

# Qualitat química de l'aigua: presència i eliminació de contaminants emergents en el medi ambient a Catalunya

Damià Barceló, Mira Petrovic, Maria José López de Alda, Meritxell Gros,  
Susana González, Jelena Radjenovic i Marina Kuster  
Departament de Química Ambiental,  
Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona,  
Consell Superior d'Investigacions Científiques

## Resum

La qualitat de l'aigua s'ha vist amenaçada en els darrers anys com a conseqüència de l'augment de l'activitat industrial i el creixement de la població. Durant dècades, la comunitat científica ha centrat els seus esforços en l'estudi de compostos químics regulats en les diferents legislacions, coneguts com a *contaminants prioritaris*, a causa de les seves propietats tòxiques, mutàgenes i cancerígenes. En canvi, en els darrers anys, l'atenció s'ha dirigit cap a l'estudi de nous contaminants, coneguts com a *emergents*, els quals inclouen productes d'ús diari com ara els detergents industrials o domèstics, fàrmacs, productes per a la cura o la higiene personal, additius de la gasolina, plastificants, etc. L'estudi dels factors i compostos que alteren la qualitat de l'aigua, així com l'avaluació dels possibles riscos ecotoxicològics que comporta la presència d'una àmplia varietat de contaminants, és essencial per a poder garantir-ne un bon estat.

El següent article mostra alguns exemples d'estudis realitzats sobre la presència dels contaminants emergents de major interès des del punt de vista mediambiental, ressaltant la seva ubiqüitat en el medi aquàtic. Aquests resultats demostren que la inclusió d'aquestes substàncies en la legislació ambiental és imprescindible per tal de garantir un bon estat químic i biològic de l'aigua.

**Paraules clau:** contaminants emergents, aigua, medi ambient, Catalunya, legislació.

## Abstract

In the last years the water quality has been threatened by both industrial activity and population growth. During decades the scientific community has focused its efforts on the study of the chemical compounds regulated in the various legislations, known as *priority* pollutants, due to their toxicity, carcinogenic and mutagenic effects. In contrast, in the last years, attention has been shifted towards the study of new contaminants, known as *emerging* contaminants, which include daily use products such as industrial and

domestic detergents, pharmaceuticals and personal care products, gasoline additives, plasticizers, etc. The study of the factors and compounds that alter the quality of water, and the evaluation of the potential ecotoxicologic risks associated to the presence of a wide variety of contaminants, is essential to be able to warrant a good status of the water resources.

This paper shows some examples about the presence of the emerging contaminants of highest concern from the environmental point of view, highlighting their ubiquity in the aquatic media. Results obtained confirm that it is essential to include these substances in the environmental legislation in order to ensure a good water chemical and biological status.

**Keywords:** emerging contaminants, water, environment, Catalonia, legislation.

## 1. Introducció

L'aigua és un recurs natural indispensable que cal que tinguem disponible no solament en la quantitat necessària, sinó també en la qualitat adequada. Tanmateix, la seva qualitat s'ha vist amenaçada en els darrers anys com a conseqüència de l'augment de l'activitat industrial i el creixement de la població. El desenvolupament industrial ha significat prosperitat per a la societat però també ha deixat com a llegat la contaminació del medi ambient, afectant els recursos hídrics i, en última instància, el benestar de l'ésser humà.<sup>1</sup> Durant dècades, la comunitat científica ha centrat els seus esforços en l'estudi de compostos químics regulats en les diferents legislacions, coneguts com a contaminants prioritaris, els quals inclouen diferents grups de compostos apolars, que són tòxics, persistents i bioacumulables, com els hidrocarburs aromàtics policíclics, els policlorobifenils (PCB) o les dioxines. Per aquest motiu, ja es té un ampli coneixement sobre la seva presència, destí i persistència en el medi ambient. Nogensmenys, en els darrers anys, l'atenció de la comunitat científica s'ha centrat en l'estudi de nous contaminants, anomenats *emergents*, els quals inclouen productes d'ús diari com ara els fàrmacs, productes per a la cura o la higiene personal, additius de la gasolina, compostos perfluorats, etc. Aquestes substàncies, a diferència dels contaminants prioritaris, com els hidrocarburs aromàtics policíclics, plaguicides, diclorodifeniltricloroetà (DDT), policlorobifenils (PCB), etc., encara no estan inclosos en la legislació vigent, però són candidats potencials per a ser afegits en futures directives. Els riscos que comporta la contaminació de l'aigua són difícils de precisar ja que, a part de tenir en compte els efectes de certs compostos individualment, també cal avaluar els problemes que comporta la presència simultània de diversos contaminants. Tenint en compte tots aquests factors, és de vital importància destinar esforços a conèixer els con-

