint Tropez	DDTs	1.4 (1)	R.N.O. (1998)	
	NWE	Vaccarès	DDTs	5.0 (1)	R.N.O. (1998)	
	NWE	Thau	DDTs	1.8 (1)	R.N.O. (1998)	
	NWE	Bages-Sigean	DDTs	1.1 (1)	R.N.O. (1998)	
	SLE	El-Max Bay	HCB	2.7 (2)	Abd-Allah (1992), Abd-Allah and Abbas (1994)	
			DDTs	2.5 (5)		
	SLE	Abu-Quir Bay	HCB	2.5 (4)	Abd-Allah (1992), Abd-Allah and Abbas (1994)	
			DDTs	5.6 (7)		
	SLE	Manzala Lake	HCB	16.4 (12)	Badrawy and Wahab (1997), Yamashita et al. (1997, 2000)	
			DDTs	16.4 (12)		
	Urban surroundings (cities influenced)	ADR	Venice city (inner channels)	PCBs	6.8 (4)	Fattore et al. (1997), Marcomini et al. (1999), Moret et al. (1999), Pavoni et al. (1998)
		AEG	Thessalonica	DDTs	1.3 (1)	Hatzianestis et al. (2001)
PCBs				1.1 (1)		
AEG		Piraeus, Athens (Saronikos Gulf)	DDTs	11.3 (1)	Hatzianestis and Botsou (2005)	
			PCBs	1.1 (1)		
NWE		Barcelona	HCB	1.8 (1)	Bayona et al. (1991), Tolosa et al. (1995)	
			DDTs	1.6 (1)		
			PCBs	8.1 (3)		
NWE		Marseille Bay (Cortiou sewage outfall)	DDTs	3.2 (9)	R.N.O. (1998), Wafu et al. (2006)	
			PCBs	5.7 (10)		
NWE		Toulon	PCBs	1.5	Picard et al. (1996)	
NWE		Geneva	DDTs	5.3 (2)	SIDIMAR (2005)	
			PCBs	1.7 (1)		
NWE		Nice Bay	DDTs	3.3 (1)	R.N.O. (1998)	
			PCBs	1.2 (1)		
SLE	Port Said	DDTs	26.7 (8)	El-Dib and Badrawy (1985)		
		PCBs	5.5 (5)			
Prodelta areas (river influenced)	NWE	Ebro	DDTs	5.5 (4)	Tolosa et al. (1995)	
			HCB	1.8 (5)	Garrigues et al. (1993), R.N.O. (1998), Tolosa et al. (1995)	
	NWE	Rhône	DDTs	73.3 (7)		
			PCBs	1.7 (2)		

Contaminants exceeding the PEC level are indicated as well as the maximum HQ values and the number of samples exceeding the guidelines.

<sup>a</sup> Mediterranean Sea sub-basins as in Fig. 5.

<sup>b</sup> Maximum HQ values and the number of sediment samples exceeding the guidelines.

( $N=727$ ). Both groups reflect the important contribution of DDT (30–40%) to the total toxicity of the mixture. Although higher conservative PEC values could be partially responsible for this observation (Table 1), the importance of DDT impact on the Mediterranean should not be neglected, as other studies have already pointed out (UNEP, 2002).

When taking into account even a more cautionary scenario, so considering a threshold level of toxicity to securely classify samples as non-toxic, only 48% of the sediments reporting data for PCBs, DDT, DDE and DDD presented concentrations below the TEC for all the set of contaminants. This indicates that these contaminants are of continued interest when assessing the possible toxicity of the Mediterranean sediments.

### 3.2.3. Areas of special concern in relation to toxicity induced by PCBs, DDTs and HCB

One of the principal goals of conducting this screening ERA was the identification of those areas of special concern in the region due to the occurrence of PCBs, DDTs and HCB in sediments. The application of the HQ methodology is appropriate for the screening-level assessment and may provide a good visualization tool or risk indicator for these areas. A further consideration in a detailed ERA will definitely determine and quantify the existing risk, taking into account on-site ecotoxicological data and referring to specific endpoints and areas of the region (Hill et al., 2000).



The HQ values estimated by means of the two approaches considered in the present study (TEC HQ and PEC HQ) have been calculated for each one of the target chemicals. Since the incidence of toxicity has been described to be dependent on the magnitude of the PEC quotient values (MacDonald et al., 2000a,b), those areas with higher PEC HQ values are most probably associated to negative effects onto the ecosystem. In areas with TEC HQ values higher than one, but not exceeding the PEC HQ levels, toxicity is possible but less probable.

A general overview of the results obtained for PCBs and DDTs is shown in Fig. 5, where the stations exhibiting HQ values higher than one are displayed. As it can be seen, the areas that could represent a risk for the benthic community are generally found in the continental shelf. A more detailed description of those areas sampled during the last 20 years and exhibiting PEC HQ values higher than unity is provided in Table 3. This also includes the chemicals exceeding the SQG values.

The Northwestern Mediterranean (NWE), the Adriatic (ADR) and the Tyrrhenian (TYR) concentrate most of the identified areas of concern in relation to the toxicity by persistent organochlorine pollutants in sediments. Some of the highest PEC HQ values were found in the Marseille Bay and particularly in the area of Cortiou. In fact, toxicity in this area was confirmed by several impacts on the living organisms and the marine ecosystem (Arfi and Patrii, 1987; Burgeot et al., 1996; Narbonne et al., 1999). Although some recovery occurred since the establishment of a wastewater treatment plant (Bellan et al., 1990), the contamination of sediments could still be producing adverse effects since concentrations up to more than 1000 ng g<sup>-1</sup> of PCBs and 100 ng g<sup>-1</sup> for DDTs have been recently found (Wafu et al., 2006). Another area of concern is the Venice Lagoon, affected by industrial, urban and agricultural discharges, with the special importance of the industrial zone of Marghera Harbour. Other ERA studies previously conducted in this area indicated that the risk induced by some metals (arsenic, cadmium, nickel and mercury) is also important (Micheletti et al., 2004; Critto et al., 2005). High PEC HQ values are also found in the Piraeus harbour, above all due to the contamination by DDT (Galanopoulou et al., 2005). Levels in some points of the Saronikos Gulf are also exceeding the guidelines. A PEC HQ value of 61 for *p,p'*-DDT has been attributed to a recently sampled sediment (Hatzianestis and Botsou, 2005). According to these authors, DDT inputs in some areas of the Saronikos Gulf seemed to be the result of the recent disposal of this compound, highlighting that this contaminant and derived toxicity in the sediments continue to be of concern.

In general, some industrial and urban surroundings are described as areas in which toxicity is probably derived from organochlorine POPs bound to sediments (Table 3) and further investigation is required in order to ascertain to which degree the health of the benthic community is endangered by these chemicals. Furthermore, areas of discharge of some important Mediterranean rivers (Ebro, Rhone and Nile) have been found especially impacted by the contamination of DDT and its metabolites, exceeding concentrations above which adverse effects towards the benthic community are likely to occur.

Indeed, the conclusions derived from this assessment depend on the distribution of data available. In fact, most of the identified areas of concern appear to be in the Northern rim of the Mediterranean, with more than 80% of data. However, in spite of the existing data gaps in the eastern and southern parts of the basin, the historical higher economic and industrial development of France, Italy and Spain could account for the higher level of chemical contamination of their coastal areas.

