

ment nacional, haurien de potenciar el seu paper a la nostra societat i facilitar i estimular, amb els mitjans humans i materials adequats, que l'Institut pugui dur a terme la seva tasca amb dignitat i eficàcia. Així enfortirem la nostra pròpia

identitat i podrem participar plenament, sense córrer riscos innecessaris, en l'actual procés de globalització. Estic segur que aquesta és la voluntat dels nostres governs i molt particularment la del Parlament de Catalunya.

Lliçó inaugural

Contaminació orgànica i efectes estrogènics en les aigües residuals, per Damià Barceló i Cullerés

1. Aigües residuals: introducció i directrius de la Unió Europea

Les aigües residuals poden ésser classificades en *urbanes*, o generades en l'àmbit domèstic pels nuclis de població, i en *industrials*, o generades per l'activitat de la indústria. De tota manera, la corresponent Directriu europea 91/271/EEC [1] que recentment ha estat revisada per donar la Directriu 98/15/EC [2], que regula aquest tipus d'aigües, matisa aquesta definició i, quan parla d'*aigües residuals urbanes*, inclou un ampli ventall de tipus d'aigües residuals, per tal com es refereix tant a aigües residuals domèstiques —és a dir, les generades exclusivament en els nuclis de població sense tenir en compte descàrregues industrials— com a les barreges d'aigües domèstiques amb aigües residuals industrials i/o aigües de pluja.

En cas que les aigües residuals urbanes no hagin estat suficientment tractades, aleshores poden tenir lloc diversos efectes adversos sobre la salut humana i sobre el medi ambient, tals com:

— Abocaments de nitrogen com a nitrogen orgànic, amoniacal, nitrats i nitrats, provinents majoritàriament d'aigües domèstiques i sobretot de l'activitat agrícola. Els nitrats d'aquest origen representen un problema important de salut pública perquè contaminen els aqüífers necessaris per a l'abastament d'aigua de beguda [3]. Aquest no és pròpiament un problema de l'activitat industrial o domèstica, sinó del sector agrícola, especialment a causa de la contaminació d'adobs i purins de porc. Els nitrats també són una de les principals causes d'eutrofització i provoquen el creixement excessiu d'algues. A més, el nitrogen amoniacal és particularment tòxic per a la fauna aquàtica.

— Abocaments de fòsfor que provoquen casos d'eutrofització, tot i que els nivells han baixat a causa de les restriccions en els detergents.

— Reducció de la quantitat d'oxigen a l'aigua a conseqüència de la descomposició de la matèria orgànica present en les aigües residuals. Aquest fet posa en perill d'asfíxia diverses espècies aquàtiques, a més de provocar la ruptura de l'equilibri ecològic de l'aigua.

— Abocaments de microorganismes patògens d'origen fecal (bacteris, virus, paràsits), provinents de les aigües residuals urbanes, amb el conseqüent risc de contaminació dels abastaments d'aigua de beguda.

— Abocaments de substàncies perilloses, tòxiques i bioacumulables (compostos químics, metalls pesants, hidrocarburs, etc.) d'origen industrial i/o domèstic (detergents, pintures, dissolvents, etc.), que suposen un risc potencial important, tant per a la vida aquàtica com per a la salut humana. Aquestes descàrregues, les regula la Directriu comunitària 76/464/EEC, que requereix als estats membre el control de cent trenta-dues substàncies perilloses. Aquesta Directriu és coneguda també com «la de la llista negra» [3].

— Efectes adversos de les aigües residuals en àrees especialment protegides per la Directriu 92/43/EEC, sobre la conservació d'hàbitats naturals, fauna salvatge i flora [4].

— Pèrdua de valor en termes d'aspecte i atractiu per als turistes de zones costaneres contaminades per aigües residuals i que es troben regulades parcialment en la Directriu d'aigües de bany 76/160/EEC.

*

En aquesta presentació em centraré en els contaminants orgànics presents en les aigües residuals, que estan inclosos parcialment en la llista de substàncies perilloses que cal controlar segons la Directriu 76/464/EEC. Aquests contaminants orgànics formen part del «còctel» de contaminants presents en les aigües residuals. Ens fixarem, en una primera part, en la problemàtica dels contaminants orgànics presents en les aigües residuals i en el tractament que han de rebre, i, en una segona part, els efectes estrogènics d'alguns d'aquests contaminants presents en aquestes aigües residuals.

