

Qualitat química de l'aigua: els contaminants emergents a Catalunya

Miren López de Alda, M. Dolores Hernando i Mira Petrovic

Departament de Química Ambiental, Institut d'Investigacions Químiques
i Ambientals de Barcelona, CSIC

Damià Barceló

Departament de Química Ambiental, Institut d'Investigacions Químiques
i Ambientals de Barcelona, CSIC

Membre de la Secció de Ciències i Tecnologia de l'Institut d'Estudis Catalans

Resum

L'aigua és un recurs natural escàs, indispensable per a la vida humana i el sosteniment del medi ambient, que, com a conseqüència del ràpid desenvolupament humà i econòmic i de l'inadequat ús que se n'ha fet com a mitjà d'eliminació, ha sofert una deterioració alarmant. En aquest article es discuteixen els riscos derivats de la contaminació de l'aigua, la legislació vigent i la problemàtica derivada de la presència dels denominats contaminants emergents en el medi ambient, dels quals es comenten en més detall els detergents de tipus alquilfenol etoxilat, com a exemple de *contaminants emergents* sotmesos a legislació recentment, els fàrmacs, amb especial èmfasi en els estrògens, com a exemple de contaminants emergents associats a riscos amagats, latents, i l'èter tert-butil metílic (MTBE) com a exemple de contaminants associats a riscos creixents i inesperats. Finalment, es discuteixen les noves tecnologies disponibles per a la depuració d'aigües, com els bioreactors de membranes, i s'apunten possibles solucions per a aconseguir una millora de la qualitat química de l'aigua.

Abstract

Water is a scarce natural resource that is essential to human life and environmental sustainability. As a result of the rapid human and economic development and the inappropriate use of it as a means of disposal, the quality of water has deteriorated alarmingly. This article discusses the risks derived from water pollution, the current law, and all the problems derived from the environmental presence of the so-called *emerging contaminants*, placing special emphasis on alkylphenol ethoxylate surfactants as an example of emerging contaminants that are already subject to regulation; medicines, and particularly estrogens, as an example of emerging contaminants associated to hidden, latent risks, and methyl tert-butyl ether (MTBE) as an example of contaminants associated to growing, unexpected risks. The article also tackles new technology available for water treatment, such as membrane bioreactors, and it outlines potential solutions to obtain a better chemical quality of water.

1. Introducció

L'aigua sempre s'ha considerat com un recurs natural que cal preservar d'una mala utilització o privatització per part de col·lectius o d'individuals i, ja l'any 1879, s'establia la Llei d'aigües, que va ser derogada per l'entrada en vigor de la Llei 25/1985, de 2 d'agost (BOE núm. 189, de 8 d'agost de 1985), on es posa de manifest que «l'aigua és un recurs natural essencial, indispensable per a la vida i per a l'exercici de la immensa majoria de les activitats econòmiques; és irremplaçable, no ampliable per la mera voluntat de l'home, irregular en la seva forma de presentar-se en el temps i en l'espai, fàcilment vulnerable i susceptible d'usos successius».

Es tracta d'un recurs que cal que sigui disponible no només en la quantitat necessària, sinó també amb la qualitat indispensable, en funció de les directrius de la planificació econòmica, d'acord amb les previsions de l'ordenació territorial i en la manera que la dinàmica social pròpia demana. No obstant això, la qualitat de l'aigua, tan química com biològica, s'ha vist progressivament empitjorada amb el pas del temps, i al problema de la contaminació cal afegir ara el de l'escassetat, aspecte que està adquirint proporcions alarmants a causa de la creixent desertització que està sofrint el nostre planeta.

El problema de la contaminació de l'aigua va començar a fer-se notable al principi del segle XIX, com a conseqüència de l'acusat desenvolupament experimentat per la població mundial, de l'increment de les concentracions urbanes i de l'avanç del desenvolupament industrial.

El despertar de la consciència científica i social sobre les possibles implicacions de la presència de contaminants d'origen antropogènic en el medi ambient aquàtic va tenir lloc en l'àmbit mundial l'any 1932 amb la publicació del llibre *Silent Spring* —o *Primavera silenciosa*.¹ En aquest llibre, l'autora, Raquel Carson, alertava de l'aparició de certes alteracions en espècies animals i la consegüent extinció massiva, alteracions que atribuïa a l'exposició a compostos químics sintètics com el DDT. Des de llavors, un gran nombre de substàncies han estat identificades com a perilloses per a la salut humana i/o mediambiental, i el seu ús ha estat o bé prohibit o bé regulat per diferents legislacions amb la finalitat de reduir, en la mesura que sigui possible, l'exposició a aquestes substàncies. No obstant això, al marge d'aquestes substàncies, hi ha un ampli nombre, encara difícil d'estimar, de contaminants ambientals dels quals, fins avui, se sap molt poc o no res.

2. Fonts de contaminació: el cicle de l'aigua

A l'aigua es troben presents nombrosos elements d'origen natural (procedents de roques, del sòl, de l'aire, etc.) i molts altres d'origen antropogènic.

1. R. CARSON (2000), *Primavera silenciosa*, Madrid, Crítica.

Els primers problemes sorgits com a conseqüència de la presència de residus en les aigües són a causa de la utilització que l'home ha fet d'aquestes com a mitjà d'eliminació. Durant dècades, tones de substàncies biològicament actives, sintetitzades per l'ús en l'agricultura, la indústria, la medicina, etc., van ser abocades al medi ambient sense reparar en les possibles conseqüències.

L'aparició d'elements *no desitjables* i tòxics, i la variació en les concentracions dels constituents comuns, té el seu origen en el denominat *cicle de l'aigua* (vegeu la figura 1). En alguna part d'aquest cicle, en què conflueixen diferents compartiments ambientals i activitats humanes, es produeix la contaminació de l'aigua o, millor dit, l'alteració de la qualitat d'aquesta. No obstant això, les principals vies d'entrada de contaminants són les aigües residuals, entre les quals s'inclouen les urbanes, les industrials i les d'origen agrícola o ramader. La prevalença d'una o una altra depèn en gran mesura del tipus de contaminació de què es tracti i del nivell de depuració o atenuació natural (si hi és) que experimenten.

