

# Transport difús de contaminants orgànics persistents en zones d'alta muntanya i impacte sobre la salut dels ecosistemes

## *Diffusive transport of persistent organic pollutants in high-mountain areas and its impact on the health of ecosystems*

Raimon M. Prats, Barend L. van Drooge, Pilar Fernández i Joan O. Grimalt  
*Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC)*

**Resum:** Les activitats antropogèniques han generat una contaminació difusa i global que afecta tots els ecosistemes i organismes, incloent-hi zones continentals tan remotes com l'alta muntanya. En aquestes zones remotes, els contaminants orgànics persistents s'hi incorporen a través del transport de llarg abast i la deposició atmosfèrica. El projecte CUANTOX respon a la necessitat de conèixer la composició química real d'aquesta contaminació, estudiant-la a l'aire, a l'aigua i als peixos de llacs d'alta muntanya del Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici; utilitzant metodologies de mostreig passiu de baix cost i d'impacte reduït sobre l'entorn, i avaluant-ne les tendències temporals i espacials.

**Paraules clau:** Contaminants orgànics persistents, llacs d'alta muntanya, mostreig passiu, aire, aigua, peixos.

**Abstract:** Anthropogenic activities have generated a diffuse global pollution that affects all ecosystems and organisms, including continental areas as remote as high mountains. Persistent organic pollutants reach these remote sites through long-range atmospheric transport and deposition. The CUANTOX project answers the need to determine the actual chemical composition of this pollution, studying the air, water, and fish from high-mountain lakes from the Aigüestortes i Estany de Sant Maurici National Park by using low-cost passive sampling methodologies with a small impact on the environment, and evaluating the temporal and spatial trends.

**Keywords:** Persistent organic pollutants, high-mountain lakes, passive sampling, air, water, fish.

## Introducció

L'augment i la intensificació de l'activitat humana relacionada amb l'increment poblacional i el desenvolupament de la societat industrialitzada, especialment a partir del segle xx, han donat lloc a un agreujament desmesurat de l'impacte de l'espècie humana sobre el planeta i els ecosistemes. La contaminació dels components físics i biològics del planeta suposa un gran risc, fins al punt que els processos ambientals es poden veure afectats adversament com a resultat de la incapacitat del medi per processar, neutralitzar o descompondre els subproductes nocius de l'activitat humana. Això pot pertorbar els ecosistemes, la biodiversitat i la salut. L'Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (OCDE) estima que, actualment, la producció global de productes sintètics és d'uns 300 milions de tones anuals i que s'utilitzen diàriament més de 100.000 compostos sintètics en tot tipus d'activitats. Aquest ús massiu d'espècies químiques ha

generat una capa de contaminació difusa que s'estén per tot el planeta, fins i tot a les zones més remotes i aïllades.

Un grup de compostos que interessin i preocupen especialment en química ambiental són els contaminants orgànics persistents (*persistent organic pollutants*, POP), que majoritàriament són compostos organohalogenats. La seva presència i distribució global s'han incrementat de manera substancial en les últimes dècades com a resultat de la utilització que se n'ha fet en diverses aplicacions (pesticides i herbicides en agricultura, additius en processos industrials, transformadors elèctrics, fluids hidràulics i intercanviadors de calor, additius en pintures, lubricants, etc.). Tot i que alguns d'ells ja estan prohibits o regulats per convenis internacionals, com el Conveni d'Estocolm de 2001 i les revisions posteriors ([www.pops.int](http://www.pops.int)), aquests compostos tenen una combinació particular de propietats fisicoquímiques que els fan romandre intactes durant períodes excepcionalment llargs de temps i en faciliten la distribució pel medi ambient. A més, tendeixen a acumular-se al teixit adipós dels organismes i poden mostrar toxicitat en els éssers vius, incloent-hi els humans.

Donada la seva tendència a escampar-se per tot el planeta amb relativa facilitat, és de vital importància l'estudi

d'aquests compostos en les diferents zones que en quedin afectades, no només per aclarir on se'n produeixen les principals emissions, sinó també per determinar l'abast de la seva influència en els ecosistemes més remots i fràgils.

### *Distribució global de contaminants: model de destil·lació global*

Les propietats fisicoquímiques de molts d'aquests contaminants, juntament amb les condicions ambientals, en permeten la transferència a zones del planeta allunyades dels seus focus d'emissió. Així, quan un compost químic s'introdueix al medi natural, passa per un seguit de processos físics, químics i biològics que poden derivar en canvis de fase en sèrie (volatilitzacions, condensacions, dissolucions, etc.) que determinin el transport i la destinació final d'aquests contaminants. El 1993, Wania i Mackay [1] van proposar l'efecte de destil·lació global com a model de distribució d'aquests compostos al planeta. Aquest model descriu el transport de contaminants orgànics persistents com una successió de cicles de volatilització i condensació en direcció a latituds més elevades i, per tant, més fredes (figura 1). El descens de la temperatura suposa un augment en la tendència dels contaminants a condensar-se o adsorbir-se en superfícies degut a l'alteració de les seves propietats fisicoquímiques,

de manera que se n'afavoreix l'acumulació en latituds i altituds altes, com és el cas dels pols i les zones d'alta muntanya.