Aquesta dissertació també ha de servir per insistir, un cop més, en la falta de sensibilitat de l'Estat espanyol i d'alguns altres estats de la Unió Europea pel que fa al tema de les diferents directrius europees sobre l'aigua.

Un recent informe fet públic per la Unió Europea aquest any 2000 indica que la Comissió Europea ha notificat a l'Estat espanyol la insuficiència en les mesures d'implementació de diferents

directrius relatives al tema de l'aigua; en concret, l'esmentat document es refereix a les directrius 76/464/EEC i 91/271/EEC.

2. Tractament d'aigües residuals

Els efluents industrials contenen compostos orgànics d'origen natural i antropogènic que comporten uns valors de carboni orgànic dissolt entre 100 i 3.000 mg/L. Entre el 80 % i el 95 % d'aquest valor correspon a compostos orgànics polars, iònics i altament solubles, que, en la major part dels casos, no s'arriben a caracteritzar completament [6]. Aquesta elevada càrrega orgànica present en les aigües residuals es veu alleujada gràcies a l'eficàcia de les plantes de tractament d'aigües residuals. Així, per exemple, s'ha observat que les aigües residuals provinents d'indústries del sector de l'adob de pells amb valors de carboni orgànic dissolt de 1.500 mg/L en mostres no tractades baixaven a valors de 600 i 300 mg/L després de passar els corresponents tractaments anaeròbic i aeròbic, respectivament [7].

Als països europeus, el tractament de les aigües residuals municipals ha millorat considerablement en els darrers deu o quinze anys. Com a conseqüència, la major part de la població està connectada a plantes de tractament d'aigües residuals i el nivell de tractament és diferent segons la zona. Així doncs, a l'Europa de l'est i del sud, s'ha observat

un canvi dels tractaments primaris (mecànics) pels secundaris (biològics). D'altra banda, a l'Europa del nord i de l'oest, s'han introduït tractaments terciaris, normalment amb eliminació de nutrients [8]. L'evolució dels tractaments de les estacions depuradores d'aigües residuals arreu d'Europa es presenta en forma gràfica a la figura 1.

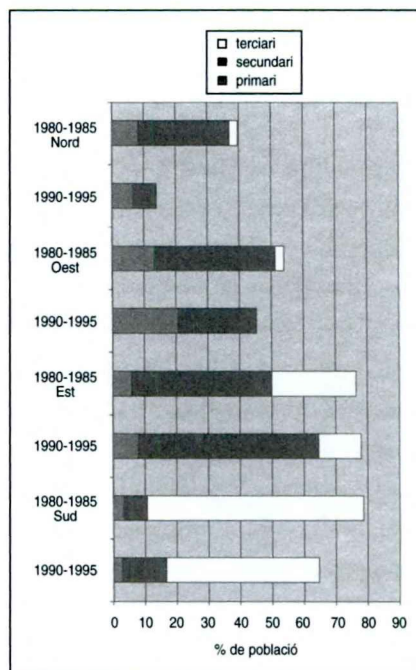


FIGURA 1. Evolució dels tractaments d'aigües residuals arreu d'Europa entre 1980-1985 i 1990-1995 [9].

Malgrat l'eliminació d'una gran part dels contaminants a través del procés de tractament de les aigües, els compostos més polars i amb baixa biodegradabilitat romanen presents en els efluents.

A més, dins d'aquest percentatge també s'inclouen productes de degradació que poden ser més tòxics que els contaminants originals.

A causa de la complexitat que representa determinar la composició de la contaminació orgànica present en els aigües residuals, es fa necessària la caracterització química tant de les aigües sense tractar com dels efluent de les plantes depuradores. Això representa la utilització de tècniques analítiques modernes i avançades que ens han de permetre tenir una aproximació més real sobre la possible pol·lució dels vessaments sobretot industrials i del tractament més adequat, així com de l'eficàcia d'aquest tractament. Un primer grup de contaminants estan inclosos en l'anomenada «llista negra» (Directriu 76/464/CEE), que conté cent trenta-dues substàncies catalogades com a perilloses, com per exemple bifenils policlorats (PCB), clorotoluens, cloropropans, alguns compostos organofosforats com plaguicides o bé tributilfosfats, clorofenols i hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) [9]. No obstant això, el 1996 la Unió Europea va establir una nova directriu, anomenada Control Integrat de Prevenció de la Pol·lució (IPPC) [10], que amplia el marge de contaminants que cal vigilar als abocadors i efluent industrials. Aquesta Directriu fa referència a un gran ventall de sectors industrials, com el de la indústria del paper i la cel·lulosa, el de les