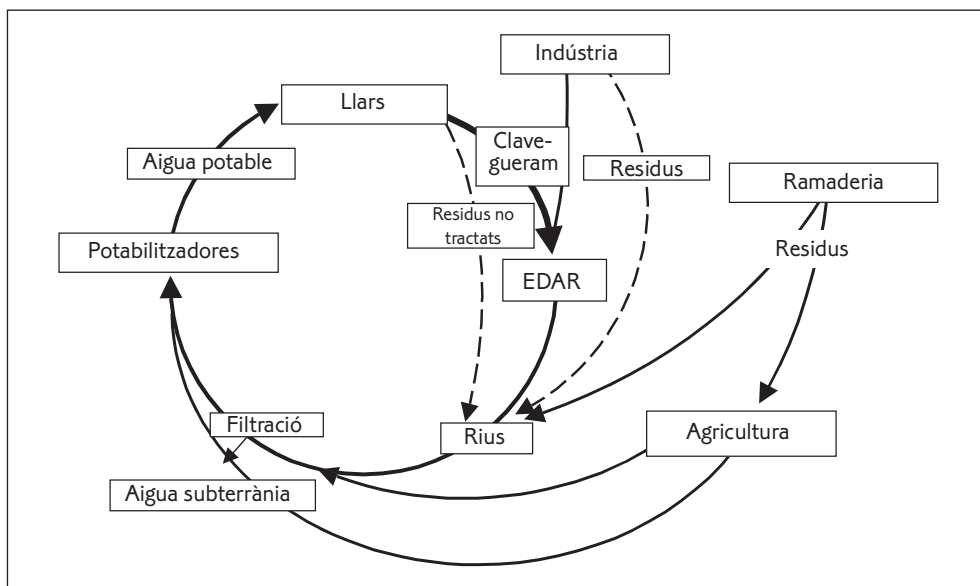


FIGURA 1. Cicle de l'aigua.

3. Riscos derivats de la contaminació de l'aigua

Els efectes que la contaminació química de l'aigua produeix són múltiples; entre els més importants cal destacar:

- acció tòxica i cancerígena,
- incidència sobre la producció d'aliments,

- limitació de l'ús de l'aigua amb finalitats recreatives,
- reducció de les possibilitats de l'ús industrial i agropecuari.

Els riscos que segueixen a la contaminació de l'aigua són difícils de precisar ja que, moltes vegades, les dosis tòxiques sobre les quals es treballa són molt petites, i el problema es complica encara més amb la presència simultània de diversos contaminants.

Els riscos derivats de la presència de contaminants químics al medi ambient es classifiquen en diverses categories:²

- riscos coneguts, com els associats als denominats *contaminants orgànics persistents* (POP) i *contaminants persistents*, bioacumulables i tòxics (PBT) regulats en les diferents legislacions;

- riscos creixents i inesperats, associats a contaminants prèviament coneguts i considerats poc perillosos, que es plantegen ara com un risc, arran del continu i creixent ús que se'n fa, com en el cas de l'èter tert-butil metílic (MTBE);

- riscos amagats, latents, associats a contaminants, prèviament coneguts o no, que no es consideraven com un risc, però que actualment són descoberts i reconeguts com a tals, com en el cas dels productes farmacèutics i de cura personal (*pharmaceuticals and personal care products*, PPCP);

- riscos emergents, que no existien prèviament però que sorgeixen com a conseqüència de la introducció de noves substàncies o noves aplicacions de substàncies conegudes;

- riscos futurs, no existents actualment, però que es poden anticipar o preveure, com a conseqüència de l'aprovació de noves generacions de compostos o fàrmacs.

4. Legislació ambiental

Des de la publicació de la Llei d'aigües, de 2 d'agost de 1985, que va derogar la centenària de 1879, i sobretot des de la incorporació d'Espanya a la UE, en igualtat de drets i deures amb la resta de països membres, han estat moltes les mesures legislatives que, amb variat rang normatiu, s'han anat adoptant progressivament amb la finalitat de protegir els recursos hídrics existents i d'harmonitzar la nostra legislació amb l'europea.

Així, doncs, la normativa vigent en matèria d'aigües es troba, avui en dia, dispersa en una àmplia varietat d'eines legislatives que presenten diferents nivells de competència —europeu (directives), nacional (reials decrets, ordres, etc.) o autonòmic (lleis, decrets legislatius)—, àmbits d'aplicació (aigües de consum humà, aigües subterrànies, aigües destinades a la producció d'aigua potable, etc.) i aspectes que cal regular (paràmetres de qualitat, freqüències de mostres i anàlisis, etc.).

2. C. G. DAUGHTON i T. A. TERNES (1999), *Environ. Health Perspectives*, núm. 107, p. 907.

No obstant això, en els pròxims anys, es preveu que moltes de les normes actuals quedin derogades per la recentment adoptada Directiva 2000/60/CE (i aquelles que la modifiquin), per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació per a la protecció de les *aigües superficials continentals, de transició, costaneres i subterrànies*, per a prevenir o reduir-ne la contaminació, promoure'n l'ús sostenible, protegir el medi ambient, millorar l'estat dels ecosistemes aquàtics i atenuar els efectes de les inundacions i les sequeres.

Així, transcorreguts set anys des de l'entrada en vigor d'aquesta Directiva, que va tenir lloc el 22 de desembre de 2000, quedarà derogada la legislació següent:

— Directiva 75/440/CEE del Consell, de 16 de juny de 1975, relativa a la qualitat requerida per a les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable als estats membres;

— Decisió 77/795/CEE del Consell, de 12 de desembre de 1977, per la qual s'estableix un procediment comú d'intercanvi d'informacions relatiu a la qualitat de les aigües continentals superficials a la comunitat;

— Directiva 79/869/CEE del Consell, de 9 d'octubre de 1979, relativa als mètodes de mesura i a la freqüència dels mostresos i de l'anàlisi de les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable als estats membres.