#### 4. Conclusions

The screening ERA conducted in the Mediterranean basin in order to study the possible hazard induced by POPs contam-

ination in marine sediments highlighted two major problems related to the characterization of both the exposure (POPs data in marine sediments is lacking for certain regions) and the effects (on-site ecotoxicological data is not available). In spite of these limitations, the adopted approach enabled to conclude that a general low level of toxicity for the benthic community is expected outside the Mediterranean continental shelf due to sediment bound POPs. However, some areas of concern were identified in the vicinity of certain industrial locations and in the mouths of major rivers, spotting the need of further ecotoxicological research in these zones in a detailed ERA. Finally, within the target pollutants, the toxicity induced by DDT in sediments seems to be the most important issue in the Mediterranean, despite the years of restriction of its production and use that have reduced the main inputs into the sea.

#### Acknowledgements

The European Commission (Research Directorate General-Environment Program) supported this study through the ELME project "European Lifestyles and Marine Ecosystems" (Contr. No. GOCE-CT-2003-505576). One of us (A.G.) wishes to acknowledge the Government of Catalonia for awarding her a PhD fellowship.

#### References

- Abd-Allah AM. Determination of DDTs and PCBs residues in Abu-Quir and El-Max Bays, Alexandria, Egypt. *Toxicol Environ Chem* 1992;36: 89–97.
- Abd-Allah AM, Abbas M. Residue level of organochlorine pollutants in the Alexandria region, Egypt. *Toxicol Environ Chem* 1994;41: 239–47.
- Adami G, Barbieri P, Piselli S, Predonzani S, Reisenhofer E. New data on organic pollutants in surface sediments in the harbour of Trieste. *Anal Chim* 1998;88: 745–54.
- Adami G, Barbieri P, Piselli S, Predonzani S, Reisenhofer E. Detecting and characterising sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (Harbour of Trieste, northern Adriatic Sea). *J Environ Monit* 2000;2: 261–5.
- ANZECC (Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality). *Arturmon: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, vol. II. Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand*; 2000.
- Arfi R, Patrii G. Impact of an urban pollution on the zooplankton part of a Neritina system (Marseille-Cortiou). *Hydrobiologia* 1987;144: 11–23.
- Badawy MI, Wahaab RA. Environmental impact of some chemical pollutants on Lake Manzala. *Int J Environ Health Res* 1997;7: 161–70.
- Barakat AO. Assessment of persistent toxic substances in the environment of Egypt. *Environ Int* 2004;30: 309–22.
- Barrick R, Becker S, Brown L, Beller H, Pastorok R. Sediment quality values refinement: 1988 update and evaluation of Puget Sound AET. Bellevue: PTI Environmental Services; 1988. Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Region 10- Office of Puget Sound.
- Bayona JM, Fernández P, Porte C, Tolosa L, Valls M, Albaigés J. Partitioning of urban wastewater organic microcontaminants among coastal compartments. *Chemosphere* 1991;23: 313–26.
- Bellan G, Bourcier M, Salen-Picard C, Amoux A, Casserly S. Benthic ecosystem changes associated with wastewater treatment at Marseille: implications for the protection and restoration of the Mediterranean coastal shelf ecosystems. *Water Environ Res* 1990;71: 483–93.
- BODC (British Oceanographic Data Centre). General Bathymetric Chart of the Oceans (GEBCO) Digital Atlas. UK: Natural Environmental Research Council; 2003.