refineries i el de la indústria tèxtil, entre d'altres. L'esmentada Directriu estableix que totes les substàncies vessades pels diferents sectors industrials han d'ésser controlades i incloses en una nova «llista negra» ampliada. Així doncs, només la utilització de tècniques analítiques avançades, com la cromatografia líquida combinada amb l'espectrometria de masses, han de permetre el desenvolupament de noves estratègies de vigilància per a la determinació d'aquests contaminants presents en aigües residuals i que no es poden identificar quan s'utilitzen els mètodes de rutina. Per això, molts dels contaminants orgànics presents en els abocaments industrials, com els de més caràcter polar o soluble en aigua, no s'identifiquen. Per tant, es fa evident que cal la implementació de procediments d'anàlisi adequats i suficientment avançats per a la determinació d'aquesta gran varietat de compostos contaminants.

Un dels problemes que hi ha en el tractament d'aigües residuals urbanes, d'acord amb la definició de la Unió Europea, és que l'actual legislació permet la descàrrega d'aigües d'origen industrial en els collectors municipals. Atès que les indústries tenen unes activitats molt diverses i el nombre de productes químics que utilitzen és també molt variat, aquestes aigües residuals adquireixen, en alguns casos, una complexitat important. A més, els tractaments de les aigües resi-

duals de diferents empreses pot ésser molt variat, des de tenir instal·lacions de depuració d'aigua molt sofisticades fins a disposar de tractaments molts simples que no aconsegueixen depurar una gran part d'aquestes mesclures complexes de contaminants.

A continuació, passarem revista a una selecció d'indústries que contamina les aigües residuals, així com als productes químics identificats en aquestes aigües. Les indústries que tractarem amb més detall són les del tèxtil i les d'adobar pells, ja que més endavant donarem exemples d'aquestes aigües en l'àrea catalana i d'altres parts d'Europa. Així mateix, veurem que alguns dels productes que estan permesos en les diferents indústries són els responsables de l'estrogenicitat observada tant aquí, a Catalunya, com a d'altres llocs d'Europa.

3. Contaminants orgànics en aigües residuals d'origen industrial

Les aigües residuals de la indústria tèxtil tenen una gran complexitat, sobretot les dels sector tèxtil de tints i acabats. Això és degut a la mateixa naturalesa de la contaminació incorporada durant el procés de fabricació i també a la gran variabilitat que presenta. En general, val a dir que hi ha una gran quantitat de substàncies químiques que s'apliquen durant el procés de fabricació, sobretot

tints i additius de processament. No ens referim als residus de tipus genèric, com poden ésser sals, greixos emulsionants o sòlids en suspensió, sinó que el nostre interès se centra en els contaminants orgànics que es detecten en aquestes aigües residuals.

Aquestes aigües contenen un ampli marge de compostos orgànics, predominantment polars, emprats com a productes auxiliars en la producció. En concret, algunes de les substàncies crítiques que constitueixen l'origen de la pol·lució provocada pels efluents de la indústria tèxtil són [11]: productes de degradació de tensioactius policarboxilats, diversos tints azoics, l'àcid *m*-nitrobenzè sulfònic, amines aromàtiques amb àcids sulfònics, i productes de condensació de formaldehid i àcids sulfònics, entre d'altres.

Dins d'aquest grup de compostos orgànics persistents destaca la presència dels tints, ja que representen una font d'amines carcinògenes i dels derivats de tensioactius a causa del gran volum d'ús d'aquests productes, tant industrialment com en l'àmbit domèstic. Aquest darrer grup de contaminants és objecte d'estudi i atenció en aquesta presentació, ja que, en el vessament d'aigües residuals d'indústries tèxtils al medi receptor, hom ha pogut detectar la presència d'aquestes contaminants; en concret, els alcohols etoxilats, nonilfenols etoxilats, compostos aromàtics sulfonats i diferents pro-

ductes de degradació de tensioactius, com ara derivats alquilfenòlics (per exemple, carboxilats de nonilfenol mono- i dietoxilat, o bé nonilfenol) [12-14]. Alguns d'aquests productes, com el nonilfenol i d'altres derivats de tensioactius no iònics, estan considerats com a disruptors endocrins. De fet, aquests productes es vessen al medi a través dels efluents de les indústries tèxtils —amb diferents tipus de tractament—, van directament al clavegueram i, quan arriben a les plantes de tractament d'aigües residuals, o bé no es degraden del tot o bé es converteixen en alguns d'aquests productes de transformació, com el nonilfenol, que són estrogènics. (Els efectes estrogènics es discutiran en la part final d'aquesta conferència, mentre que en aquesta part només indicarem les fonts de contaminació d'origen industrial que arriben a les plantes de depuració d'aigües residuals.)