Així mateix, transcorreguts tretze anys des de l'entrada en vigor de la Directiva 2000/60/CE, quedaran derogades les directives següents:

— Directiva 78/659/CEE del Consell, de 18 de juliol de 1978, relativa a la qualitat de les aigües continentals que requereixen protecció o millora per a ser aptes per a la vida dels peixos;

— Directiva 79/923/CEE del Consell, de 30 d'octubre de 1979, relativa a la qualitat exigida a les aigües per a la cria de mol·luscs;

— Directiva 80/68/CEE del Consell, de 17 de desembre de 1979, relativa a la protecció de les aigües subterrànies contra la contaminació causada per determinades substàncies perilloses;

— Directiva 76/464/CEE del Consell, de 4 de maig de 1976, relativa a la contaminació causada per determinades substàncies perilloses abocades al medi aquàtic de la Comunitat (exceptuant l'article 6, que quedarà derogat a partir de la data d'entrada en vigor de la Directiva 2000/60/CE i de la recent Directiva 2006/11/CE).

A la Directiva 2000/60/CE, també denominada Directiva marc de l'aigua, que es caracteritza perquè presenta una visió global i un marc d'acció local, s'especifiquen les mesures que s'han de prendre per a assolir la protecció integrada de l'aigua i la qualitat química i ecològica d'aquesta, mitjançant la reducció progressiva de la contaminació existent i, en el cas de les denominades *substàncies perilloses prioritàries*, mitjançant el cessament o la progressiva eliminació d'abocaments, emissions i fugides. Les substàncies que aquesta Directiva estableix com d'interès prioritari a l'aigua (33 en total) es troben recollides en una llista dinàmica (Decisió núm. 2455/2001/EC) que es revisa cada quatre anys i que es mostra a la taula 1.

TAULA 1

Llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Decisió núm. 2455/2001/EC)*

	Núm. CAS**	Nom de la substància prioritària	Substància identificada com a substància perillosa prioritària
(1)	15972-60-8	Alaclor	
(2)	120-12-7	Antracè	(X) ****
(3)	1912-24-9	Atrazina	(X) ****
(4)	71-43-2	Benzè	
(5)	no aplicable	Difenilèters bromats*****	X *****
(6)	7440-43-9	Cadmi i els seus compostos	X
(7)	85535-84-8	C10-13-cloroalcans***	X
(8)	470-90-6	Clofenvinfós	
(9)	2921-88-2	Cloropirifos	(X) ****
(10)	107-06-2	1,2-dicloroetà	
(11)	75-09-2	Diclorometà	
(12)	117-81-7	Di(2-etilhexil)ftalat (DEHP)	(X) ****
(13)	330-54-1	Diuron	(X) ****
(14)	115-29-7	Endosulfan	(X) ****
	959-98-8	(alfa-endosulfan)	
(15)	206-44-0	Fluorantè*****	
(16)	118-74-1	Hexaclorobenzè	X
(17)	87-68-3	Hexaclorobutandiè	X
(18)	608-73-1	Hexaclorociclohexà	X
	58-89-9	(gamma-isòmero, lindà)	
(19)	34123-59-6	Isoproturon	(X) ****
(20)	7439-92-1	Plom i els seus compostos	(X) ****
(21)	7439-97-6	Mercuri i els seus compostos	X
(22)	91-20-3	Naftalè	(X) ****
(23)	7440-02-0	Níquel i els seus compostos	
(24)	25154-52-3	Nonilfenols	X
	104-40-5	(4-(para)-nonilfenol)	
(25)	1806-26-4	Octilfenols	(X) ****
	140-66-9	(para-ter-octilfenol)	
(26)	608-93-5	Pentaclorobenzè	X
(27)	87-86-5	Pentaclorofenol	(X) ****
(28)	no aplicable	Hidrocarburs poliaromàtics	X
	50-32-8	(Benzo(a)pirè)	
	205-99-2	(Benzo(b)fluorantè)	
	191-24-2	(Benzo(g,h,i)perilè)	
	207-08-9	(Benzo(k)fluorantè)	
	193-39-5	(Indeno(1,2,3-cd)pirè)	
(29)	122-34-9	Simazina	(X) ****
(30)	688-73-3	Compostos del tributiltín	X
	36643-28-4	(Tributiltín catió)	

TAULA 1 (Continuació)

Llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Decisió núm. 2455/2001/EC)*

	Núm. CAS**	Nom de la substància prioritària	Substància identificada com a substància perillosa prioritària
(31)	12002-48-1 120-82-1	Triclorobenzens (1,2,4-triclorobenzè)	(X) ****
(32)	67-66-3	Triclorometà (cloroform)	
(33)	1582-09-8	Trifluralina	(X) ****

* En els casos en què s'han seleccionat grups de substàncies, se citen substàncies representatives típiques individuals com a paràmetres orientatius (entre parèntesis i sense nombre). Els controls que s'estableixin aniran dirigits a aquestes substàncies individuals, sense perjudici que s'hi puguin incloure, si escau, altres substàncies representatives individuals.

** Número de registre del Chemical Abstract Services.

*** Aquests grups de substàncies normalment inclouen un nombre considerable de compostos individuals. Actualment, no és possible establir paràmetres indicatius apropiats.

**** Aquesta substància prioritària està subjecta a estudi per a identificar-la com a possible substància perillosa prioritària. La Comissió presentarà al Parlament Europeu i al Consell una proposta per a classificar-la finalment en un termini no superior a dotze mesos després de l'aprovació d'aquesta llista. Aquesta revisió no afectarà el calendari establert a l'article 16 de la Directiva 2000/60/CE per a les propostes de controls de la Comissió.

***** Només pentabromobifenilèter (nombre CAS 32534-81-9).

***** El fluorantè figura a la llista com a indicador d'altres hidrocarburs poliaromàtics més perillosos.

Com a complement d'aquesta Directiva, s'ha adoptat recentment el Reial decret 140/2003, de 7 de febrer, en què s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà, que deroga l'anterior Reial decret 1138/1990, de 14 de setembre, pel qual es traslladava la Directiva comunitària 80/778/CEE, de 15 de juliol de 1980, i amb el qual queda incorporada a l'ordenament jurídic espanyol la Directiva comunitària 98/83/CE. Els paràmetres químics regulats en aquest Reial decret es mostren a les taules 2 i 3.