### *El projecte CUANTOX*

L'estudi que aquí es presenta es desenvolupa dins el projecte CUANTOX («¿Cuán tóxica es la contaminación difusa?», CTM2015-71832-P), que planteja la caracterització química de la contaminació difusa, de caràcter ubic i d'origen antropogènic, en zones lacustres remotes d'alta muntanya. El projecte pretén determinar la presència, la concentració i la distribució de diversos contaminants orgànics persistents d'especial rellevància mediambiental a l'aire (fase gasosa i aerosols), a l'aigua (fase particulada i fase dissolta) i als peixos (truita comuna, *Salmo trutta*) de sis llacs de muntanya del Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici i de la Vall d'Aran (Alt Pirineu català), situats en un gradient altitudinal d'entre 1 600 i 2 500 metres sobre el nivell del mar (figura 2): l'estany de Llebre (1 619 m), l'estany Llong (2 004 m), l'estany de Sarradé (2 123 m), l'estany Redon (2 235 m), l'estany de Dellui (2 350 m) i l'estany de la Collada (2 453 m). No només es vol determinar els contaminants orgànics persistents d'origen industrial (com ara l'hexaclorobenzè, o HCB, o els bifenils policlorats, o PCB), els plaguicides (com ara el di-

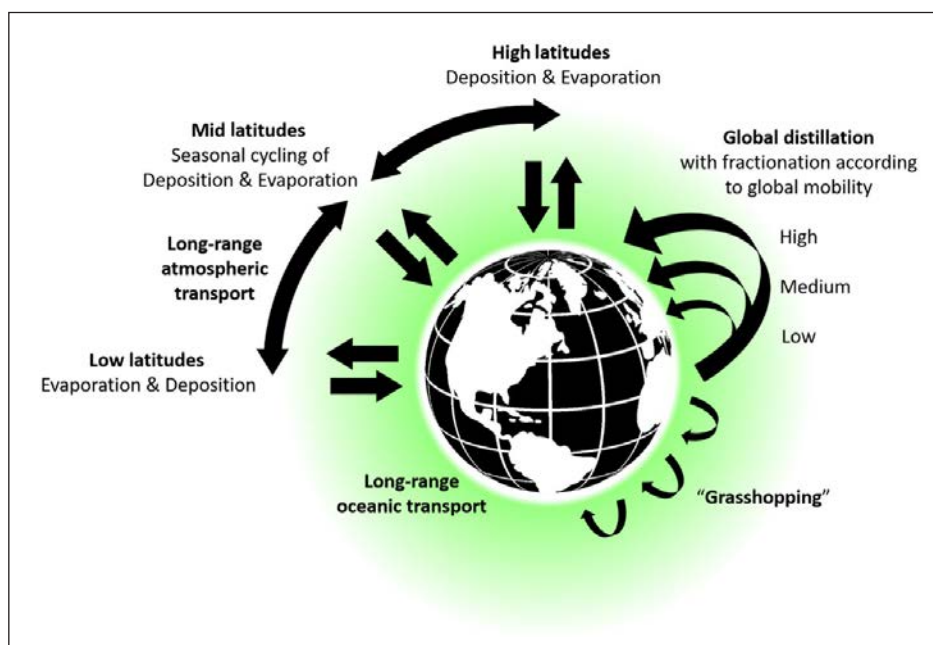


FIGURA 1. Representació gràfica dels processos de transport i distribució global de contaminants, segons el model de destil·lació global. Adaptat de Wania i Mackay [2].



FIGURA 2. Localització, al Pirineu català, dels llacs d'estudi al Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici i a la Vall d'Aran (estany Redon). Elaboració pròpia, amb mapes extrets de Google Maps.

clorodifeniltricloroetà, o DDT) o els subproductes de la combustió incompleta de matèria orgànica per a la generació d'energia (hidrocarburs aromàtics policíclics, o PAH), i comparar-los amb uns nivells determinats del passat, sinó que també es vol valorar l'impacte de nous grups de contaminants emergents, com ara els retardants de flama organofosforats (OPFR), cada vegada més utilitzats en productes de consum i construcció i sense regulacions establertes per al seu ús.

Una de les característiques més importants d'aquesta localització, per la qual s'ha triat per a aquest estudi, és l'aïllament geogràfic i la protecció institucional respecte de la resta d'espais ocupats i habitats per l'ésser humà. Aquest fet redueix l'afectació de l'activitat antropogènica sobre l'ecosistema i les possibles fonts locals de contaminació, i assegura en un grau més elevat que els contaminants que hi arriben ho fan a través del transport atmosfèric de llarg abast. Gràcies a aquesta mínima pertorbació de les condicions ambientals, també és possible l'estudi de diversos factors que determinen la distribució de contaminants en aquestes zones i entre els diferents compartiments ambientals, com ara la meteorologia, la temperatura atmosfèrica i de l'aigua, l'origen de les masses d'aire o les característiques de la conca hidrogràfica. D'altra banda, el fet que aquesta zona sigui remota i de difícil accés, degut a la seva orografia complexa, també és la raó principal de la utilització de mostrejadors passius per dur a terme la major part de l'estudi, tot i que es completarà amb altres dades obtingudes a partir de la recollida activa de mostres.

Finalment, s'estudiarà la possible associació entre els efectes toxicològics observats en els peixos d'aquestes zones i els nivells de contaminants, a través de la combinació d'anàlisis químiques i biològiques per a la determinació dels compostos potencialment responsables, tenint en compte que aquesta contaminació difusa representa el nivell basal al qual estan exposats tots els organismes, no només els que habiten les zones remotes.

### Mostreig passiu de contaminants

Tots els canvis de fase que experimenten els contaminants, descrits en una sèrie d'estudis de Mackay *et al.* [3], impliquen una distribució o partició de l'espècie química entre dues fases que es pot caracteritzar per coeficients de partició ( $K$ , ràtio de la quantitat d'un compost entre fases en situació d'equilibri). Així, hi ha coeficients de partició entre dues fases qualssevol en què un contaminant pugui distribuir-se, específics per a cada fase i compost, i dependents de les condicions ambientals:  $K_{AW}$  (aire-aigua),  $K_{WS}$  (aigua-sediment), etc. La determinació d'aquests valors obre les portes a l'estudi de la distribució de contaminants en el medi ambient no només de manera directa, sinó també a través de tècniques de mostreig passiu basades en la variació de la situació d'equilibri dels contaminants.