És important conèixer quins són els productes industrials que s'estan utilitzant en els diferents processos industrials, ja que alguns d'aquests productes, com per exemple els tensioactius de tipus nonilfenol polietoxilat, no són permesos per a usos domèstics, però sí que ho són per a usos industrials. És a dir, que la legislació és molt més estricta pel que fa als tensioactius per a usos domèstics, que no pas en el cas d'usos industrials, en què és més permisible.

En molts casos, però, les aigües residuals d'origen domèstic i les industrials es barregen, de manera que tenim mescles de compostos que són més tòxics, com els d'ús industrial, que cal depurar en les estacions de depuració d'aigües residuals. Això fa que molts d'aquests productes d'origen industrial que són més tòxics no s'acabin de depurar bé i es transformin, en alguns casos, en compostos encara més tòxics, i que, per tant, provoquin un problema mediambiental en el medi receptor, que és, en general, el riu que rep les aigües tractades de les diferents depuradores. En aquest presentació donaré dades de diferents aigües residuals d'indústries tèxtils de la rodalia de Barcelona i de Porto, a Portugal [12].

El segon exemple correspon a l'aigua residual provinent de la indústria d'adobar pells. Les operacions que es donen en la indústria d'adobar pells, i que normalment produeixen vessaments, es poden dividir en dos grans blocs: adob i operacions humides.

Els productes orgànics emprats en l'etapa d'adob i que són potencialment presents a les aigües residuals, inclouen agents sintètics d'adob, com els polifenols sulfonats; tensioactius aniònics i no iònics, com els diferents alcohols i nonilfenols polietoxilats, i agents preservants, com els derivats de benzotiazol, entre d'altres [7].

Aquí també ens trobem, com el cas de les indústries tèxtils, que el grup

de contaminants importants que poden produir efectes tòxics en el medi aquàtic inclou compostos aromàtics, productes de degradació i, en general, substàncies polars i de baixa biodegradabilitat. Una fracció significativa d'aquest darrer grup està integrada pels derivats dels alquilfenols polietoxilats emprats en l'etapa de desgreixatge, a causa de llur eficàcia en aquesta tasca i baix cost econòmic. Aquests tensioactius, com en el cas de la indústria tèxtil, no es poden utilitzar en usos domèstics, ja que és un ús reservat estrictament a l'àmbit industrial. Aquests productes van a parar el medi receptor d'una manera similar al cas dels compostos de la indústria tèxtil, de manera que tenim compostos, com els nonilfenoletoxilats, que es degraden en nonilfenol, compost que ja hem esmentat anteriorment en considerar els abocaments propis de la indústria tèxtil. Com en el cas de la indústria tèxtil, en el cas d'efluents de la indústria d'adobar pells s'han analitzat diferents aigües residuals a Catalunya i a d'altres llocs d'Europa, i s'hi han observat uns problemes similars [12].

4. Contaminants orgànics en les aigües residuals de diferents depuradores de Catalunya

Durant els darrers anys hom ha anat desenvolupant diferents tècniques analítiques que han permès caracteritzar tant les

aigües residuals com els fangs de diferents depuradores de Catalunya, com ara les de Montornès, Igualada, Ripoll, la Llagosta i Manresa, entre d'altres [15-20].

L'objectiu d'aquest estudi es va centrar en el projecte europeu conegut com a *Waste Water Cluster*. Aquest projecte inclou un conjunt de cinc projectes de recerca finançats per la Unió Europea que han de permetre caracteritzar més bé les aigües residuals d'Europa i han de permetre trobar els mecanismes de vigilància per controlar tant les descàrregues industrials com l'eficàcia de les plantes de tractament d'aigües residuals i llur impacte en el medi receptor.