Ambdues llistes contenen, com pot veure's, una varietat de compostos orgànics, inorgànics i metalls considerats perillosos per a la salut humana i/o del medi ambient i les corresponents concentracions màximes admissibles. Molts d'aquests compostos, com els hidrocarburs aromàtics policíclics, els pesticides i la major part dels metalls, han estat objecte d'estudi i regulació durant dècades. Uns altres, per contra, han estat inclosos a les llistes de substàncies prioritàries recentment, com és el cas, per exemple, dels alquilfenols (productes de degradació de detergents de tipus alquilfenol etoxilat) o dels difenilèters bromats (utilitzats fonamentalment com a retardants de flama), que fins fa poc es consideraven contaminants emergents.

TAULA 2

Paràmetres químics regulats en el Reial decret 140/2003, de 7 de febrer, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà

Paràmetre	Valor paramètric	Paràmetre	Valor paramètric
1. Antimoni	5,0 µg/L	18. Nitrits:	
2. Arsènic	10 µg/L	Xarxa de distribució	0,5 mg/L
3. Benzè	1,0 µg/L	A la sortida de l'ETAP/dipòsit	0,1 mg/L
4. Benzo(a)pirè	0,010 µg/L	19. Total de plaguicides	0,50 µg/L
5. Bor	1,0 mg/L	20. Plaguicida individual	0,10 µg/L
6. Bromat:		Excepte per als de:	
A partir de l'01/01/2009	10 µg/L	Aldrín	0,03 µg/L
De l'01/01/2004 al 31/12/2008	25 µg/L	Dieldrín	0,03 µg/L
7. Cadmi	5,0 µg/L	Heptaclor	0,03 µg/L
8. Cianur	50 µg/L	Heptaclor epòxid	0,03 µg/L
9. Coure	2,0 mg/L	21. Plom:	
10. Crom	50 µg/L	A partir de l'01/01/2014	10 µg/L
11. 1,2-Dicloroetà	3,0 µg/L	De l'01/01/2004 al 31/12/2013	25 µg/L
12. Fluorur	1,5 mg/L	22. Seleni	10 µg/L
13. Hidrocarburs policíclics aromàtics (HPA)	0,10 µg/L	23. Trihalometans (THM):	
Suma de:		Suma de:	
Benzo(b)fluorantè	µg/L	A partir de l'01/01/2009	100 µg/L
Benzo(ghi)perilè	µg/L	De l'01/01/2004 al	
Benzo(k)fluorantè	µg/L	31/12/2008	150 µg/L
Indeno(1,2,3cd)pirè	µg/L	Bromodiclorometà	µg/L
14. Mercuri	1,0 µg/L	Bromoform	µg/L
15. Microcistina	1 µg/L	Cloroform	µg/L
16. Níquel	20 µg/L	Dibromoclorometà	µg/L
17. Nitrat	50 mg/L	24, 25 i 26, vegeu la taula 3	
		27. Tricloroetà + Tetracloroetà	10 µg/L

TAULA 3

Paràmetres químics que es controlen segons les especificacions del producte, regulats al Reial decret 140/2003, de 7 de febrer, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà

Paràmetre	Valor paramètric	Notes
24. Acrilamida	0,10 µg/L	1
25. Epiclorhidrina	0,10 µg/L	1
26. Clorur de vinil	0,50 µg/L	1
1. Aquests valors paramètrics corresponen a la concentració monomèrica residual a l'aigua, calculada d'acord amb les característiques de la migració màxima del polímer corresponent en contacte amb l'aigua.		

5. Contaminants emergents

Durant dècades, la comunitat científica ha centrat els seus esforços en l'estudi dels compostos químics regulats en les diferents legislacions. Com a conseqüència, diferents grups de contaminants, sobretot contaminants apolars, tòxics, persistents i bioacumulables, com els hidrocarburs aromàtics policíclics, els policlorobifenils (PCB) o les dioxines, han estat extensament estudiats, i el coneixement que es té sobre la presència d'aquests, així com de la destinació, i la persistència en el medi ambient aquàtic, és ampli.

No obstant això, en els últims anys, el desenvolupament de nous i més sensibles mètodes d'anàlisi ha desviat l'atenció de la comunitat científica cap a nous contaminants, no previstos en la legislació. Aquests nous contaminants, denominats *emergents*, es defineixen com a contaminants prèviament desconeguts o no reconeguts com a tals, i inclouen productes d'ús diari, tals com detergents, fàrmacs, productes per a la cura i la higiene personal, additius de gasolines, plastificants, etc.

5.1. *Detergents de tipus alquilfenol etoxilats: exemple de contaminants emergents sotmesos a legislació recentment*

Alguns dels contaminants denominats, fins ara, *emergents*, com per exemple els alquilfenols (nonilfenols i octilfenols), que es formen com a productes de degradació dels detergents de tipus alquilfenol etoxilat —utilitzats, sobretot, a la indústria de la pell però que en els darrers anys han experimentat una forta davallada en l'ús com a conseqüència de la reducció voluntària a les empreses de la pell catalanes, sobretot durant el tractament secundari de les aigües residuals—,³ no estaven, fins fa poc, sotmesos a legislació (figura 2). No obstant això, diversos estudis portats a terme en els últims anys, alguns a Catalunya, han posat de manifest que aquests compostos, igual que alguns derivats clorats i bromats d'aquest mateix tipus de detergents, que es formen durant els tractaments intermedis de potabilització de l'aigua,⁴ presenten una activitat estrogènica i una toxicitat aguda major, amb freqüència, que la dels compostos originals, i aquest fet n'ha motivat la inclusió d'alguns en les llistes de substàncies prioritàries (vegeu la taula 1).