Normalment, l'obtenció de volums o quantitats grans de mostra de diferents compartiments ambientals (aire, aigua, sedi-

ments de llacs i estanys, vegetació i altres organismes) facilita la detecció de compostos a través del seu tractament i anàlisi química, de manera que els aparells captadors de grans dimensions, com ara les bombes d'aigua o d'aire, resulten molt eficaços. Tanmateix, les característiques de les localitzacions aïllades i de difícil accés, com les zones d'alta muntanya, en dificulten o impossibiliten la utilització: són aparells costosos, pesants, difícils de transportar i requereixen accedir a una font energètica per funcionar, per la qual cosa les seves emissions també poden ser contaminants en ambients relativament nets.

Durant les darreres dècades, l'avenç en el coneixement del comportament i de la partició dels compostos entre diferents fases ha derivat en l'aprofitament d'un altre tipus de metodologies de mostreig: els mostrejadors passius. Els dispositius de mostreig passiu (*passive sampling medium*, PSM) es basen en l'intercanvi de contaminants en el medi ambient amb una substància o material adsorbent a través d'equilibris de partició. La determinació dels coeficients de partició entre la fase estudiada (aire, aigua, etc.) i el material del PSM permet estimar els fluxos de compost entre fases i, per tant, les concentracions en els compartiments ambientals. Són fàcils d'utilitzar, econòmics, es poden desplegar a qualsevol lloc i no requereixen supervisió ni accés a una font energètica. Entre d'altres, dos esforços de cooperació global per a l'estudi de contaminants a l'aire i l'aigua arreu del món mitjançant la utilització de mostrejadors passius són les xarxes GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling [4, 5]) i AQUA-GAPS (Global Aquatic Passive Sampling [6, 7]).

El càlcul de concentracions de contaminants a través del mostreig i l'anàlisi per mitjà de tècniques clàssiques de captació activa de mostra, només requereix el coneixement de la quantitat de compost en una mostra i del volum de la mostra analitzada. En el cas del mostreig passiu, el volum de mostra és, *a priori*, desconegut, per la qual cosa és necessària una estratègia analítica que en permeti l'estimació. En aquest estudi s'ha utilitzat l'aproximació amb *performance reference compounds* (PRC). Els PRC són una sèrie de compostos no presents a la natura que comprenen un ampli rang de propietats fisicoquímiques. S'introdueixen dins el PSM abans d'exposar-lo, en quantitats molt petites però conegudes, i s'analitzen juntament amb la resta de compostos d'estudi després de recuperar el mostrejador. La comparació dels

nivells de PRC entre els PSM exposats i d'altres de no exposats (controls) permet determinar el nivell d'alliberament d'aquests compostos des del PSM cap a la fase estudiada (figura 3). Altres estudis han permès comprovar que aquest alliberament és inversament proporcional a la captació de contaminants de la fase estudiada al PSM [8, 9], per la qual cosa la determinació d'aquests fluxos per a cada compost, depenent de les seves propietats i les condicions ambientals (com la temperatura), permet obtenir una estimació dels volums efectius mostrejats.

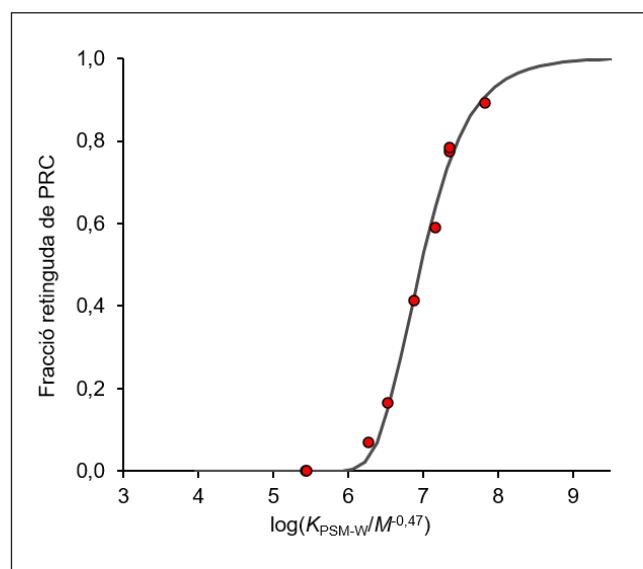


FIGURA 3. Corba ajustada per regressió no lineal de mínims quadrats al grau d'alliberament de PRC per a cada compost (expressat com a coeficient de partició d'un PRC entre el PSM i la fase estudiada:  $\log[K_{\text{PSM-W}}/M^{0,47}]$ ), calculat com la divisió entre la quantitat de PRC detectada en una mostra exposada al medi ambient i una de no exposada (control) durant el mateix període de temps (expressada com a fracció retinguda de PRC). Elaboració pròpia.

## Contaminants a l'aire de zones d'alta muntanya

Entre l'estiu de 2017 i l'hivern de 2019 es van recollir quatre sèries de mostres d'aire al voltant dels sis estanys estudiats utilitzant mostrejadors passius d'aire (*passive air samplers*, PAS). Es tracta de discs d'escuma de poliuretà (*polyurethane foam*, PUF) situats dins de recipients oberts al pas de l'aire però protegits contra la radiació solar i la precipitació [10] (figura 4). Es van desplegar durant períodes de mostreig de quatre a cinc mesos de mitjana, i se'ls va injectar una solució de PRC composta per sis congèneres de bifenils policlorats no presents al medi ambient (PCB 3, 9, 15, 32, 107 i 198). Junta-



ment amb els PAS-PUF, el desplegament d'aparells enregistradors de temperatura i humitat ambientals (enregistradors de dades o *data loggers*) a cada lloc de mostreig va permetre el control de les condicions climatològiques *in situ* i de manera individualitzada per a cada mostra.