Aquest estudi s'està fent amb la col·laboració de diferents empreses del sector, com ara Aigües de Barcelona, l'Administració catalana i l'Agència Catalana de l'Aigua. Dins de l'estudi hom ha pogut analitzar les aigües residuals que aboquen algunes empreses del sector tèxtil i d'adobar pells. Les anàlisis dels fangs de les depuradores han permès determinar quins compostos hi queden atrapats i si aquests compostos tenen a veure amb el tipus d'abocaments que s'hi fan i si es poden relacionar amb els diferents processos de transformació que tenen lloc en les depuradores.

Els resultats d'aquests estudis, que es presenten en aquesta lliçó inaugural, són bastant concloents. Hom ha observat que, en el cas d'abocaments de de-

puradores d'origen urbà únicament, on l'impacte industrial és escàs, no s'observen compostos orgànics que puguin ésser tòxics. Aquest seria el cas de la depuradora de Ripoll.

Tanmateix, quan tenim abocaments industrials, com en el cas d'Igualada, aleshores apareixen una sèrie de problemes en la depuració de les aigües residuals. En primer lloc, hem de dir que molts dels compostos d'origen industrial, com el cas dels detergents del tipus nonilfenol polietoxilat, queden dràsticament reduïts o pràcticament eliminats en molts dels casos quan les aigües residuals s'aboquen a les depuradores urbanes. Però, al mateix temps, tenim la formació del nonilfenol, derivat dels nonilfenols polietoxilats, que es forma a causa de la degradació dels compostos originals.

Aquest fenomen és conegut i s'ha detectat de manera continuada. Així, en la majoria dels casos, les mostres d'aigües residuals a l'entrada de la depuradora tenen baixes concentracions de nonilfenol i elevades de nonilfenols polietoxilats. En canvi, a la sortida de la depuradora, les concentracions de nonilfenol polietoxilat són pràcticament negligibles, mentre que les de nonilfenol són més importants, de manera que poden arribar a valors del centenar de parts per bilió en el pitjor dels casos.

Si, al mateix temps, estudiem els fangs d'aquestes depuradores —que

normalment corresponen al tractament de les aigües residuals d'aproximadament un mes—, podem observar un fenomen similar, de manera que contenen concentracions de nonilfenol elevades, en alguns casos, fins a sis-cents parts per bilió. Cal tenir en compte que els detergents de tipus no iònic, com els nonilfenols polietoxilats i els alcohols polietoxilats, són els que més s'utilitzen; segons dades del 1997, se'n van consumir a Europa 800.000 tones [21].

Al mateix temps, aquests fangs contenen d'altres productes orgànics típics en la depuració d'aigües residuals, com els detergents aniònics, o propis de l'ús domèstic, tals com els sulfonats lineals d'aquilbenzè, coneguts per la sigla LAS. Aquests detergents són els que s'utilitzen rutinàriament en les feines domèstiques, i se'n varen consumir, a Europa Occidental, 400.000 tones l'any 1997 [21]. Aquests LAS es degraden en bona part a les plantes de depuració, però una altra part important queda atrapada als fangs de les depuradores.

En resum, val a dir que, si comparem les dades de contaminants orgànics presents en els efluents industrials amb les dels que s'aboquen al clavogueram i després ho comparem amb els valors que s'obtenen després del tractament, veurem que els nivells de contaminants han baixat dràsticament. És a dir, ha tingut lloc una depuració de les aigües.

Ens trobem, però, sobretot en el cas d'abocaments d'origen industrial —com els del tèxtil i la pell, on s'utilitzen detergents del tipus nolifenol polietoxilat—, amb dos problemes. El primer és que, a causa de la utilització de detergents industrials, s'ha format nonilfenol. Aquest compost és tòxic i estrogènic, i, a més, a partir d'aquest any, serà regulat en la nova llista de trenta-dos compostos que formen part la nova directiva marc de l'aigua.

El segon problema amb què ens trobem són els fangs de depuradora: aquests acumulen gran quantitat de compostos orgànics, i, en aquest cas, les concentracions de nonilfenol poden arribar a ésser bastant elevades. Atès que la legislació actual permet que un fang que tingui un contingut baix en metalls i microorganismes patògens es pugi reutilitzar per a agricultura, la qüestió és la següent: què fem amb els fangs que tenen un baix contingut de metalls tòxics i s'utilitzen per a l'agricultura sense saber si contenen compostos com el nonilfenol en quantitats apreciables?