5.2. *Fàrmacs: exemple de contaminants emergents associats amb riscos amagats, latents*

En les dues últimes dècades, els fàrmacs també han estat objecte de creixent preocupació i estudi. El consum de fàrmacs als països de la UE es xifra en tones per any, i molts dels més usats,

3. M. PETROVIC, M. SOLÉ, M. J. LÓPEZ DE ALDA i D. BARCELÓ (2002), *Environ. Toxicol. Chem.*, núm. 21, p. 2146.

4. M. PETROVIC, A. DÍAZ, F. VENTURA i D. BARCELÓ (2003), *Environ. Sci. Technol.*, núm. 37, p. 4442.

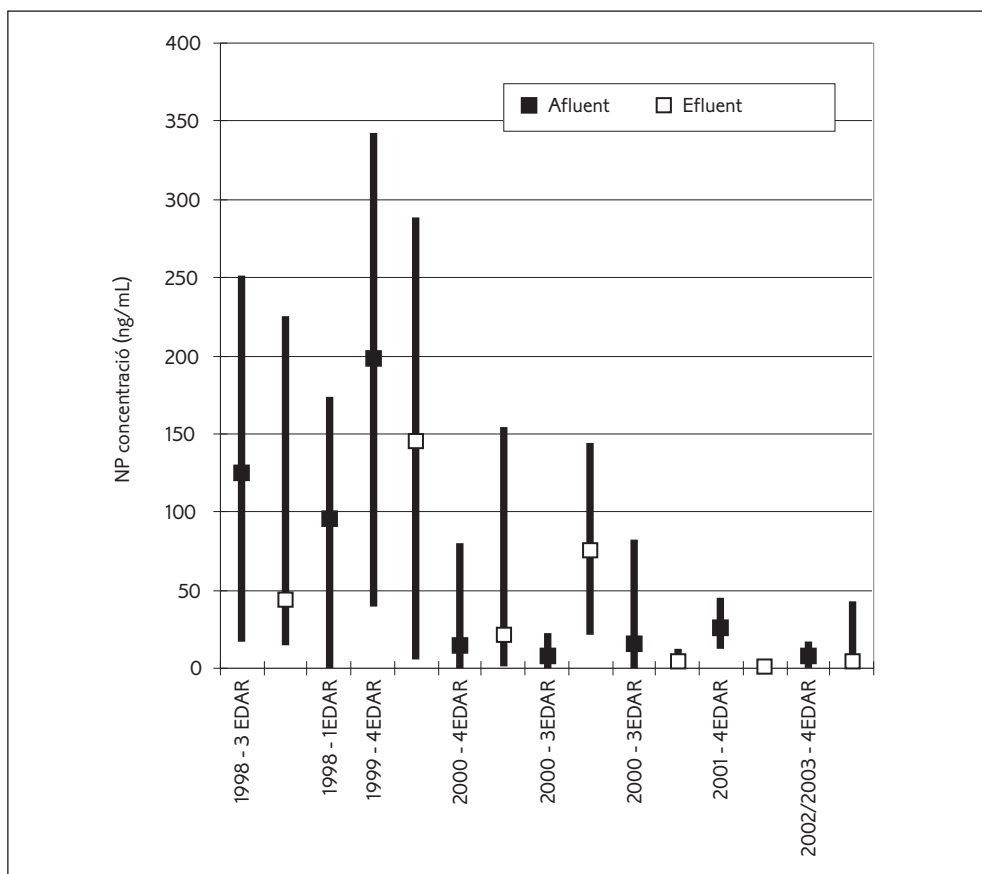


FIGURA 2. Concentració d'NP en aigües d'entrada i sortida d'estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) a Catalunya en el període comprès entre el 1998 i el 2003.⁵

entre els quals hi ha els antibiòtics, s'empren en quantitats similars a les dels pesticides.⁶ La figura 3 mostra les classes de fàrmacs que s'han consumit més en l'àmbit mundial l'any 2003.

De tots els fàrmacs, els estrògens (usats en píndoles anticonceptives i per al tractament de desordres hormonals tan freqüents com la menopausa) i els antibiòtics (usats per al tractament i la prevenció d'infeccions) són els compostos que probablement susciten més preocupació actualment: els primers per l'activitat que tenen com a disruptors endocrins, i els segons per la possibilitat que, com a conseqüència de l'ús extensiu que se'n fa, sobretot en granges i piscifactories, es desenvolupin ceps bacterians resistents que facin que aquests compostos deixin de ser efectius per al fi amb què van ser dissenyats.⁷

5. S. GONZÁLEZ, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2004), *J. Chromatogr. A*, núm. 1052, p. 111.

6. O. A. JONES, N. VOULVOULIS i J. N. LESTER (2001), *Environ. Toxicol.*, núm. 22, p. 1383.

7. S. DÍAZ-CRUZ, M. J. LÓPEZ DE ALDA i D. BARCELÓ (2003), *TrAC-Trends Anal. Chem.*, núm. 22, p. 340.

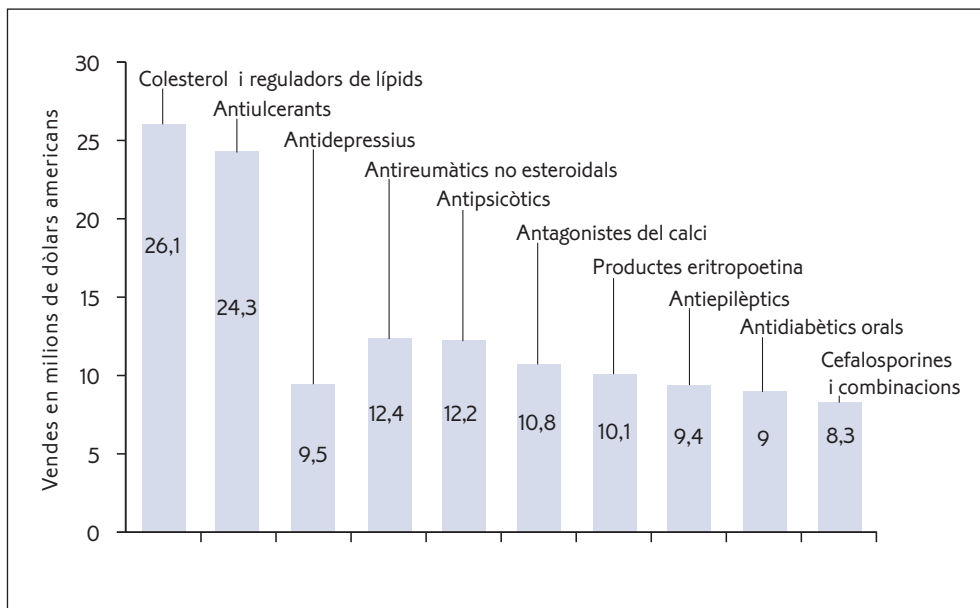


FIGURA 3. Classes de fàrmacs més venuts en l'àmbit mundial l'any 2003.