- Bonamin V, Di Domenico A, Fanelli R, Ferri F, Baldassarri LT, Ziemacki G. Priority microcontaminants in sediment samples from the Venice Lagoon: examples of vertical and horizontal distribution and intra-site variability. *Organohalogen Compd* 1999;43: 303–7.
- Burgot T, Bocquacne G, Porte C, Dimet J, Santella RM. Bioindicators of pollutant exposure in the northwestern Mediterranean Sea. *Mar Ecol Prog Ser* 1996;131: 125–41.
- Cicero AM, Gabellini M, Morlino R, Veschetti R. Organohalogen compounds in harbour dredging sediments of Piombino (central Italy): assessment in environmental management. *Biol Mar Mediterr* 1998;5: 780–4.
- Crane JL, MacDonald DD. Applications of numerical sediment quality targets for assessing quality condition in a US Great Lakes area of concern. *Environ Manage* 2003;32: 128–40.
- Critto A, Carlon C, Marcomini A. Screening ecological risk assessment for the benthic community in the Venice Lagoon (Italy). *Environ Int* 2005;31: 1094–100.
- Chapman PM, Mann GS. Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA). *Mar Pollut Bull* 1999;38: 339–44.
- Chapman PM, Cano M, Fritz AT, Gaudet C, Menzie CA, Sprenger M, et al. Workgroup summary report on contaminated site cleanup decisions. In: Ingersoll CG, Dillon T, Biddinger G, editors. Ecological risk assessment of contaminated sediments. Pensacola, Florida: SETAC Press; 1997.
- Chapman PM, Allard PJ, Vigers GA. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions. *Mar Pollut Bull* 1999;38: 161–9.
- Chapman PM, Ho KT, Munnis Jr WR, Solomon K, Weinstein MP. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Mar Pollut Bull* 2002;44: 271–8.
- DelValls TA, Chapman PM. Site-specific sediment quality values for the Gulf of Cádiz (Spain) and San Francisco Bay (USA) using the sediment quality triad and multivariate analysis. *Cien Mar* 1998;24: 313–36.
- Di Toro DM, McGrath JA. Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. II. Mixtures and sediments. *Environ Toxicol Chem* 2000;19: 1971–82.
- Di Toro DM, Zarba CS, Hansen DJ, Berry WJ, Swartz RC, Cowan CE, et al. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non-ionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ Toxicol Chem* 1991;10: 1541–83.
- Duke LD, Taggart M. Uncertainty factors in screening ecological risk assessments. *Environ Toxicol Chem* 2000;19: 1668–80.
- EEA. State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment. Copenhagen: European Environment Agency; 1999.
- El-Dib MA, Budawy MI. Organochlorine insecticides and PCBs in water, sediment, and fish from the Mediterranean Sea. *Bull Environ Contam Toxicol* 1985;34: 216–27.
- Fattore E, Benfenati E, Mariani G, Cools E, Vezzoli G, Fanelli R. Analysis of organic micropollutants in sediment samples of the Venice Lagoon, Italy. *Water Air Soil Pollut* 1997;99: 237–44.
- Field LJ, MacDonald DD, Norton SB, Ingersoll CG, Severn CG, Smorong DE, et al. Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models. *Environ Toxicol Chem* 2002;21: 1993–2005.
- Fowler SW. PCBs and the environment: the Mediterranean marine ecosystem. In: Waid JS, editor. PCBs and the environment, vol. III. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1986.
- Frigiani M, Bellucci LG, Carraro C, Raccaneli S. Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon. *Chemosphere* 2001;43: 567–75.
- Galanopoulos S, Vgenopoulos A, Conispoliatis N. DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf, Greece. *Mar Pollut Bull* 2005;50: 520–5.
- Garrigues P, Narbonne JF, Lafaurie M, Ribera D, Lemaire P, Raoux C, et al. Banking of environmental samples for short-term biochemical and chemical monitoring of organic contamination in coastal marine environments: the GICBEM experience (1986–1990). *Sci Total Environ* 1993;139–140: 225–36.
- Gómez-Gutiérrez AI, Garmacho E, Bayona JM, Albaigés J. Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants. *Environ Pollut* 2007. doi:10.1016/j.envpol.2006.12.012.
- Gries TH, Waldow KH. Progress re-evaluating Puget Sound apparent effects thresholds (AETs). Volume E Amphipod and Equinoderm Larval AETs. Olympia: Washington Department of Ecology, Washington Department of Natural Resources; 1996.
- Hatzianestis I, Botsou F. Distribution of organochlorinated compounds in Saronikos Gulf sediments; Rhodes Island, Greece. Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes Island. Global Network for Environmental Science and Technology and Department of Environmental Studies of the University of the Aegean; 2005.
- Hatzianestis I, Sklivagou E, Georgakopoulou E. Hydrocarbons, pesticides and PCBs in sediments from Thermaikos Gulf, Greece. *Fresenius Environ Bull* 2001;10: 63–8.
- Hill RA, Chapman PM, Mann GS, Lawrence GS. Level of detail in ecological risk assessments. *Mar Pollut Bull* 2000;40: 471–7.
- Hyland JL, Van Dolah RF, Snoots TR. Predicting stress in benthic communities of southeastern U.S. estuaries in relation to chemical contamination of sediments. *Environ Toxicol Chem* 1999;18: 2557–64.
- Ingersoll CG, MacDonald DD, Wang N, Crane JL, Field JL, Haverland PS, et al. Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *Arch Environ Contam Toxicol* 2001;41: 8–21.
- Jones DS, Barnhouse LW, Suter II GW, Efronson RA, Field JM, Beauchamp JJ. Ecological risk assessment in a large river-reservoir: 3. Benthic invertebrates. *Environ Toxicol Chem* 1999;18: 599–609.
- Long ER, Morgan LG. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program, vol. 52. Seattle: NOAA Technical Memorandum NOS OMA; 1990.
- Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage* 1995;19: 81–97.
- Long ER, Field LJ, MacDonald DD. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem* 1998;17: 714–27.
- MacDonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll CG. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology* 1996;5: 253–78.
- MacDonald DD, Dipinto LM, Field J, Ingersoll CG, Long ER, Swartz RC. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls. *Environ Toxicol Chem* 2000a;19: 1403–13.
- MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000b;39: 20–31.
- Marcomini A, Bonamin V, Degetto S, Giacometti A. Occurrence of organochlorine pollutants in three dated sediment cores from the lagoon of Venice. *Organohalogen Compd* 1999;43: 373–82.
- Menard HW, Smith SM. Hypsometry of ocean basin provinces. *J Geophys Res* 1966;71: 4305–25.
- Micheletti C, Critto A, Carlon C, Marcomini A. Ecological risk assessment of persistent toxic substances for the clam *Tapes philippinarum* in the lagoon of Venice, Italy. *Environ Toxicol Chem* 2004;23: 1575–82.
- Moret I, Piazza R, Gambaro A, Benedetti M, Cescon P. Polychlorobiphenyls (PCBs) in the sediment and surface water of the Venice Lagoon. *Organohalogen Compd* 1999;40: 223–6.
- Narbonne JF, Daubeze M, Clerandau C, Garrigues P. Scale of classification based on biochemical markers in mussels: application to pollution monitoring in European coasts. *Biomarkers* 1999;4: 415–24.
- Neff JM, Word JQ, Gulbransen TC. Recalculation of screening level concentrations for nonpolar organic contaminants in marine sediments. Washington: Prepared by Battelle, Washington Environmental Program Office. U.S. Environmental Protection Agency; 1987.
- Pavoni B, Salizzato M, Volpi Ghirardini A. Organic micropollutants (PCB, PAH, chlorinated pesticides) in sediments of Venice "RII". Chemical analyses and toxicity tests using *Ibriio fisheri*. *Anal Chim* 1998;88: 189–200.
- Pellegrini D, Ausili A, Onorati F, Ciuffà G, Gabellini M, Bigongiari N, et al. Characterisation of harbour and coastal sediments: specific destination of dredged material. *Aquat Ecosyst Health Manag* 1999;2: 455–64.
- Piérard C, Bodzinski H, Garrigues P. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environ Sci Technol* 1996;30: 2776–83.

- R.N.O. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du R.N.O. 2. Les Contaminants Chimiques dans les Sédiments du Littoral Méditerranéen. IFREMER et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement; 1998.
- Riba I, Casado-Martinez C, Forja JM, DelValls TA. Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environ Toxicol Chem* 2004;23: 271–82.
- Ritter L, Solomon KR, Forget J, Stenshoff M, O'Leary C. A review of the persistent organic pollutants: DDT, aldrin, dieldrin, endrin, chlordane, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxaphene, polychlorinated biphenyls, dioxins and furans. Guelph ON: The International Programme on Chemical Safety (IPCS); 1995. PCS-95.39.
- SIDIMAR. Programma di Monitoraggio dell'Ambiente Marino Costiero 2001–2003; 2005. <http://www.sidimar.ipcs.it>
- Sprague JB, Ramsay BA. Lethal levels of mixed copper-zinc solutions for juvenile salmon. *J Fish Res Board Can* 1965;22: 425–32.
- Swartz RC. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environ Toxicol Chem* 1999;18: 780–7.
- Tolosa I, Bayona JM, Albaigés J. Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compound in Northwest Mediterranean sediments. *Environ Sci Technol* 1995;29: 2519–27.
- UN. Demographic yearbook. United Nations. Department of Economic and Social Affairs; 2003. <http://unstats.un.org/unsd/demographic/products/dyb/dyb2.htm>.
- UNEP. Regionally based assessment of persistent toxic substances. Mediterranean regional report. Geneva, Switzerland: UNEP; 2002.
- UNEP/FAO/WHO/IAEA. Assessment of the state of pollution of the mediterranean sea by organohalogen compounds. MAP technical report, vol. 39. Athens, Greece: UNEP; 1990.
- UNEP/MAP. Strategic action programme to address pollution from land-based activities. MAP technical reports series, vol. 119. Athens, Greece: UNEP; 1999a.
- UNEP/MAP. MEDPOL Phase III Programme for the assessment and control of pollution in the Mediterranean region. MAP technical series. Athens, Greece: UNEP; 1999b.
- UNEP/MAP. Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP technical reports series, vol. 141. Athens, Greece: UNEP; 2003.
- US-EPA. Technical basis for deriving sediment quality criteria for nonionic organic contaminants for the protection of benthic organisms by using equilibrium partitioning. EPA 822-R-93-011. Washington, DC: US Environmental Protection Agency. Office of Water; 1993.
- US-EPA. Guidelines for ecological risk assessment. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1998. EPA/630/R-95/002F.
- US-EPA/NOAA. Predicting toxicity to amphipods from sediment chemistry. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency; 2005.
- Vidal DE, Bay SM. Comparative sediment quality guideline performance for predicting sediment toxicity in southern California, USA. *Environ Toxicol Chem* 2005;24: 3173–82.
- Wafo E, Sarrazin L, Diana C, Shembri T, Lagde V, Monod JL. Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France). *Mar Pollut Bull* 2006;52: 104–20.
- Wenning RJ, Ingersoll CG. Summary of the SETAC Pellston Workshop on use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments; Fairmont, Montana, USA. Pensacola, FL, USA: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC); 2002.
- WHO. DDT and its derivatives-Environmental aspects. Environmental Health Criteria, vol. 83. Geneva: World Health Organization; 1989.
- Yamashita N, Masunaga S, Rizk MS, Urushigawa Y. Vertical profiles of organochlorine pesticides in sediment core from Nile River and Manzala Lake, Egypt. *Toxicol Environ Chem* 1997;58: 151–61.
- Yamashita N, Urushigawa Y, Masunaga S, Watah MI, Miyazaki A. Organochlorine pesticides in water, sediment and fish from the Nile River and Manzala Lake in Egypt. *Int J Environ Anal Chem* 2000;77: 289–303.