Aquesta és una pregunta que mereix resposta, i que caldrà aclarir durant els propers anys, sobretot pel que fa a la reutilització de fangs de depuradora per a ús agrícola. Estudis fets en altres països, com els de Suïssa [22] i el Canadà [23], indiquen resultats similars en els fangs de depuradora pel que fa a composició dels productes de de-

gradació dels diferents tensioactius utilitzats.

Un cop fetes aquests observacions de la composició química dels fangs de depuradora i de les aigües residuals a diferents indrets de Catalunya, es va procedir a realitzar un altre estudi que tingués en compte els efectes d'aquests compostos en els rius —o medi receptor—, és a dir, el lloc on van a parar les aigües residuals de depuradora. Això forma part de la darrera part d'aquesta dissertació.

5. Efectes estrogènics en les aigües residuals i superficials a Catalunya

En els darrers anys s'ha posat en evidència que moltes substàncies sintetitzades per l'home, així com d'altres d'origen natural, eren capaces d'alterar el funcionament normal del sistema endocrí dels éssers vius [24]. Dins del gran nombre de substàncies a les quals s'atribueixen aquests propietats, hi ha diversos estrògens i progestògens, tant naturals com sintètics, així com derivats dels detergents no iònics, com el nonilfenol, que en la primera part d'aquesta dissertació hem esmentat tant, ja que formen part important de la composició dels efluent industrial.

Una mesura àmpliament acceptada de l'estrogenicitat és la determinació de la vitel·logenina (VTG) en el

plasma del peix mascle [25]. La VTG és un precursor del rovell de l'ou. La síntesi de VTG en el peix femella es troba regulada pels nivells d'estradiol que circulen pel plasma; en el peix mascle, a conseqüència de la presència de substàncies mimètiques de l'estradiol, la VTG també es pot arribar a sintetitzar, de manera que n'augmenti perillosament el nivell en el plasma. Aquesta síntesi de VTG en els mascles es fa a costa de disminuir el nivell de proteïnes vitals o els lípids. Les conseqüències d'aquesta síntesi de VTG en els mascles són fatals, com per exemple la inhibició del creixement dels testicles i l'augment de la intersexualitat en diferents espècies de peixos: un dels casos més estudiats ha estat el de la truita. En aquest sentit, la VTG es pot considerar un biomarcador de l'exposició a estrògens. Els estudis pioners a Europa es varen dur a terme a Anglaterra [25-27] i a Alemanya [28], on es va observar una relació entre els augments de la VTG en el peix mascle, bàsicament truites, i la contaminació deguda a compostos derivats dels detergents no iònics, com el nonilfenol, així com a compostos estrogènics utilitzats com a anticonceptius, com l'estradiol.

En l'estudi que vam realitzar a Catalunya l'any 1999 [18], que fins ara és el primer fet a l'Estat espanyol sobre aquest tema, es varen analitzar aigües d'entrada i sortida de diferents depura-

dores situades als rius Anoia (depuradores de Calaf, Piera i Igualada) i Cardener (Manresa), i així mateix es va recollir aigua superficial en tres punts d'ambdós rius, un dels quals localitzat abans de les depuradores i els altres dos, després d'aquestes, en diferents punts. Aquests punts de presa de mostres d'aigua eren importants, ja que en aquests punts es van recollir mostres de carpes (*Cyprinus carpio*), que és l'espècie més abundant. Aquestes mostres es varen recollir entre un i deu quilòmetres, i tot depenia d'on es trobessin carpes. Les diferents mostres analitzades varen indicar concentracions importants de detergents del tipus nonilfenol polietoxilat així com dels diferents productes de degradació, com el nonilfenol. Aquestes concentracions varen arribar, en el pitjor dels casos, fins a valors superiors a cinc-cents parts per bilió de nonilfenol, mentre que en la majoria dels casos se situaven entre quaranta i cent setanta parts per bilió. Els valors de nonilfenol varen ésser sempre superiors en les mostres analitzades després de les depuradores i aquests valors varen concórdar amb els de VTG.

A la figura 2 podem observar que la presència de VTG en el plasma de les carpes mascle va posar en evidència una inducció de la síntesi d'aquesta proteïna en diferents trams del riu, i és més important en el punt de presa de mostra immediatament després de la depuradora.