FONT: MS World Review 2004 (International Marketing Services).

El primer d'aquests grups de fàrmacs, els estrògens, juntament amb els detergents anteriorment mencionats (alquilfenol i derivats), van ser estudiats recentment en les aigües i els sediments dels rius Anoia i Cardener, afluents del riu Llobregat, a partir del qual es produeix gran part de l'aigua que se subministra a la ciutat de Barcelona, i, en aquest estudi, ambdós grups de compostos van ser identificats com a responsables de l'estrogenicitat que es va observar en els peixos capturats a les àrees d'estudi, alguns dels quals presentaven, a més d'un elevat nivell de vitel·logenina plasmàtica (proteïna utilitzada com a mesura de l'exposició a compostos estrogènics), òrgans reproductors masculins i femenins simultàniament.⁸

En un altre estudi realitzat recentment a Espanya (i simultàniament en altres països europeus) en què es va investigar la presència de diversos fàrmacs reguladors de lípids (bezafibrat, àcid clofíbric, gemfibrozil, fenofibrat), β -bloquejants (sotalol, metoprolol, betaxolol, atenolol) i antiinflamatoris (ibuprofè, diclofenac, naproxèn, ketoprofèn) en aigües residuals d'entrada i de sortida de plantes depuradores i en diversos rius, els antiinflamatoris juntament amb l'àcid clofíbric van ser els compostos detectats amb major freqüència i en major concentració (de fins a 7 $\mu\text{g/L}$).⁹ No obstant això, per a la major part dels fàrmacs, si s'exceptuen els estrògens, i potser els citostàtics i alguns compostos individuals, les conseqüències de la presència que tenen al medi ambient encara no estan clares. L'alarma sorgeix, més aviat, del fet que molts d'aquests

8. M. PETROVIC, M. SOLÉ, M. J. LÓPEZ DE ALDA i D. BARCELÓ (2002), *Environ. Toxicol. Chem.*, núm. 21, p. 2146.

9. M. D. HERNANDO, E. HEATH, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2006), *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (en premsa).

no s'eliminen mitjançant els procediments habituals de depuració d'aigües residuals, tenen gran mobilitat en el medi ambient aquàtic i, per la continuada introducció en aquest, no necessiten ser persistents per a causar efectes negatius.¹⁰

5.3. MTBE: un clar exemple de risc creixent i inesperat

L'èter tert-butil metílic (MTBE) és un clar exemple de compost que presenta un risc creixent i inesperat per al medi ambient a causa del gradual i continuat ús que se'n fa. L'MTBE és el compost més utilitzat, actualment, com a additiu oxigenat en gasolines. A la fi dels anys noranta, després de l'establiment de l'anomenat Clean Air Act —amb el qual es pretenia reduir el nivell de CO₂ i d'ozó a l'aire de zones urbanes—¹¹ la utilització que se'n feia, com a substitut del plom per a adequar l'índex d'octà de les gasolines, va experimentar un espectacular augment. L'MTBE és, per les seves característiques fisicoquímiques, un compost soluble en aigua, mòbil i persistent, que, una vegada a l'aigua, és molt difícil d'eliminar. Aquest i altres additius oxigenats (èter tert-butil etílic, èter tert-pentil metílic i DIPE) van ser estudiats en 21 pous d'aigua subterrània a Catalunya, que en algun moment es van poder veure afectats per fugides de gasolineres, indústries químiques o refineries de petroli pròximes, i es va observar que 7 dels 21 pous investigats presentaven nivells de MTBE superiors o iguals a 20-40 µg/L, concentració a partir de la qual l'MTBE dona a l'aigua un gust i una olor característics, i que en un d'ells l'aigua contenia una concentració de MTBE (670 µg/L) molt superior al nivell de toxicitat suggerit per Dinamarca (350 µg/L).¹² Aquests nivells es troben, no obstant això, molt lluny d'aquells que s'estima que provoquen toxicitat aguda en invertebrats (entre 44 i ≥ 1.000 mg/L) i vertebrats (388 i ≥ 1.000 mg/L) aquàtics,¹³ però una infiltració continuada de MTBE a les aigües subterrànies, unida a la persistència, podria donar lloc en el futur a concentracions més elevades, suficients per a representar un risc.

A la figura 4 es mostra un cas de contaminació per MTBE a Catalunya publicat recentment.¹⁴ En aquest cas particular hi va haver un abocament des d'una gasolinera l'any 1999. Es van detectar nivells de fins a 1.860 i 830 µg/L per a l'MTBE i el BTX durant l'any 1999. Dos anys més tard, que és el que s'indica a la figura, es detectaren nivells de MTBE de 48 µg/L en un pou situat a 1,2 quilòmetres d'on es va produir l'abocament, i que s'indica a la figura 4. Tot fa pensar, com ho mostra la figura, que el plomall de MTBE a l'aigua subterrània és molt estret en direcció a l'est.