---

1. D. BARCELÓ, M. PETROVIC, E. ELJARRAT, M. J. LÓPEZ DE ALDA i A. KAMPIOTI (2004), «Environmental analysis», a E. HEFTMANN (ed.), *Chromatography 6th edition*, Amsterdam, Elsevier, col·l. «Journal of Chromatography Library», núm. 69, part B, p. 987.

taminants presents en l'aigua i avaluar els riscos que comporten, amb la finalitat d'incloure'ls en directives, per tal de garantir i preservar una millor qualitat de l'aigua, que és un recurs fonamental i no reemplaçable.

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

L'aparició dels contaminants en l'aigua es pot explicar mitjançant 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 més ben dit, l'alteració de la seva qualitat. D'acord amb aquest cicle, les principals vies d'entrada de contaminants emergents en el medi ambient són les aigües residuals, entre les quals s'inclouen les urbanes, les industrials i les d'origen agrícola o ramader. S'ha observat que els tractaments que tenen lloc en les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) no eliminen totalment alguns d'aquests compostos, i fan possible, d'aquesta manera, que entrin a les aigües superficials i, d'aquí, a les aigües de beguda.<sup>2</sup>

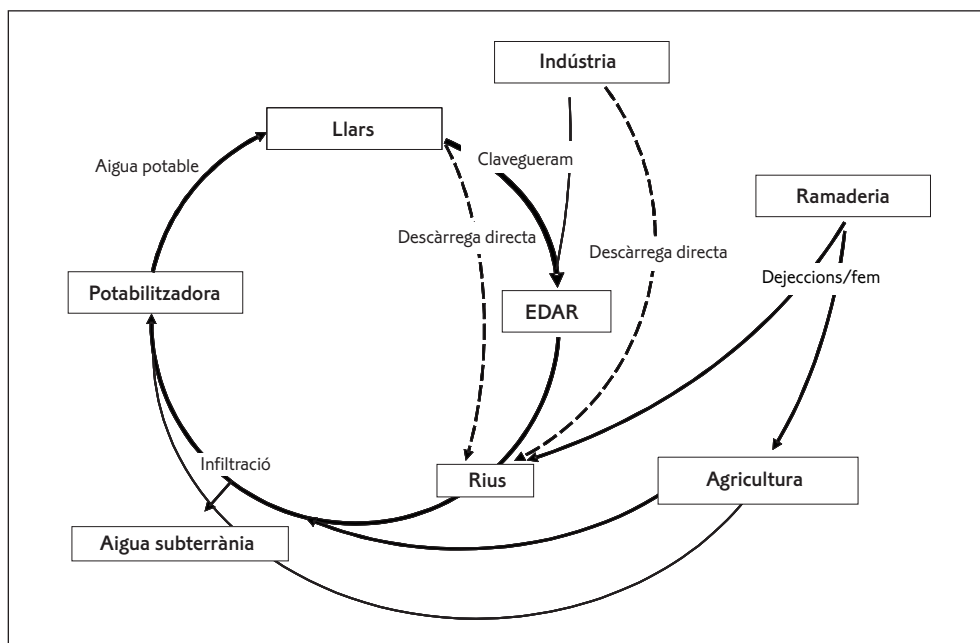


FIGURA 1. Cicle de l'aigua.