## 4.2.1. Discussió addicional als articles

El treball realitzat ha evidenciat que, tot i existir un volum considerable de dades sobre concentració de COPs als sediments mediterranis, aquesta informació és molt heterogènia i està generada amb diferents metodologies de mostreig i protocols analítics molt diversos. A més, existeix també una gran heterogeneïtat geogràfica i gran part de les dades disponibles estan localitzades a les costes de la zona nord i oest de la Mediterrània, mentre que existeixen grans buits d'informació en les àrees costaneres de l'est i sud de la regió i en les zones de mar obert. Aquestes mancances d'informació també s'han observat en altres matrius ambientals (*Mytilus galloprovincialis*), així com en l'estudi d'altres contaminants (EEA, 1999). Actualment, la fase III del programa MED POL està centrada en l'anàlisi d'una gran varietat de contaminants, entre ells els COPs, en diferents matrius ambientals (sediment, biota, aire i aigua) en part de les costes est i sud de la regió (Albània, Algèria, Croàcia, Xipre, Grècia, Israel, Marroc, Eslovènia, Síria, Tunísia i Turquia)<sup>22</sup>. Així, s'espera que en un futur pròxim augmenti el coneixement sobre l'estat de contaminació d'aquestes zones. De tota manera, encara quedaran alguns buits d'informació en determinades àrees de la regió (ex. costes d'Egipte, Líbia, el Líban i Montenegro i àrees de mar obert).

Els resultats d'aquest estudi evidencien la marcada necessitat d'implementar una xarxa de monitoratge general que tingui com a unitat bàsica d'estudi la conca mediterrània i superi així l'estudi parcial de zones concretes que moltes vegades fins i tot queden relacionades amb problemes de contaminació puntuals. Un altre aspecte també molt important és la implementació de programes de mostreig i anàlisi normalitzats que permetin generar dades comparables. En aquest sentit, la tasca desenvolupada pel programa MED POL ha de continuar sent clau per a la implementació d'aquests programes i el desenvolupament de les capacitats de tots els països de la regió per conèixer i controlar la contaminació de les seves costes.

La majoria de les àrees més contaminades (*hot spots*) es troben a la ribera nord de la conca, amb l'excepció de la zona propera a la desembocadura del Nil, una de les poques zones de la costa sud per la qual s'han trobat dades. A més, s'ha observat que els nivells de contaminació per PCBs són més elevats a la zona nord de la Mediterrània (zones de la mar Balear, el Lìgur, la mar Adriàtica, la mar Tirrena i la mar Jònica). És probable que aquest fet estigui relacionat amb el major desenvolupament industrial de les àrees del nord de la regió. De tota manera, cal tenir en compte que l'estudi de les zones que actualment es troben inexplorades en relació als COPs, molt probablement evidencii noves àrees amb concentracions elevades. Possiblement, la contaminació per DDTs sigui rellevant en molts dels països de l'est i sud de la conca que tradicionalment han basat gran part de la seva economia en les activitats agrícoles (UNEP/MAP, 2001; Blue Plan, 2005).

Tot i la gran variabilitat de les dades, s'observa una tendència general a la disminució de les concentracions amb el temps, sobretot evident en el cas dels DDTs. No es pot descartar que la millora de les metodologies analítiques (millor identificació i resolució dels compostos i reducció dels problemes de contaminació) hagi introduït una major precisió i provoqui una certa disminució de les concentracions de COPs. De tota manera, no es creu que aquesta sigui la raó de les tendències trobades ja aquesta disminució ha estat també descrita per altres matrius ambientals (sediment, musclos i altres invertebrats marins i teixits de dofins) i fins i tot, quan s'analitzaren mostres en un mateix laboratori i

---

<sup>22</sup> <http://195.97.36.231/medpol/>

amb la mateixa metodologia analítica (Picer i Piccer, 1990; Piccer i Piccer, 1991; Solé *et al.*, 1994; Piccer i Piccer, 1995; Villeneuve *et al.*, 1999; Aguilar i Borrell, 2005; Borrell i Aguilar, 2007; Deudero *et al.*, 2007). Així, la disminució de les concentracions ambientals reflecteix l'eficiència de les regulacions implementades sobre la producció i usos dels COPs (Barber *et al.*, 2005; Li i MacDonald, 2005; Breivik *et al.*, 2007). Les fonts actuals d'aquests compostos (remobilització ambiental, generació inadvertida, usos incontrolats i aplicacions específiques autoritzades) en cap cas assoleixen les emissions de l'època en què aquests compostos s'empraven massivament a tot el món. El fet que la disminució temporal dels DDTs sigui més perceptible és probable que indiqui una major eficiència de les mesures de restricció i/o una menor importància de les emissions difuses en comparació amb l'HCB i els PCBs (Solé *et al.*, 1994; Piccer i Piccer, 1995). En el cas de l'HCB, existeix una manca de dades de l'època prèvia al 1980 que limita l'estudi de la seva evolució temporal.

En el procés de recopilació de les guies de qualitat dels sediments (SQGs) s'ha vist que alguns dels valors existents són molt variables entre sí. Amb l'objectiu de superar aquesta limitació i obtenir una guia robusta es calculà el valor consensuat (Suter II, 2007). De tota manera, aquestes guies comporten una incertesa associada en la seva capacitat de predir la toxicitat del sediment que és molt difícil de quantificar. Així, en cap cas les guies estan destinades a ser emprades en un marc normatiu, sinó que tenen l'objectiu de contribuir a la valoració del risc de la contaminació dels sediments, la identificació d'aquelles zones especialment problemàtiques i aquells compostos que més contribueixen a la toxicitat global. En el cas dels sediments mediterranis, l'estudi realitzat ha permès identificar algunes zones on la probabilitat d'efectes adversos és més elevada i identificar el DDT com un dels COPs amb més importància en la toxicitat total. En un futur seria interessant i necessari estudiar amb més detall les zones on s'ha identificat un major risc, incloent estudis toxicològics, amb l'objectiu de concretar quin és el grau d'impacte actual i el paper que juguen els COPs.