10. M. PETROVIC, S. GONZÁLEZ i D. BARCELÓ (2003), *TrAC - Trends Anal. Chem.*, núm. 22, p. 685.

11. Vegeu l'adreça: <http://www.epa.gov/oar/caa/caa.txt>.

12. M. ROSELL, S. LACORTE i D. BARCELÓ (2003), *Investigación y Ciencia* (agost), p. 6.

13. Vegeu l'adreça: http://www.tsrtf.ucdavis.edu/mtberpt/vol3_3.pdf.

14. M. ROSELL, S. LACORTE, A. GINEBREDÀ i D. BARCELÓ (2003), *J. Chromatogr. A*, núm. 995, p. 171.

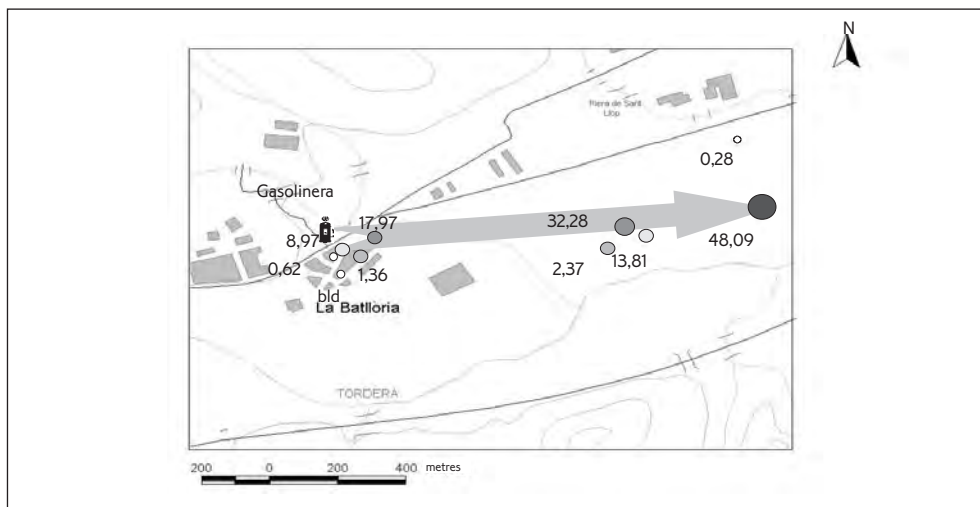


FIGURA 4. Nivells de MTBE expressats en µg/L en diferents pous situats a la Batllòria on una gasolinera va produir un abocament l'any 1999. Les dades corresponen a valors de mostres analitzades l'any 2001, on també s'indica el moviment del plomall de MTBE.

6. Tractament d'aigües

La majoria dels contaminants orgànics coneguts s'eliminen en major o menor mesura mitjançant els mètodes tradicionals de tractament d'aigua (primari o fisicoquímic i secundari o biològic) i, en major grau, mitjançant els tractaments terciaris (ozonització, filtració en carbó actiu, etc.), cada vegada més aplicats. No obstant això, n'hi ha d'altres que no s'eliminen i romanen a les aigües de sortida de les estacions depuradores d'aigua residual (EDAR), com és el cas d'alguns fàrmacs. Una altra possibilitat és que els compostos siguin només parcialment degradats i formin subproductes, tal com s'ha comentat per al cas dels nonilfenols etoxilats.

Un altre problema que sorgeix en el camp del tractament de les aigües residuals fa referència als inconvenients propis dels processos aplicats, com ara la gran demanda energètica dels processos d'aireig, els requeriments d'espai per als tractaments primaris i secundaris convencionals o l'elevada producció de fangs.

Actualment, l'avaluació de noves tecnologies que permetin superar aquestes limitacions optimitzant el rendiment i l'eficàcia dels processos de depuració i reduint els costos és de gran interès, no només per al tractament i la reutilització d'aigües residuals, sinó també per a l'obtenció d'aigua potable. Entre aquestes tecnologies cal citar les següents:

- Tecnologia de membranes
 - Bioreactor de membranes (MBR)
 - Nanofiltració/ultrafiltració
 - Osmosi inversa

- Tecnologies amb processos d'oxidació avançada (catalítics o fotocatalítics)
- Tecnologies avançades amb processos de bioactivació (aerobis o anaerobis)
- Electròlisis/electrodialísis, irradiació per emissió electrònica, tractaments electromagnètics, irradiació UV o descàrrega en arc, ultrasons, plasma fred i nous tipus de barreres reactives permeables.

De tots aquests, l'MBR es considera, actualment, un dels tractaments més prometedors. El principal avantatge d'aquest sistema, que combina la tecnologia de membranes amb els processos biològics, és que permet obtenir un alt grau de depuració, i que elimina no només les partícules sòlides en suspensió, sinó també els bacteris i els organismes patògens, i fins i tot els virus, depenent de si s'apliquen membranes de microfiltració o ultrafiltració, al mateix temps que minimitza en gran mesura la generació de fangs i les necessitats d'espai, ja que, una única unitat de processat permet efectuar el tractament equivalent al desenvolupat en els tancs d'aïreig convencionals (tractament biològic aerobi), tanc d'estabilització i de filtració (vegeu la figura 5). A pesar d'aquests avantatges, estudis preliminars realitzats en una planta pilot proveïda amb aquest sistema indiquen que l'MBR, tal com es mostra a la figura 6, no és eficaç al 100 % en l'eliminació d'alguns fàrmacs, com l'àcid clofíbric, el diclofenac o el triclosan en una planta pilot de MBR instal·lada des del mes d'abril del 2004 a l'EDAR de Rubí.

7. Conclusions i propostes d'actuació

L'aigua és un recurs natural escàs, indispensable per a la vida humana i el sosteniment del medi ambient, que, com a conseqüència del ràpid desenvolupament humà i econòmic i de l'i-