FIGURA 4. Dispositius de mostreig passiu d'aire amb escumes de poliuretà (PAS-PUF, esquerra) i d'aigua amb làmines de polietilè de baixa densitat (PWS-LDPE, dreta). Fotografies: Raimon M. Prats.

Els PAS-PUF es recullen i es porten segellats dins de bosses d'ús tècnic i refrigerats a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  al laboratori, on s'extreuen els compostos amb Soxhlet durant sis hores amb hexà. Els extractes es purifiquen per cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC) i es concentren, i finalment s'analitzen per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS), a espectrometria de masses en tàndem (GC-MS/MS) o a espectrometria de masses d'alta resolució i exactitud (GC - Orbitrap MS), per detectar-hi i quantificar-hi els compostos.

L'equació que permet calcular la concentració d'un compost a l'aire ( $C_A$ ) a través dels PRC i les condicions ambientals del període de mostreig és la següent [11]:

$$C_A = \frac{n_{\text{PSM}}}{V_A} = \frac{n_{\text{PSM}}}{K'_{\text{PSM-A}} V_{\text{PSM}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{k_A t}{K'_{\text{PSM-A}} D_{\text{film}}} \right] \right\}} \quad (\text{eq. 1}),$$

on  $n_{\text{PSM}}$  és la quantitat de compost analitzada al PSM i  $V_A$  és el volum efectiu d'aire calculat per al període de mostreig.

Aquest volum es pot calcular a partir de  $K'_{\text{PSM-A}}$  (coeficient de partició PSM-aire de cada compost corregit per la densitat del

PSM),  $V_{\text{PSM}}$  (volum del PSM),  $k_A$  (coeficient de transferència de massa de la capa límit d'aire, calculat per a cada compost en funció de l'alliberament de PRC),  $t$  (temps de mostreig) i  $D_{\text{film}}$  (gruix efectiu del film).  $V_A$  és diferent per a cada zona de mostreig i per a cada contaminant, segons les seves propietats fisicoquímiques, ja que  $K'_{\text{PSM-A}}$  depèn de la constant de partició octanol-aire del compost ( $K_{\text{OA}}$ , un valor que permet predir el comportament de partició d'un compost entre fases quan una d'elles és l'aire), que depèn, al seu torn, de la temperatura mitjana del període de mostreig ( $T$ ).

## Resultats

Mitjançant l'equació 1, la quantitat de cada compost trobada a cada PAS-PUF pot traduir-se en una concentració a l'aire. A manera d'exemple, a la figura 5 es pot observar la mitjana de la suma de concentracions observades per als tres primers períodes de mostreig de vint PAH (no tots s'han detectat a les mostres), set PCB, cinc OPFR i un pesticida organoclorat (HCB).

Generalment, les concentracions de contaminants en aquestes zones remotes són relativament baixes, de l'ordre de pocs  $\text{pg m}^{-3}$ . S'han observat concentracions d'alguns PAH, com ara el fluorè i el fenantrè, de  $50\text{-}300\text{ pg m}^{-3}$ , o el fluorantè, de  $30\text{-}50\text{ pg m}^{-3}$ , i concentracions més baixes d'altres compostos. Una dada a la qual cal fer menció és el nivell de  $\Sigma\text{OPFR}$  a l'estany Redon (observeu que l'escala del gràfic és logarítmica): tot i que la majoria d'OPFR es troben sovint per sota d' $1\text{ pg m}^{-3}$ , i ben pocs, per sobre de  $50\text{ pg m}^{-3}$ , un dels compostos (el trifetil fosfat, TPHP) s'ha trobat en concentracions de  $0,5\text{-}15\text{ ng m}^{-3}$  en repetides ocasions i en duplicats, fet probablement causat per una contaminació local a la zona de mostreig. La presència d'alguns d'aquests compostos emergents a l'aire de zones d'alta muntanya en concentracions perceptibles és motiu de preocupació. Aquests, però, són resultats preliminars de l'estudi i és difícil establir tendències quant a la variació de la concentració d'aquests compostos entre llacs o entre períodes de mostreig. Tot i així, la poca variació observada indica una distribució bastant homogènia a l'atmosfera remota de les muntanyes. No obstant això, està previst dur a terme una anàlisi més exhaustiva que tingui en compte els compostos individuals, així com totes les variables ambientals, climatològiques, temporals i geogràfiques que puguin afectar aquests nivells.