La descripció dels nivells de contaminació d'una àrea determinada adquireix un valor afegit quan aquesta contaminació es relaciona amb el seu possible risc. De fet, l'estudi de la contaminació marina no només s'ha de basar en la descripció dels nivells, sinó que ha de ser capaç d'interpretar el seu risc ecològic mitjançant l'establiment de llindars toxicològics (Wu *et al.*, 2008). En altres regions del món s'han desenvolupat estàndards de qualitat dels sediments per valorar el nivell de contaminació de les seves costes (OSPAR, 1994; OSPAR, 1998; ANZECC, 2000). Tanmateix, la informació existent a la regió mediterrània és molt minsa i, de moment, no existeixen estàndards de qualitat específicament aplicables a la regió. En aquest sentit, els valors consensuats que s'han calculat en aquest estudi podrien ser un bon punt d'inici en l'establiment de les guies de qualitat dels sediments i d'altres matrius a la Mediterrània.

## 4.3. Conclusions

---



Les conclusions que es deriven dels resultats discutits en aquest capítol són les següents:

#### Informació recopilada:

- Les dades disponibles sobre contaminació per COPs als sediments mediterranis mostren una manca general d'homogeneïtat (metodologia de mostreig i protocols analítics calibrats). Tot i això, les tècniques d'informació geogràfica i l'estadística aplicada han permès identificar diverses tendències i actualitzar rigorosament les valoracions anteriors de manera que s'ha creat un marc de referència per l'estudi dels COPs a la regió.
- La zona nord-occidental de la Mediterrània és la més estudiada (el 84 % del total de les mostres es concentra a les zones del mar Balear, el Ligur, la mar Adriàtica i la Tirrena) mentre que s'observen mancances importants d'informació a les riberes del sud i est de la Mediterrània, així com en la zona de mar obert.
- Els PCBs són la família de compostos més estudiats, tot i que l'heterogeneïtat en l'expressió de les seves concentracions (Aroclor *vs* congèneres) obligà a l'adopció d'aproximacions per fer les dades comparables i s'augmentà l'error associat. Els DDTs són la segona família de compostos més estudiats, seguits de l'HCB, amb poques dades, ja que el seu estudi en la regió es va iniciar fonamentalment cap als anys vuitanta.
- No existeixen guies de qualitat pels sediments marins mediterranis que relacionin les concentracions de contaminants amb els possibles efectes negatius sobre l'ecosistema. Així, es van recopilar els llistats de qualitat desenvolupats a altres regions del món i es van consensuar (valors TEC, PEC i EEC). Malgrat això, és necessari poder validar aquestes llistats en estudis toxicològics desenvolupats a la pròpia regió mediterrània.

#### Nivells de contaminació i valoració del risc:

- Els PCBs són els compostos que presenten concentracions més elevades als sediments mediterranis, seguits dels DDTs i, finalment, l'HCB. De tota manera, aquesta tendència és altament variable en funció de la localització dels sediments (zones industrials, urbanes, desembocadura de rius, etc).
- Toxicològicament, la majoria de les dades recopilades (45 – 70%, depenent del COP considerat) és improbable que presentin efectes adversos sobre l'ecosistema marí ja que mostren concentracions per sota del llindar de toxicitat consensuat (TEC). D'altra banda, entre el 6 – 17% de les mostres tenen concentracions per sobre del llindar consensuat de toxicitat probable (PEC) i tenen una major probabilitat de produir efectes negatius sobre l'ecosistema marí receptor. La toxicitat dels sediments amb concentracions entre el nivell TEC i PEC és possible tot i menys probable i difícil de quantificar. Quan es consideren els nivells consensuats de toxicitat extrema (EEC) s'augmenta la probabilitat d'efectes adversos i només un 1 – 4% de les dades es situen per sobre d'aquests valors.
- Respecte a la toxicitat global provocada per la barreja de COPs, només un 48 % de les mostres en les que s'han analitzat els PCBs, DDT, DDE i DDD tenen concentracions per sota del llindar de toxicitat per cadascun d'ells,



mostres en les que l'absència de toxicitat és altament segura. D'altra banda, l'anàlisi de la toxicitat de la barreja de COPs mostrarà la importància del DDT en la toxicitat global. Aquest fet, conjuntament amb el coneixement que aquest plaguicida encara es continua emprant en alguns països mediterranis, indica que encara actualment aquest compost és d'importància a la regió.

#### Tendències espacials:

- Aquest estudi demostra que les principals fonts dels COPs a la Mediterrània estan relacionades amb les activitats industrials, urbanes o agrícoles desenvolupades a terra. Les mostres amb concentracions més elevades i el percentatge més alt de mostres probablement tòxiques es troben a la plataforma continental, mentre que les mostres situades a mar obert presenten concentracions baixes i amb una toxicitat improbable. Les costes de la ribera nord-occidental de la Mediterrània presenten nivells de PCBs més elevats probablement perquè històricament han tingut un major desenvolupament industrial.
- Les zones portuàries són les més contaminades amb COPs i en aquests espais és més probable que es produeixin efectes negatius sobre l'ecosistema. Els PCBs són especialment importants als nuclis urbans i/o les zones industrials, mentre que els DDTs tenen un paper rellevant a les desembocadures dels rius, probablement a causa de la influència de les activitats agrícoles.

#### Hot spots i nivells de contaminació de fons:

- S'han observat algunes localitzacions on la contaminació per COPs i el risc ecològic associat és espacialment important (*hot spots*). Entre d'altres, les zones més problemàtiques es troben al voltant de les ciutats d'Alexandria, Atenes (Piraeus), Barcelona, Marsella, Nàpols, Port-Said i Toulon. També cal destacar la llacuna de Venècia i les baies properes a la desembocadura del Nil. Al mateix temps, s'han establert per primera vegada nivells de contaminació de fons per COPs a la regió (*background levels*).
- Els punts especialment contaminants (*hot spots*) no només es troben en zones industrials i/o urbanes, sinó que també a la desembocadura de rius, àrees que els estudis previs sobre contaminació a la Mediterrània no recollien com problemàtiques. En algunes d'aquestes zones (ex. Ebre, Roine i Nil) és probable que les concentracions de COPs i, sobretot les concentracions de DDTs, provoquin algun efecte advers sobre la comunitat aquàtica.

#### Tendències temporals:

- Les concentracions de COPs disminueixen en funció del temps. Aquesta tendència és més visible en el cas dels DDTs la qual cosa indica que les restriccions sobre l'ús i la producció d'aquest compost van resultar més efectives que les dels PCBs i HCB, amb una major importància de les fonts d'emissió difuses. En el cas de l'HCB, la manca de dades de l'època prèvia al 1980, quan aquest compost encara s'emprava com a plaguicida, limita en gran mesura l'estudi temporal. Els nivells de contaminació de les zones de mar obert no disminueixen amb el temps, probablement perquè aquestes zones, més allunyades de la costa, presenten un temps de resposta més elevat.