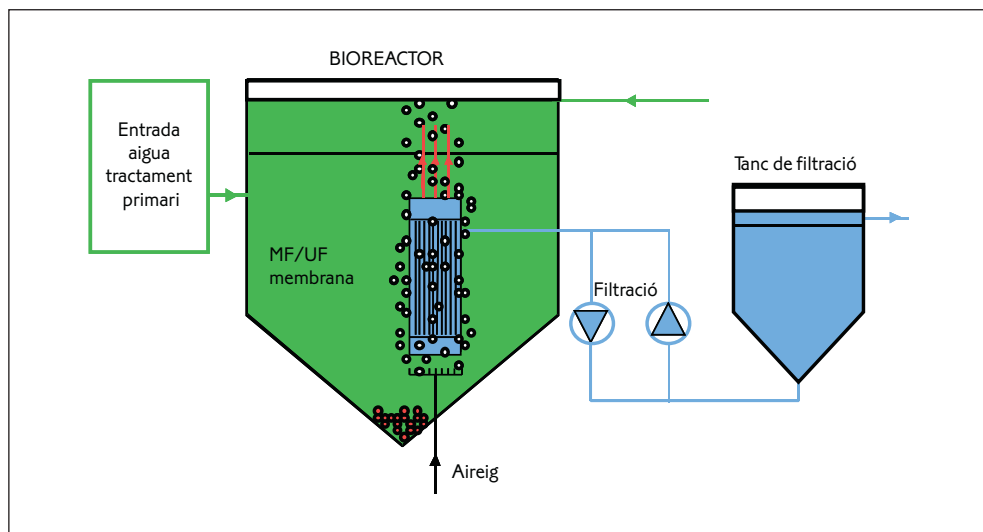


FIGURA 5. Esquema de l'MBR.

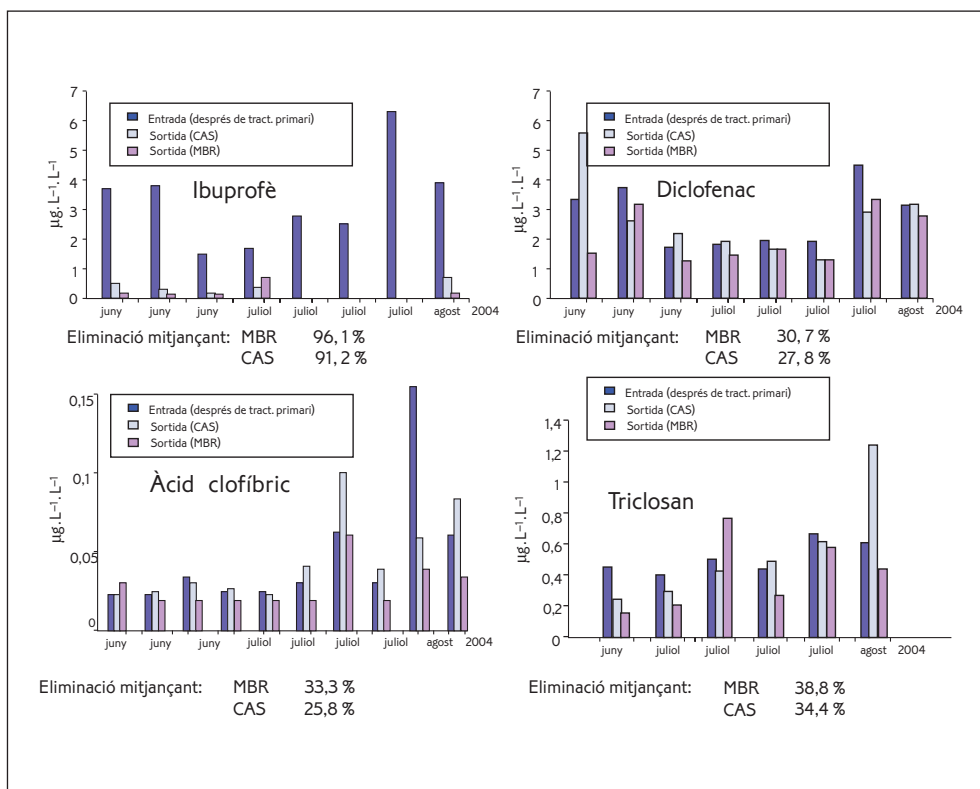


FIGURA 6. Eliminació de fàrmacs mitjançant diferents tractaments de depuració d'aigües. CAS: fang activat convencional (*Conventional Activated Sludge*); MBR: bioreactor de membranes (*Membrane Bio-Reactor*). Instal·lat a l'EDAR de Rubí.

nadequat ús que se n'ha fet com a mitjà d'eliminació, ha sofert una alarmant deterioració. Les mesures legislatives que progressivament s'han anat adoptant per tal de prevenir la contaminació química de l'aigua i els riscos que se'n deriven han contribuït a pal·liar parcialment aquesta situació. No obstant això, la demanda creixent i el descobriment continu de nous contaminants potencialment perillosos deixen clara la necessitat de seguir avançant en l'aplicació de mesures reguladores, en la investigació de la naturalesa de la contaminació i en la recerca de tecnologies de tractament alternatives avançades que permetin aconseguir i mantenir un nivell de qualitat de les aigües adequat, impedir l'acumulació de compostos tòxics o perillosos i evitar qualsevol altra situació que pugui causar-ne la degradació.

Les solucions que s'apunten per tal d'assolir una major qualitat química de l'aigua passen per promoure la reutilització de les aigües residuals depurades (actualment molt baixa), regular, o bé restringir l'ús de productes perillosos, millorar la depuració d'aigües residuals urbanes, incrementar significativament l'aplicació de tractaments de depuració terciaris, tractar per se-

parat i de forma diferenciada les aigües de procedència industrial des de l'origen i maximitzar la reutilització de l'aigua industrial per mitjà de circuits tancats i autodepurats, entre d'altres. També, per a una protecció eficaç de la qualitat integral de les aigües, caldrà promoure programes de vigilància ambiental per als contaminants emergents, de manera que es garanteixi la conservació del medi aquàtic natural, la gestió integral dels recursos hídrics, l'eficiència en l'ús de l'aigua i la reutilització. No hem d'oblidar que qualsevol part del cicle de l'aigua és important, i que, en definitiva, si millorem la qualitat de l'aigua en el seu origen o evitem escapaments, el proveïment d'aigua de tota la població tindrà més qualitat i serà major.

8. Agraïments

Aquest treball ha estat finançat per la Unió Europea (mitjançant el projecte MODELKEY SSPI-CT2003-511237-2) i pel Ministeri de Ciència i Tecnologia (projecte EVITA CTM2004-6265-CO3-01). María J. López de Alda i Mira Petrovic agraeixen al Ministeri de Ciència i Tecnologia la concessió dels seus contractes Ramón y Cajal.