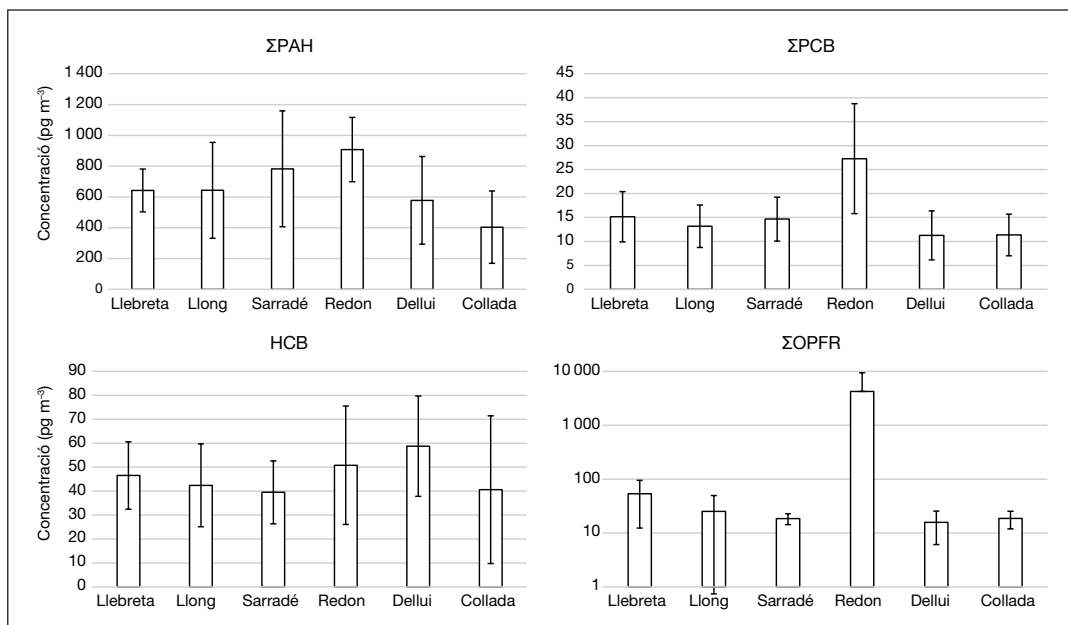


FIGURA 5. Mitjanes (i desviacions estàndard) de les sumes de les concentracions (PAS, en  $\text{pg m}^{-3}$ ) de diferents grups de compostos orgànics persistents (PAH, PCB, OPFR i HCB) als sis llacs durant els tres primers períodes d'exposició. Elaboració pròpia.

## Contaminants a l'aigua d'estanys d'alta muntanya

Entre l'estiu de 2017 i l'estiu de 2019 es van recollir dues sèries de mostres d'aigua dels sis llacs estudiats utilitzant mostrejadors passius d'aigua (*passive water samplers*, PWS). En aquest cas, són làmines de polietilè de baixa densitat (*low-density polyethylene*, LDPE) que queden submergides sota la superfície (i, a l'hivern, el gel) dels llacs durant períodes d'un any [12] (figura 4), dins la matriu de les quals es va introduir un grup de dotze PRC no presents a la natura (PCB 1, 2, 3, 10, 14, 21, 50, 55, 104, 145, 78 i 204) abans d'exposar-les.

Els PWS es recullen, se'n neteja el biofilm que hi hagi pogut créixer i es refrigera a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  fins que s'extreuen per Soxhlet amb acetonitril durant sis hores. De nou, els extractes es purifiquen per HPLC, es concentren i s'analitzen per GC-MS, GC-MS/MS, o GC - Orbitrap MS a fi de detectar-hi i quantificar-hi els compostos.

De manera anàloga al càlcul de concentracions a l'aire, en el cas de la concentració a l'aigua ( $C_w$ ) també és necessari determinar un volum efectiu d'aigua mostrejat,  $V_w$  [13, 14]:

$$C_w = \frac{n_{\text{PSM}}}{V_w} = \frac{n_{\text{PSM}}}{K_{\text{PSM-W}} m_{\text{PSM}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{F A t}{K_{\text{PSM-W}} m_{\text{PSM}} M^{-0,47}} \right] \right\}} \quad (\text{eq. 2}),$$

on, en aquest cas,  $K_{\text{PSM-W}}$  és la constant de partició PSM-aigua,  $m_{\text{PSM}}$  és la massa del PSM,  $M$  és la massa molecular de cada compost i  $F$  i  $A$  són paràmetres amb significació ambiental que s'ajusten per a cada mostra en funció de l'alliberament dels PRC, influïts per altres paràmetres com ara la temperatura i el flux de l'aigua. Novament,  $V_w$  serà diferent per a cada compost, ja que depèn de  $M$  i de  $K_{\text{PSM-W}}$ , que, al seu torn, depèn de la constant de partició octanol-aigua de cada espècie química,  $K_{\text{ow}}$ .

## Resultats

Igual que amb els PAS-PUF, amb els PWS-LDPE utilitzem l'equació 2 per calcular les concentracions en fase dissolta d'aigua dels contaminants analitzats. A la figura 6 es poden observar les mitjanes de la suma de concentracions per a diversos grups de PAH, PCB, OPFR i HCB dels primers dos anys de mostreig.

Podem veure que les concentracions de compostos individuals sempre solen trobar-se en el rang dels  $\text{pg L}^{-1}$ , especialment en el cas dels PCB (concentracions de congèneres individuals de  $0,01-0,7\text{ pg L}^{-1}$ ) i els pesticides com l'HCB ( $3-14\text{ pg L}^{-1}$ ). Aquí, però, sí que podem observar *a priori* una tendència de la majoria dels PAH i algun altre compost, com l'HCB, amb la zona