## 4.4. Conclusions (english)



The main ideas and conclusions arising from this chapter are as follows:

#### Information compiled:

- Although the data available for POPs pollution in the Mediterranean sediments shows a general lack of homogeneity (in terms of sampling methodology and calibrated analytical protocols), the application of statistical and geographical information tools have allowed various trends to be tested, previous studies to be rigorously updated and frame of reference for the study of POPs in the region to be created.
- The north-western Mediterranean is the most studied area (84% of total samples are in the Balearic, Ligurian, Adriatic and Tyrrhenian Seas). However, there is a major lack of information on the southern and eastern Mediterranean, as well the open sea.
- PCBs are the most studied POPs, even though the heterogeneity in the expression of their concentrations (Aroclor *vs* congeners) means that approaches to enable data comparison must be adopted, thus increasing the associated error. DDTs are the second most frequently studied group of compounds, followed by HCB, for which few data is available because it has only been studied in the Mediterranean since the 1980s.
- Sediment Quality Guidelines (SQGs) were not found for the Mediterranean sediments. The quality thresholds developed in other regions of the world were therefore collected and averaged, and used as guidelines (TEC, PEC and EEC). However, it will be necessary to validate these thresholds in toxicological studies specifically carried out in the Mediterranean.

#### Levels of pollution and risk assessment:

- In general, PCBs showed the highest concentrations, followed by DDTs and HCB. However, this trend varies widely according to the location of sediments (industrial and urban areas, river mouth zones, etc.).
- It is unlikely that a large amount of the data collected (45 – 70 %, depending on the POPs considered) may point towards adverse effects in the marine ecosystem since it is below the agreed threshold of toxicity (TEC). On the other hand, between 6% and 17 % of the samples have concentrations above the agreed threshold of probable toxicity (PEC), indicating a higher probability of negative effects on receptive ecosystems. Toxicity in sediments with concentrations between TEC and PEC is possible, but less probable and difficult to calculate. Finally, only 1 – 4 % of samples are highly likely to have some adverse effect on the sea ecosystem, taking the agreed values of extreme toxicity (EEC) into consideration.
- When the overall toxicity is considered for the POPs as a whole, only 48% of the samples have concentrations under their respective threshold of toxicity. On the other hand, the analysis of toxicity of their mixtures showed the importance of DDT in the global toxicity. This, together with the knowledge that this pesticide still continues to be used in some Mediterranean countries, indicates that this compound keeps being a matter of concern in the region.

### Spatial trends:

- It has been demonstrated that the main sources of POPs in the Mediterranean are associated with the industrial, urban or agricultural activities undertaken on land. The samples with the highest concentration and the highest percentage of probably toxic samples are located on the continental shelf, while samples from the open sea showed low concentrations and a low toxicity probability. The north-western Mediterranean coast presents higher concentrations of POPs, probably as a result of higher levels of industrial development.
- Harbour areas are the most contaminated by all the POPs studied and present the highest probability of toxicity towards the marine ecosystem. PCBs are especially important in urban agglomerations and/or industrial areas but DDTs are more important in river mouths, probably due to the influence of agricultural activities.

### *Hot spots* and background levels:

- Various locations where the POP pollution and its ecological risk are especially important (*hot spots*) have been identified. Among others, the most problematic areas are around the cities of Alexandria, Athens (Piraeus), Barcelona, Marseille, Naples, Port Said and Toulon. The Venice lagoon and the lagoons located close to the mouth of the Nile are also of particular concern. POP background levels have also been established in the region for the first time.
- The most heavily polluted areas (*hot spots*) are found not only in industrial or urban areas, but also at the mouths of the rivers, which previous studies did not consider as suffering from a heavy impact. In some of these areas (e.g. Ebro, Rhone and Nile) it is probable that POP concentrations, and particularly DDTs, lead to adverse effects on the aquatic communities.

### Temporal trends:

- POPs have generally decreased over time, and most notably in the case of DDTs. Restrictions on the use and production of DDT could be more effective than for PCBs and HCB, with the diffuse sources of emission particularly important. The lack of data for HCB before 1980, when this compound was used as a pesticide, makes temporal study difficult. Levels of residual pollution in the open sea do not show any trend towards a decrease, probably because these areas have a shorter response time to the decrease in pollutant sources.

## 4.5. Referències

- Aguilar, A., Borrell, A. i Reijnders, P. J. H. 2002. Geographical and temporal variation in levels of organochlorine contaminants in marine mammals. *Marine Environmental Research*, 53: 425-452.
- Aguilar, A. i Borrell, A. 2005. DDT and PCB reduction in the western Mediterranean from 1987 to 2002, as shown by levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Marine Environmental Research*, 59: 391-404.
- Albaigés, J. 2005. Persistent Organic Pollutants in the Mediterranean Sea. En: Saliot, A. *The Mediterranean Sea*. Springer, Berlin, p. 89-149.
- ANZECC. 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, Artarmon NSW.
- Barber, J. L., Sweetman, A. J., van Wijk, D. i Jones, K. C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment*, 349: 1-44.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T. i Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47: 77-90.
- Blue Plan. 2005. A Sustainable Future for the Mediterranean. The Blue Plan's Environment and Development Outlook. Earthscan, London.
- Borja, A., Galparsoro, I., Solaun, O., Muxika, I., Tello, E. M., Uriarte, A. i Valencia, V. 2006. The European Water Framework Directive and the DPSIR, a methodological approach to assess the risk of failing to achieve good ecological status. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 66: 84-96.
- Borrell, A. i Aguilar, A. 2007. Organochlorine concentrations declined during 1987-2002 in western Mediterranean bottlenose dolphins, a coastal top predator. *Chemosphere*, 66: 347-352.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. i Jones, K. C. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach. 3. An update. *Science of the Total Environment*, 377: 296-307.
- Bunke, D. i Oldenburg, C. 2005. Indicators for chemicals: sources, impacts and policy performance. *Environmental Science and Pollution Research*, 12: 310-314.
- Cardellicchio, N. 1995. Persistent contaminants in dolphins: An indication of chemical pollution in the Mediterranean sea. *Water Science and Technology*, 32: 331-340.
- Cousteau, J.-Y. 1979. Rapport préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M.-Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un "bulletin de santé" de la Méditerranée. *IVes Journées Études Pollutions*, 21-31. C.I.E.S.M., Antalya.
- Chapman, P. M. i Mann, G. S. 1999. Sediment Quality Values (SQVs) and Ecological Risk Assessment (ERA). *Marine Pollution Bulletin*, 38: 339-344.
- Chapman, P. M., Wang, F., Adams, W. J. i Green, A. 1999. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science and Technology*, 33: 3937-3941.
- Deudero, S., Box, A., March, D., Valencia, J. M., Grau, A. M., Tintore, J., Calvo, M. i Caixach, J. 2007. Organic compounds temporal trend at some invertebrate species from the Balearics, Western Mediterranean. *Chemosphere*, 68: 1650-1659.
- Dexter, R. N. i Pavlou, S. P. 1973. Chlorinated hydrocarbons in sediments from southern Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 4: 188-190.
- EEA. 1999. State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. European Environmental Agency, Copenhagen.
- EEA. 2006. Priority issues in the Mediterranean environment. European Environment Agency (EEA) / United Nations Environmental Programme (UNEP), Copenhagen.
- Elder, D. L. i Villeneuve, J. P. 1977. Polychlorinated biphenyls in marine air, deep sediments and water of the Mediterranean Sea. *Thalassia Jugoslavica*, 13: 59-62.
- Fowler, S. W. 1986. PCBs and the environment: the Mediterranean marine ecosystem. En: Waid, J. S. *PCBs and the environment*. CRC Press, Florida, p. 210-239.