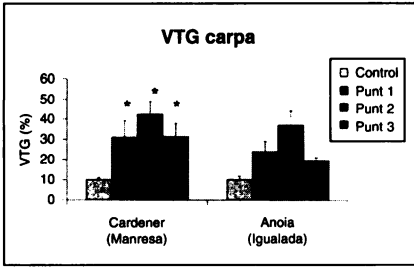


FIGURA 2. Inducció de la síntesi de vitel·logeni-na (VTG) en mascles de carpa (*Cyprinus carpio*) en diferents punts dels rius Anoia i Cardener. Els valors obtinguts amb el control corresponen a carpes mascles que no han estat exposades a disruptors endocrins. El punt 1 correspon a l'indret de presa de mostra localitzat abans de la depuradora (entre 1.5 i 5 km) i els punts 2 i 3 corresponen als indrets de presa de mostra localitzats després de la depuradora, que poden variar entre 4 i 27 km.

De les observacions fetes en la figura 2, podem veure que el perfil de resposta observat en els tres punts del riu ha estat similar. A més, es va posar de manifest que hi ha una certa correlació entre els valors de nonilfenol determinat en els diferents punts i l'augment de VTG. De fet, no és sorprenent que s'hagin observat aquests increments de VTG amb els valors de nonilfenol trobat, ja que normalment es considera que, a partir de cent parts per bilió, el nonilfenol ja produeix augment de la VTG en peixos mascles. En algunes de les mostres analitzades en els rius catalans, els valors d'aquests derivats de detergents no iònics eren superiors als que es troben descrigits i que produeixen efectes. Val a dir

que aquest estudi es un dels pocs que s'han realitzat utilitzant la carpa com a organisme, ja que la major part d'estudis s'han fet amb truites (*Oncorhynchus mykiss*).

6. Conclusions i solucions

És evident que ara resulta fàcil relacionar aquesta darrera part amb la primera part d'aquesta conferència. El que sí que podem dir és que els efectes observats d'estrogenicitat en les carpes estudiades es correlacionen molt bé amb els dels detergents no iònics. En les zones estudiades es fa evident que hi ha indústries tèxtils i d'adobar pells, i que aquests productes s'estan utilitzant; per tant, el que sí que es pot afirmar és que una bona part dels efectes observats es deu a les descàrregues industrials en els rius estudiats, descàrregues que tenen lloc a través de les depuradores. Això és evident perquè aquests productes no estan permesos per a ús domèstic dins la Unió Europea. No cal, per això, descartar d'altres tipus d'activitat industrials que utilitzen aquests productes com a detergents.

Per tal de solucionar aquest problema, hi ha diverses opcions, de les quals parlarem tot seguit.

És evident que, avui, el que es vol és un creixement sostenible, i que les activitats industrials han de conviure amb una millora mediambiental. El fet

que hi hagi tota una sèrie d'indústries que envien les aigües residuals amb compostos que afecten el medi ambient —en aquest cas, amb efectes estrogènics— ha de tenir solució. Una resposta a aquest problema ha estat donada per països nòrdics, com Suècia i Dinamarca; en aquest cas, les indústries altament contaminants, com les d'adobar pells, ja no utilitzen detergents no iònics, sinó que fan servir d'altres tipus de detergents que no tenen aquests efectes. Això s'ha estès, durant els darrers anys, a tota mena d'indústries. És a dir, malgrat que la Unió Europea encara permet utilitzar aquests productes per a usos industrials, ja hi ha països que s'han avançat a una possible futura normativa en aquest sentit.

Aquesta solució no ha tingut efecte al nostre país, pel fet que els detergents no iònics són molt més econòmics que els que es proposen, com els que es fan servir per a usos domèstics. És a dir, hi ha un problema de costos.

Un altra solució podria ésser realitzar tractaments específics en les aigües residuals de les diferents indústries, per tal d'eliminar els diferents detergents i d'altres productes tòxics que puguin tenir efectes nocius per al medi ambient. És evident que aquesta solució no és la millor, però permetria resoldre una part del problema.

I la darrera solució, que seria una combinació de les dues abans propo-

sades, seria canviar els processos industrials per millorar-los i mirar d'utilitzar els compostos químics necessaris que produeixin menys efectes nocius per al medi ambient, juntament amb un tractament adequat de les seves aigües residuals.