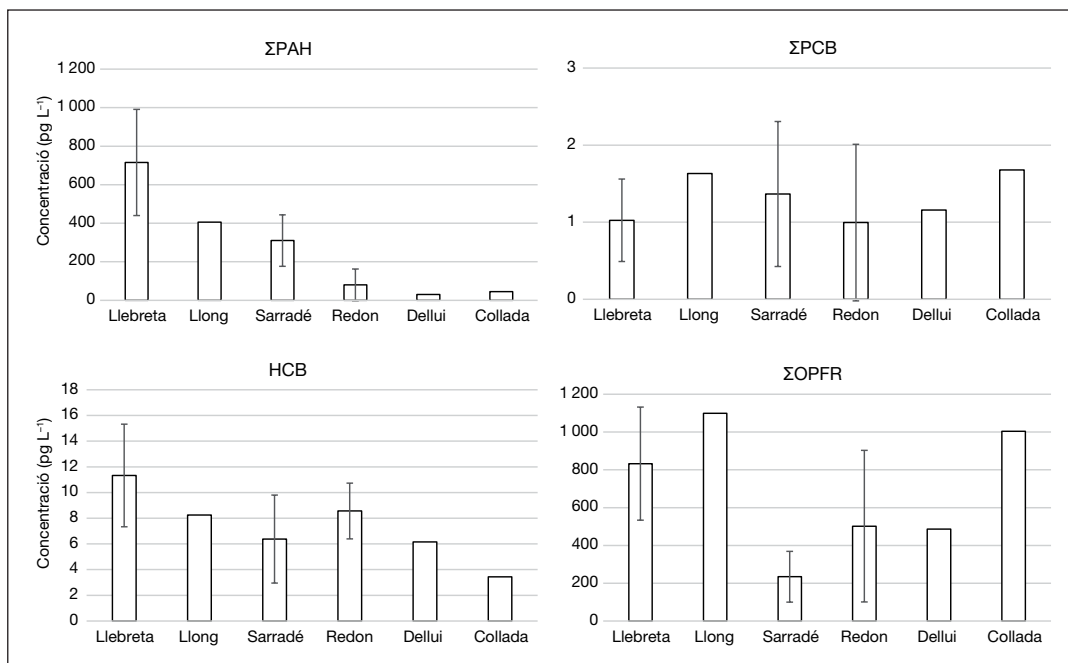


FIGURA 6. Mitjanes de les sumes de les concentracions (PWS, en  $\text{pg L}^{-1}$ ) de diferents grups de compostos orgànics persistents (PAH, PCB, OPFR i HCB) als sis llacs durant els dos primers períodes d'exposició. Elaboració pròpia.

de mostreig, que indica una disminució potencial de la concentració en la fase dissolta de l'aigua quan s'incrementa l'altitud. Aquestes tendències en la fase dissolta de l'aigua no necessàriament contradiuen el model de destil·lació global (pel qual els estanys a una temperatura inferior tendeixen a acumular més compostos), ja que a baixes temperatures s'incrementa l'adsorció de compostos en partícules i sediments i l'absorció en organismes. En el cas dels PAH, aquesta tendència aparent és causada principalment pel retè, un compost dissolt en grans quantitats a l'aigua dels tres estanys d'altitud inferior, que probablement és producte de processos naturals de diagènesi a partir de la degradació de compostos com l'àcid deshidroabiètic present a la matèria vegetal. El pas següent en la recerca consisteix en una anàlisi més concreta, compost a compost i on intervinguin la resta de variables, per poder extreure'n conclusions sòlides i sense biaix.

## Contaminants en peixos d'estanys d'alta muntanya

Les regions d'alta muntanya que tenen llacs i estanys amb població de peixos constitueixen ecosistemes clau per investigar els efectes de la contaminació. Molts dels components de la contaminació difusa no tenen un equivalent al medi natural i

són d'origen estrictament antropogènic, per la qual cosa els organismes vius al llarg de l'evolució mai hi han estat exposats i el seu metabolisme no té mecanismes específics per eliminar-los. En genètica molecular es tendeix a utilitzar peixos com a models de toxicitat en vertebrats per investigar els modes d'acció dels contaminants, fet que situa els peixos d'alta muntanya com a organismes sentinella especialment útils per estudiar els efectes provocats per la contaminació difusa.

En treballs anteriors s'ha mostrat una distribució altitudinal de les concentracions d'alguns compostos d'especial rellevància al teixit muscular dels peixos en llacs d'alta muntanya europeus: les concentracions més elevades s'han registrat als llacs de més altitud i a una temperatura inferior [15, 16]. Aquesta tendència altitudinal és coherent amb el model de destil·lació global, pel qual els compostos que arriben a zones d'alta muntanya de latituds temperades es condensen, s'adsorbeixen en matèria particulada i s'acumulen en sediments dels llacs en zones de temperatura inferior amb més facilitat, donades les seves propietats fisicoquímiques [17]. Aquests compostos són hidrofòbics, per la qual cosa tendeixen a bioacumular-se als teixits lipídics dels organismes presents en aquests sistemes aquàtics, i es biomagnifiquen al llarg de les cadenes tròfiques [18, 19], fet que n'augmenta el potencial per provocar efectes tòxics. En estudis anteriors s'ha demos-

trat que les concentracions d'alguns contaminants en truites de llacs d'alta muntanya són suficients per donar lloc a una activitat estrogènica [20], i s'han observat per primera vegada conseqüències fisiològiques en individus mascles sotmesos a estrès de feminització [21], així com altres activitats biològiques que es poden relacionar amb la contaminació ambiental [22, 23].

Aquests treballs estudiaven les distribucions dels contaminants en diferents llacs d'Europa, per la qual cosa no es pot descartar la influència regional en les tendències altitudinals observades. Per eliminar aquesta influència, altres treballs s'han centrat en l'estudi de llacs d'una determinada regió situats al llarg d'un gradient vertical d'altitud, per investigar l'efecte específic de la temperatura en la distribució dels contaminants en truites d'estanys europeus [24, 25], i han mostrat l'existència de correlacions entre la concentració d'alguns compostos i l'altitud, però no sempre amb resultats concordanants. Per això, en aquest projecte no només es planteja la investigació de la presència i les concentracions de contaminants als peixos en llacs dels Pirineus situats a altituds diferents, sinó que també es té la intenció de comparar els resultats amb la resta d'informació extreta de les anàlisis d'aire i aigua dels llacs d'estudi, així com amb anàlisis de contaminants orgànics persistents fetes amb anterioritat.

### *Mostreig i anàlisi química i toxicològica de peixos*

El setembre de 2017 es va dur a terme la captació d'una mitjana de quinze espècimens de truita comuna (*Salmo trutta*) de cadascun dels sis llacs d'alta muntanya estudiats. De cada organisme se'n va determinar la mida, el pes i l'edat (*a posteriori*, mitjançant l'anàlisi dels otòlits), i se'n van prendre mostres de teixit muscular, de l'hepatopàncrees i de la vesícula biliar.