- Hill, R. A., Chapman, P. M., Mann, G. S. i Lawrence, G. S. 2000. Level of detail in ecological risk assessments. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 471-477.
- Hope, B. K. 2006. An examination of ecological risk assessment and management practices. *Environmental International*, 32: 983-995.
- Hopkins, T. S. 1999. The thermohaline forcing of the Gibraltar exchange. *Journal of Marine Systems*, 20: 1-31.
- Ingersoll, C. G., Dillon, T. i Biddinger, R. G. 1997. Ecological Risk Assessment of Contaminated Sediments. SETAC publications, Pensacola, FL.
- Karageorgis, A. P., Kapsimalis, V., Kontogianni, A., Skourtos, M., Turner, K. R. i Salomons, W. 2006. Impact of 100-year human interventions on the deltaic coastal zone of the Inner Thermaikos Gulf (Greece): A DPSIR framework analysis. *Environmental Management*, 38: 304-315.
- Leonzio, C., Lambertini, M., Massi, A., Focardi, S. i Fossi, C. 1989. An assessment of pollutants in eggs of audouin's gull (*Larus audouinii*), a rare species of the Mediterranean sea. *Science of the Total Environment*, 78: 13-22.
- Li, Y. F. i MacDonald, R. W. 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*, 342: 87-106.
- Lipiatou, E. i Saliot, A. 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 22: 297-304.
- Long, E. R. i MacDonald, D. D. 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4: 1019-1039.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G. i Berger, T. A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 39: 20-31.
- Marchand, M., Vas, D. i Duursma, E. 1975. Résidus de DDT et de Polychlorobiphényles (PCB) dans les moules, le sédiment et le plancton de la Côte Nord-ouest Méditerranéenne. En: *Iles Journées d'Études Pollutions*. C.I.E.S.M., Monaco, p. 171-174.
- Martin, J.-M. i Milliman, J. D. 1997. EROS 2000 (European River Ocean System). The western Mediterranean: an introduction. *Deep-Sea Research II*, 44: 521-529.
- Millot, C. 1999. Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 20: 423-442.
- Millot, C. i Taupier, I.-L. 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. En: Saliot, A. *The Mediterranean Sea*. Springer, Berlin, p. 31-66.
- Nikolaou, K., Basbas, S. i Taxiltaris, C. 2004. Assessment of air pollution indicators in an urban area using the DPSIR model. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13: 820-830.
- OSPAR. 1994. Ecotoxicological Assessment Criteria for Trace Metals and Organic Microcontaminants in the North-East Atlantic. OSPAR Commission, Scheveningen.
- OSPAR. 1998. Report of the Third OSPAR Workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria. 25-29 November 1996. OSPAR Commission, The Hague.
- Osterberg, C. i Keckes, S. 1977. The state of pollution of the Mediterranean Sea. *Ambio*, 6: 321.
- Picer, M. i Picer, N. 1991. Long-term trends of DDTs and PCBs in sediments samples collected from the Eastern Adriatic Coastal Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 47: 864-873.
- Picer, M. i Picer, N. 1995. Levels and long-term trends of polychlorinated biphenyls and DDTs in mussels collected from the eastern adriatic coastal waters. *Water Research*, 29: 2707-2719.
- Picer, N. i Picer, M. 1979. Monitoring of chlorinated hydrocarbons in water and sediment of the North Adriatic coastal waters. En: C.I.E.S.M. *Ives Journées d'Études Pollutions*. Antalya, p. 133-136.
- Picer, N. i Picer, M. 1990. Long-term trends of DDT and PCB concentration in mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Chemosphere*, 21: 153-158.

Pirrone, N., Trombino, G., Cinnirella, S., Algieri, A., Bendoricchio, G. i Palmeri, L. 2005. The Driver-Pressure-State-Impact-Response (DPSIR) approach for integrated catchment-coastal zone management: preliminary application to the Po catchment-Adriatic Sea coastal zone system. *Regional Environmental Change*, 5: 111-137.

REMPEC. 2008. Study of Maritime Traffic Flows in the Mediterranean Sea. Regional Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean Sea (REMPEC). Euromed co-operation on Maritime Safety and Prevention of Pollution from ships (SAFEMED). International Maritime Organization (IMO). Mediterranean Action Plan (MAP). United Nations Environmental Programme (UNEP).

RNO. 1998. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO 2. Les Contaminants Chimiques dans les Sediments du Littoral Mediterranean. FREMER et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

SIDIMAR. 2008. Programma di monitoraggio ambiente marino. <http://www.sidimar.ipzs.it/>.

Solé, M., Porte, C., Pastor, D. i Albaigés, J. 1994. Long-term trends of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides in mussels from the western Mediterranean coast. *Chemosphere*, 28: 897-903.

Suter II, G. W. 2007. Ecological Risk Assessment. Second Edition. CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.

Swindlehurst, R. J., Johnston, P. A., Tröndle, S., Stringer, R. L., Stephenson, A. D. i Stone, I. M. 1995. Regulation of toxic chemicals in the Mediterranean: the need for an adequate strategy. *Science of the Total Environment*, 171: 243-264.

Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. i Horvat, M. 1996. Contamination of Mediterranean (Côte d'Azur) coastal waters by organotins and irgarol 1051 used in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin*, 32: 335-341.

UNEP. 1995. Assessment of the State of Pollution in the Mediterranean Sea by Carcinogenic, Mutagenic and Teratogenic Substances. MAP Technical Reports Series. United Nations Environmental Programme, Athens.

UNEP. 2002. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Mediterranean Regional Report. United Nations Environmental Programme, Switzerland.

UNEP. 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report. United Nations Environmental Programme, Switzerland.

UNEP/FAO/WHO/IAEA. 1990. Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Organohalogen Compounds. MAP Technical Reports Series No. 39. United Nations Environmental Programme, Athens.

UNEP/MAP. 2001. Protecting the Mediterranean from land-based pollution. United Nations Environment Programme. Mediterranean Action Plan, Athens.

UNEP/MAP. 2005. Convention for the Protection of the Marine Environment and the Coastal Region of the Mediterranean and its Protocols. United Nations Environment Programme. Mediterranean Action Plan, Athens.

UNEP/MAP/MED POL. 2005. Transboundary Diagnostic Analysis (TDA) for the Mediterranean Sea. United Nations Environmental Programme. Mediterranean Action Plan, Athens.

Villeneuve, J.-P., Carvalho, F. P., Fowler, S. W. i Cattini, C. 1999. Levels and trends of PCB, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast: comparison of concentrations in 1973/1974 and 1988/1989. *Science of the Total Environment*, 237/238: 57-65.

Wenning, R. J. i Ingersoll, C. G. 2002. Summary of the SETAC Pellston Workshop on Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments; 17-22 August 2002. Fairmont, Montana, USA. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola FL.

World Bank 2008. <http://www.worldbank.org/>.

Wu, R. S. S., Chan, A. K. Y., Richardson, B. J., Au, D. W. T., Fang, J. K. H., Lam, P. K. S. i Giesy, J. P. 2008. Measuring and monitoring persistent organic pollutants in the context of risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 57: 236-244.