Val a dir que el problema de la contaminació per efluent industrials és un tema prioritari en diferents àrees de la Unió Europea i que cal trobar mecanismes per tal que aquest problema es resolgui; per exemple, introduint processos de millora dels efluent industrials a curt i llarg termini que estarien dirigits per plataformes conjuntes entre les administracions, els industrials i altres sectors de la societat, com són el món científicotecnològic i les organitzacions no governamentals. Això és el que succeeix a Alemanya i d'altres països de la Unió Europea.

Mentre no siguem capaços d'afrontar aquest problema d'una manera directa i conjunta entre els diferents sectors de la societat, no hi haurà una solució immediata i satisfactòria a la contaminació orgànica amb efectes estrogènics en les aigües residuals dels nostres rius.

Referències

- [1] Directriu 91/271/EEC, *Official Journal of the European Communities*, L135 (30 maig 1991).

- [2] Directriu 98/15/EC, *Official Journal of the European Communities*, L67 (7 març 1998).
- [3] Directriu 91/676/EEC, *Official Journal of the European Communities*, L375 (31 desembre 1991).
- [4] Directriu 76/464/EEC, *Official Journal of the European Communities*, L129 (18 maig 1976).
- [5] Directriu 92/43/EEC, *Official Journal of the European Communities*, L206 (22 juliol 1992).
- [6] L. D. BETOWSKI, D. S. KENDALL, C. M. PACE i J. R. DONNELLY. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996), p. 3.558-3.564.
- [7] T. REEMTSMA i M. JEKEL. *Water Res.*, 31 (1997), p. 1.035-1.046.
- [8] D. STANNERS i P. BOURDEAU (ed.), *Europe's Environment: The Second Assessment*, Copenhagen, European Environmental Agency, 1998.
- [9] S. LACORTE, I. GUIFFRAD, D. FRAISSE i D. BARCELÓ, *Anal. Chem.*, 72 (2000), p. 1.430.
- [10] Directriu 96/61/EC, *Official Journal of the European Communities*, L257 (10 octubre 1996), p. 26-40.
- [11] M. JEKEL, «Wastewater treatment in the textile industry», a *Proceedings of the Seminar: Treatment of wastewaters from textile processing*, Berlín, Technische Universität Berlin, 1997.
- [12] M. CASTILLO, M. C. ALONSO, J. RIU i D. BARCELÓ, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999), p. 1.300.
- [13] T. L. POTTER, K. SIMMONS, J. WU, M. SÁNCHEZ-OLVERA, P. KOSTECKI i E. CALABRESE, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999), p. 113-118.
- [14] H. B. LEE i T. E. PEART, *Anal. Chem.*, 67 (1995), p. 1.976-1.980.
- [15] M. CASTILLO i D. BARCELÓ, *Anal. Chem.*, 71 (1999), p. 3.769.
- [16] M. CASTILLO, E. MARTÍNEZ, L. TIRAPU, A. GINEBREDÀ i D. BARCELÓ, *The Analyst*, en premsa.
- [17] M. PETROVIC i D. BARCELÓ, *Anal. Chem.*, en premsa.
- [18] M. SOLÉ, M. J. LÓPEZ DE ALDA, M. CASTILLO, C. PORTE, K. LADEGAARD-PEDERSEN i D. BARCELÓ, *Environ. Sci. Technol.*, en premsa.
- [19] M. FARRÉ, A. OUBIÑA, M. P. MARCO, A. GINEBREDÀ, L. TIRAPU i D. BARCELÓ, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999), p. 3.898.
- [20] M. PETROVIC i D. BARCELÓ, *Journal A. O. A. C. Intl.*, en premsa.
- [21] *Anaerobic Degradation of Surfactants, Scientific Review*, 1999, ERASM.
- [22] M. AHEL, W. GIGER i M. KOCH. *Water Res.*, 28 (1994), p. 1.131.
- [23] E. R. BENNET i Ch. D. METCALFE, *Environ. Toxicol. Chem.*, 19 (2000), p. 784.

- [24] T. COLBORN, F. VOIM SAAL i A. M. SOTO, *Environ. Health Perspect.*, 101 (1993), p. 378.
- [25] J. P. SUMPTER i S. JOBLING, *Environ. Health Perspect.*, 103 (1995), p. 173.
- [26] S. JOBLING i J. P. SUMPTER, *Aquatic Toxicol.*, 27 (1993), p. 361.
- [27] J. E. HARRIES *et al.*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16 (1997), p. 534.
- [28] P. D. HANSEN *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 17 (1998), p. 448.