2. M. PETROVIC, S. GONZÁLEZ i D. BARCELÓ (2003), «Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water», *TrAC-Trends Anal. Chem.*, núm. 22, p. 685-696.

### 3. Legislació ambiental

Des de la publicació de la Llei d'aigües, de 2 d'agost de 1985, que va derogar la de 1879, han estat moltes les mesures legislatives que s'han anat adoptant progressivament amb la finalitat de protegir els recursos hídrics existents.

Actualment, l'eina legislativa en l'àmbit europeu, en matèria d'aigües, és la Directiva marc de l'aigua 2000/60/CE,<sup>3</sup> la qual té com a principal fita establir un marc comunitari d'acció per a la protecció de les aigües superficials continentals, de transició, costaneres i subterrànies, per tal de prevenir-ne o reduir-ne la contaminació, garantir-ne el bon estat químic i ecològic, reduir-ne la contaminació per vessaments i emissions de substàncies perilloses i promoure'n un ús sostenible en tots els estats membre de la Unió Europea.

Per tal d'aplicar l'esmentada Directiva, els estats membre han de determinar totes les conques hidrogràfiques incloses dins del seu territori i incloure-les en les corresponents demarcacions hidrogràfiques. Igualment, han de designar l'autoritat competent apropiada per a l'aplicació de les normes de la Directiva en cada demarcació hidrogràfica ubicada en el seu territori. Si es tracta de conques que abasten el territori de més d'un estat membre, en aquest cas els esmentats estats han de vetllar perquè s'incloguin en una demarcació internacional.

Passats quatre anys des de l'entrada en vigor de la present Directiva, els estats membre hauran de fer una anàlisi de les característiques de cada districte hidrogràfic, un estudi de la incidència de l'activitat humana sobre les aigües, una anàlisi econòmica del seu ús i un registre de les zones que necessiten una protecció especial. Passats nou anys de l'entrada en vigor de la Directiva, s'haurà d'elaborar un pla de gestió i un programa de mesures en cada districte geogràfic tenint en compte els resultats de les anàlisis i dels estudis descrits anteriorment. D'aquesta manera, es preveu aconseguir un bon estat de les aigües per a finals de 2015. L'aigua deixa de ser considerada exclusivament com un recurs i es contempla com un element bàsic dels ecosistemes hídrics i una part fonamental per al sosteniment d'una bona qualitat ambiental.

La Directiva ordena a la Comissió presentar una proposta que contingui la llista de substàncies prioritàries que, una vegada aprovada pel Parlament Europeu i el Consell, s'integrarà a la Directiva 2000/60/CE com a annex 10 (Decisió núm. 2455/2001/CE). En compliment d'aquest mandat, la Comissió presenta una *llista de substàncies contaminants prioritàries* (vegeu la taula 1), definides com a perilloses perquè constitueixen un risc important per al medi ambient aquàtic. Al mateix temps, s'indiquen mesures de control i normes de qualitat per al control d'aquestes substàncies, les quals tenen com a objectiu reduir o suprimir els vessaments, emissions i fugues de les esmentades substàncies perilloses. A part del control dels compostos inclosos en aquesta

---

3. [www.europa.eu/scadplus](http://www.europa.eu/scadplus).