Alguns resultats preliminars de les anàlisis biològiques realitzades a partir de les mostres d'hepatopàncrees confirmen la correlació entre els gens de resposta als estrògens (receptor d'estrògens, *zrp1*, vitelHogenina) i l'estat reproductiu de les femelles, però no dels mascles, i també el gradient tèrmic i altitudinal observat prèviament per a l'expressió del citocrom *cyp1a*, probablement relacionat amb el nivell de diversos contaminants persistents [22]. De tota manera, encara cal estudiar aquests resultats en combinació amb els que s'estan obtenint actualment de les anàlisis químiques en mostres de

múscul i hepatopàncrees dels peixos dels llacs. Així, s'espera obtenir una visió global de les interaccions entre la presència i la concentració de contaminants i els possibles efectes toxicològics en els individus analitzats, i també conclusions sòlides pel que fa a la caracterització dels efectes de la contaminació difusa.

## Conclusions

Els sistemes de mostreig utilitzats per estudiar la contaminació difusa en zones lacustres de sis estanys remots d'alta muntanya del Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici i de la Vall d'Aran són eines eficients i eficaces que han permès determinar la presència i la concentració de diferents famílies de contaminants persistents en la fase gasosa de l'aire i la fase dissolta de l'aigua. Els resultats obtinguts es troben generalment en rangs de concentració baixos, que són els que s'esperen en una zona continental remota. Els compostos orgànics persistents, en general, presenten unes concentracions homogènies entre els llacs pel que fa als nivells en la fase gasosa de l'aire, i una disminució de les concentracions als llacs de més altitud quant a la fase dissolta de l'aigua. Tanmateix, és necessari un estudi precís de la distribució entre compartiments ambientals; la variació entre períodes de mostreig, i l'efecte de diverses variables ambientals, geogràfiques i geològiques, com ara la temperatura, la precipitació o la cobertura de les conques hidrogràfiques, per poder establir associacions entre les observacions i els models de predicció o els resultats obtinguts en les anàlisis químiques i toxicològiques dels peixos que habiten aquests ecosistemes.

## Agraïments

Aquest treball ha estat finançat pel Pla Nacional d'R+D+I del Ministeri de Ciència i Innovació (CUANTOX, CTM2015-71832-P). Raimon M. Prats agraeix també la beca predoctoral FPI del Ministeri de Ciència i Innovació (BES-2016-076339).

## Referències i altres fonts

[1] WANIA, F.; MACKAY, D. «Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in Polar Regions». *Ambio*, 22 (1993), p. 10-18.



- [2] WANIA, F.; MACKAY, D. «Tracking the distribution of persistent organic pollutants». *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996), p. 390A-396A.
- [3] MACKAY, D.; ARNOT, J. A.; WEBSTER, E.; REID, L. «The evolution and future of environmental fugacity models». A: DEVILLERS, J. (ed.). *Ecotoxicology modelling*. Berlin: Springer, 2009, p. 355-375.
- [4] POZO, K.; HARNER, H.; WANIA, F.; MUIR, D. C. G.; JONES, K. C.; BARRIE, L. A. «Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study». *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), p. 4867-4873.
- [5] POZO, K.; HARNER, T.; LEE, S. C.; WANIA, F.; MUIR, D. C. G.; JONES, K. C. «Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study». *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009), p. 796-803.
- [6] LOHMANN, R.; MUIR, D. C. G. «Global aquatic passive sampling (AQUA-GAPS): Using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world». *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010), p. 860-864.
- [7] LOHMANN, R.; MUIR, D. C. G.; ZENG, E. Y.; BAO, L.-J.; ALLAN, I. J.; ARINAITWE, K.; BOOIJ, K.; HELM, P.; KASERZON, S.; MUELLER, J. F.; SHIBATA, Y.; SMEDES, F.; TSAPAKIS, M.; WONG, C. S.; YOU, J. «Aquatic global passive sampling (AQUA-GAPS) revisited: First steps toward a network of networks for monitoring organic contaminants in the aquatic environment». *Environ. Sci. Technol.*, 51 (2017), p. 1060-1067.
- [8] MOECKEL, C.; HARNER, T.; NIZZETTO, L.; STRANDBERG, B.; LINDROTH, A.; JONES, K. C. «Use of depuration compounds in passive air samplers: Results from active sampling-supported field deployment, potential uses, and recommendations». *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009), p. 3227-3232.
- [9] RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; KOBILIZKOVA, M.; KLANOVA, J. «Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties». *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010), p. 362-367.
- [10] SHOEIB, M.; HARNER, T. «Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants». *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002), p. 4142-4151.
- [11] HARNER, T.; SU, K.; GENUALDI, S.; KARPOWICZ, J.; AHRENS, L.; MIHELE, C.; SCHUSTER, J.; CHARLAND, J.-P.; NARAYAN, J. «Calibration and application of PUF disk passive samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs)». *Atmos. Environ.*, 75 (2013), p. 123-128.
- [12] ADAMS, R. G.; LOHMANN, R.; FERNÁNDEZ, L. A.; MACFARLANE, J. K.; GSCHWEND, P. M. «Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments». *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007), p. 1317-1323.
- [13] BOOIJ, K.; SMEDES, F. «An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers». *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010), p. 6789-6794.
- [14] LOHMANN, R.; BOOIJ, K.; SMEDES, F.; VRANA, B. «Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water». *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 19 (2012), p. 1885-1895.
- [15] GRIMALT, J. O.; FERNÁNDEZ, P.; BERDIÉ, L.; VILANOVA, R.; CATALÁN, J.; PSENNER, R.; HOFER, R.; APPLEBY, P. G.; LIEN, L.; ROSSELAND, B. O.; MASSABUAU, J. C.; BATTARBEE, R. W. «Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas». *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001), p. 2690-2697.
- [16] VIVES, I.; GRIMALT, J. O.; CATALÁN, J.; ROSSELAND, B.; BATTARBEE, R. «Influence of altitude and age in the accumulation of organochlorine compounds in fish from high mountain lakes». *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), p. 690-698.
- [17] FERNÁNDEZ, P.; GRIMALT, J. O. «On the global distribution of persistent organic pollutants». *Chimia*, 57 (2003), p. 514-521.
- [18] SCHINDLER, D. W.; KIDD, K. A.; MUIR, D. C. G.; LOCKHART, W. L. «The effects of ecosystem characteristics on contaminant distribution in northern freshwater lakes». *Sci. Total Environ.*, 160-161 (1995), p. 1-17.
- [19] SHUNTHIRASINGHAM, CH.; WANIA, F.; MACLEOD, M.; LEI, Y.; QUINN, C. L.; ZHANG, X.; SCHERINGER, M.; WEGMANN, F.; HUNGERBÜHLER, K.; IVEMEYER, S.; HEIL, F.; KLOCKE, P.; PACEPAVICIUS, G.; ALAEE, M. «Mountain cold-trapping increases transfer of persistent organic pollutants from atmosphere to cows' milk». *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013), p. 9175-9181.
- [20] GARCÍA-REYERO, N.; VIVES, I.; FERNÁNDEZ, P.; GRIMALT, J. O.; PIÑA, B. «Endocrine disruption activity associated to organo-chlorine compounds in fish extracts from European mountain lakes». *Environ. Pollut.*, 145 (2007), p. 745-752.
- [21] JARQUE, S.; QUIRÓS, L.; GRIMALT, J. O.; GALLEGU, E.; CATALÁN, J.; LACKNER, R.; PIÑA, B. «Background fish feminization effects in European remote sites». *Nature Sci. Rep.*, 5 (2015), p. 11292-11297.
- [22] JARQUE, S.; GALLEGU, E.; BARTRONS, M.; CATALÁN, J.; GRIMALT, J. O.; PIÑA, B. «Altitudinal and thermal gradients of hepatic Cyp1A gene expression in natural populations of *Salmo trutta* from high mountain lakes and their correlation with organohalogen loads». *Environ. Pollut.*, 158 (2010), p. 1392-1398.
- [23] JARQUE, S.; BOSCH, C.; CASADO, M.; GRIMALT, J. O.; RALDÚA, D.; PIÑA, B. «Analysis of hepatic deiodinase 2 mRNA levels in natural fish lake populations exposed to different levels of