# CONCLUSIONS GENERALS

---

*"What we know is a drop, what we don't know is an ocean"*

Isaac Newton



Atès que les conclusions específiques de cadascun dels capítols ja s'han presentat, a continuació només s'indicaran els resultats més rellevants d'aquesta tesi.

### **Contaminació per COPs al Delta de l'Ebre**

L'estudi de les concentracions de COPs a l'aigua de l'Ebre mostrà que encara és un tema de certa preocupació, tot i que fa més de 30 anys que van començar les restriccions sobre la producció i ús d'aquests compostos. Les dades indiquen que encara en l'actualitat es produeixen aportacions no controlades de DDT a la zona deltaica. Aquestes entrades poden estar causades per l'arrossegament de partícules enriquides mobilitzades des de diferents indrets de la conca i/o introduir-se a partir de les activitats agrícoles (aplicació directa del DDT i/o indirecta a través del dicofol). La variabilitat estacional i geogràfica del lindà també indica l'existència d'aportacions recents d'aquest plaguicida. D'altra banda, les crescudes del riu provoquen un important augment de la descàrrega de COPs, bàsicament a la fase particulada, com a resultat de l'augment de l'escolament, la lixiviació, l'arrossegament de sòls i la remobilització dels sediments (ex. material dipositat als embassaments). Així, els períodes d'avinguda són claus en el còmput total de la descàrrega de COPs a la Mediterrània.

### **La falca salina al delta de l'Ebre i la distribució vertical de COPs**

La presència d'una falca salina persistent a l'estuari de l'Ebre provoca un canvi en la dinàmica vertical de diferents variables fisicoquímiques, així com de les concentracions de la matèria orgànica, dels COPs i altres compostos. La floculació induïda pel sobtat canvi salí vertical provoca un augment de quantitat de partícules en suspensió i la barreja de partícules de diversos orígens (orgànic i mineral). Aquest material es barreja a la vegada amb el material marí i les partícules suspeses pateixen una disminució general del seu contingut de carboni orgànic i de les concentracions de COPs. Tanmateix, la falca salina actua com una zona de retenció dels COPs ja que el seu moviment lent i la baixa renovació de l'aigua provoca que els contaminants es mantinguin a l'estuari. En absència de la falca, gran part d'aquesta contaminació es descarrega cap al mar. D'altra banda, tot i que la interfície vertical entre l'aigua dolça – falca salina juga un paper molt important en la transformació i acumulació de la matèria orgànica, no s'han detectat màxims molts evidents de COPs en aquesta zona.

### **La contaminació per COPs als sediments mediterranis i risc ecològic associat**

Tot i les limitacions trobades en el recull d'informació (manca de dades per les costes est i sud de la conca, inexistència de procediments de mostreig i d'anàlisi normalitzats i manca de guies de qualitat ecotoxicològica), s'han pogut observar algunes tendències. Des del punt de vista geogràfic, s'ha demostrat com la contaminació per COPs als sediments mediterranis és un problema localment important en algunes zones urbanes/industrials, àrees de descàrrega de rius i zones semitancades (ports i llacs costaners). Malgrat això, les concentracions i el seu risc ecològic associat decreixen ràpidament en les zones de mar obert. Des del punt de vista temporal, tot i la gran variabilitat de les dades, s'observa una disminució general de les concentracions als sediments des dels anys setanta fins a l'actualitat. Aquest fet indica una certa eficiència de les regulacions implementades.



# GENERAL CONCLUSIONS

---



The main conclusions of this Thesis are the following:

### **The contamination of Ebro Delta by POPs**

The study of the concentrations of POPs in the Ebro River showed that it is still a matter of concern, despite the fact that regulation of these pollutants began more than thirty years ago. It appears that, even today, some DDT inputs are occurring, which can be related to the mobilization of enriched particles from several places in the basin and/or to agricultural activities in the region (application of DDT or indirect input through dicofol). In the case of lindane, the seasonal and spatial variability also seems to indicate the existence of recent inputs of this pesticide in the area. On the other hand, the rises of the river flow leads to a significant increase in POP transport downstream, basically in the particulate phase, as a result of the increase in runoff, lixiviation, dragging of soils and the mobilization of sediments (ex. sediment stored in the dams). Flood episodes are thus contributing greatly to the total amounts of POPs annually discharged by the river into the Mediterranean.

### **The salt wedge in the Ebro Delta and the vertical distribution of POPs**

The presence of the salt wedge in the Ebro estuary produces a great change in the vertical profiles of various physicochemical variables, as well as the concentrations of organic matter, POPs and other compounds. Flocculation caused by the salinity gradient leads to an increase of suspended organic matter and the mixing of particles from different sources (organic and mineral). In the salt wedge, this material is also mixed with marine suspended particulate matter and the concentrations of organic carbon and POPs in the SPM decrease. However, due to the large amount of suspended matter in the salt wedge, this water body entraps a large amount of POPs and the low renewal levels and lack of movement of the saline water keep these pollutants in the estuary. In the absence of salt wedge, most of the contamination is discharged towards the sea. Although the interface between fresh and salty waters has a crucial role in the transformation and accumulation of organic matter, the results do not show important maxima of POPs in this region.

### **POPs in the Mediterranean sediments and ecological risk assessment**

In spite of all the limitations on gathering the existing information (lack of data in the eastern and southern Mediterranean, non-existence of standardised sampling and analytical procedures and ecotoxicological quality standards), some geographical and temporal trends can be discerned. It has been proved that POPs pollution in the Mediterranean sediments is a local problem and important in some urban and industrial locations, river discharge areas and semi-enclosed zones (harbours and coastal lagoons). In spite of this, the concentrations and their ecological risk are falling rapidly in open sea areas. Furthermore, despite the great variability of data over time, a general decrease of POPs concentrations in sediments since the 1970s can be seen, indicating a degree of efficiency in the implemented regulations.









Els contaminants orgànics persistents (COPs) són compostos tòxics, persistents, bioacumulables i capaços de ser mobilitzats pel transport atmosfèric a tot el planeta, incloses aquelles zones remotes on mai s'han produït ni emprat

En aquest treball s'estudia la contaminació dels ecosistemes aquàtics mediterranis per una selecció de COPs: els bifenils policlorats (PCBs), el diclorodifeniltricloroetà (DDT) i els seus derivats (DDE i DDD), els hexaclorociclohexans (HCHs) i l'hexaclorobenzè (HCB). L'estudi es realitza des de dos aproximacions ben diferenciades. Primerament, des d'un punt de vista concret, s'estudia l'estat de la contaminació actual i la dinàmica dels COPs en una zona històricament molt impactada per aquests compostos, el delta de l'Ebre. En aquest context, també s'aprofita per analitzar la distribució dels COPs en un perfil vertical estratificat del riu, a la seva desembocadura, com un exemple dels estuaris de falca salina desenvolupats a la Mediterrània. En segon lloc, des de una visió més general, s'analitza l'abast i risc ecològic de la utilització dels COPs a la conca mediterrània i s'empren els sediments superficials com a indicadors i integradors d'aquesta contaminació.