putative thyroid disrupters». *Environ. Pollut.*, 187 (2014), p. 210-213.

[24] GALLEGO, E.; GRIMALT, J. O.; BARTRONS, M.; LÓPEZ, J. F.; CAMARERO, L.; CATALÁN, J.; STUCHLIK, E.; BATTARBEE, R. «Altitudinal gradients of PBDEs and PCBs in fish from European high mountain

lakes». *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007), p. 2196-2202.

[25] VIVES, I.; GRIMALT, J. O.; LACORTE, S.; GUILLAMON, M.; BARCELÓ, B.; ROSSELAND, B. O. «Polybromodiphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland». *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), p. 2338-2344.



R. M. Prats



B. L. van Drooge



P. Fernández



J. O. Grimalt

**Raimon M. Prats** és graduat en química per la Universitat de Barcelona (UB) des de l'any 2015 i màster oficial en química analítica per la UB, i va cursar una beca ERASMUS als departaments de Limnologia i Química Analítica de la Universitat d'Uppsala (Suècia) l'any 2016. Actualment és doctorand a l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC) pel programa de química analítica i medi ambient de la UB: estudia la contaminació orgànica ambiental a l'aire, l'aigua i els peixos de zones remotes d'alta muntanya al Pirineu català.

**Barend L. van Drooge** és llicenciat en ciències ambientals als Països Baixos des de l'any 1998 i doctor en ciències ambientals per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) des de l'any 2004. Després d'una estada postdoctoral al Joint Research Centre (JRC) de la Comissió Europea (Itàlia), és investigador Ramón y Cajal a l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC) des de 2009. La seva recerca gira entorn de l'estudi dels contaminants atmosfèrics, el seu mode de transport i el seu impacte en la salut i el medi natural en zones remotes, rurals i urbanes.

**Pilar Fernández** és llicenciada en química des de l'any 1985 i doctora en química ambiental des de 1991, en ambdós casos per la Universitat de Barcelona (UB). Després d'una estada postdoctoral a l'Institut Federal Suís de Ciència i Tecnologia Aquàtiques (EAWAG), és científica titular a l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC) des de 2002. La seva recerca més recent estudia la contaminació per compostos orgànics i la seva distribució en zones remotes d'alta muntanya europees, així com urbanes i industrials, i la influència de les condicions ambientals i meteorològiques sobre els nivells de contaminació.

**Joan O. Grimalt** és enginyer químic per l'Institut Químic de Sarrià (IQS) des de l'any 1978, llicenciat en ciències químiques per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) des de 1979, doctor en ciències químiques per la UAB des de 1983 i professor d'investigació del Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) des de 1992. Va ser director de l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC) entre 2008 i 2018, i director del Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC) entre 2012 i 2018. Geoquímic orgànic ambiental de trajectòria llogarada, ha dedicat la seva investigació a l'estudi dels compostos orgànics naturals i antropogènics com a indicadors del canvi climàtic i de l'estat de salut dels ecosistemes i organismes (incloent-hi els humans).