TAULA 1  
Llista de substàncies prioritàries

	Número CAS	Número UE	Nom
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alaclor
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracè
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzè
(5)	n. a.	n. a.	Difenilèters bromats
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmi i els seus compostos
(7)	85535-84-8	287-476-5	C <sub>10-13</sub> -cloroalcans
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorofeninfos
(9)	2921-88-2	220-864-4	Cloropirifos
(10)	75-09-2	200-838-9	Diclorometà
(11)	107-06-2	203-458-1	1,2-dicloroetà
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilhexil)ftalat (DEHP)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan
	959-98-8	n. a.	(alfa-endosulfan)
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluorantè
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenzè
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadiè
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclohexà
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isòmer, lindane)
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plom i els seus compostos
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercuri i els seus compostos
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalè
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel i els seus compostos
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenols
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonilfenol)
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octilfenols
	140-66-9	n. a.	(para-ter-octilfenol)
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenzè
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol
(28)	n. a.	n. a.	Hidrocarburs poliaromàtics
	50-32-8	200-028-5	Benzo(a)pirè
	205-99-2	205-911-9	Benzo(b)fluorantè
	191-24-2	205-883-8	Benzo(g,h,i)perilè
	207-08-9	205-916-6	Benzo(k)fluorantè
	193-39-5	205-893-2	Indeno(1,2,3-c,d)pirè
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina
(30)	688-73-3	211-704-4	Compostos del tributilestany
	36643-28-4	n. a.	(catiò de tributilestany)
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobenzens
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-triclorobenzè)
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometà (cloroform)
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina

l·lista (Decisió núm. 2455/2001/CE), que és dinàmica i es revisa cada quatre anys, els aspectes biològics i hidromorfològics prenen rellevància en la diagnosi integrada de la qualitat.

Com a complement d'aquesta Directiva, i per incorporar al dret intern la Directiva 98/83/CE, de 3 de novembre, 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. Tant en la Directiva marc com en l'esmentat Reial decret s'inclouen unes l·listes de compostos orgànics, inorgànics i metalls considerats peril·losos per a la salut humana i/o el medi ambient, i les corresponents concentracions màximes permeses. Molts d'aquests compostos, com els hidrocarburs aromàtics policíclics, els plaguicides i la major part dels metalls, han estat objecte d'estudi i regulació durant dècades. Uns altres, per contra, han estat inclosos a les l·listes de substàncies prioritàries recentment, com és el cas, per exemple, dels alquilfenols (productes de degradació de detergents de tipus alquilfenol etoxilat) i els difenilèters bromats (utilitzats fonamentalment com a retardants de flama), que fins fa poc es consideraven contaminants emergents. En canvi, els compostos farmacèutics i d'ús personal encara no estan inclosos dins d'aquesta l·lista.

La Directiva 2000/60/CE ha estat parcialment incorporada a l'ordenament jurídic estatal mitjançant l'article 129 de la Llei 62/2003, de 30 de desembre, de mesures fiscals, administratives i de l'ordre social, que modificava diversos preceptes del Decret legislatiu 1/2001, de 20 de juliol, pel qual s'aprova el text refós de la Llei d'aigües. L'àmbit territorial de les demarcacions hidrogràfiques corresponents a conques intercomunitàries i internacionals ha estat fixat mitjançant el Reial decret 125/2007, de 2 de febrer, mentre que les autoritats competents, que en el cas de les demarcacions corresponents a conques intercomunitàries i internacionals han adoptat la forma de Comitè d'Autoritats Competents, han estat regulades pel Reial decret 126/2007, de 2 de febrer. L'últim acte normatiu adoptat per l'Estat espanyol en compliment de la Directiva 2000/60/CE ha estat el Reial decret 907/2007, de 6 de juliol, pel qual s'aprova el Reglament de la planificació hidrològica.

Des de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), autoritat competent a efectes de la Directiva 2000/60/CE en l'àmbit del Districte de Conca Fluvial de Catalunya (conques internes de Catalunya), d'acord amb el Decret legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, pel qual s'aprova el text refós de la legislació en matèria d'aigües de Catalunya, s'està treballant per a la implantació progressiva de la Directiva marc de l'aigua. Si bé inicialment s'han desenvolupat estudis a les conques internes de Catalunya, actualment s'està treballant per ampliar-los a tot l'àmbit del Principat (conques catalanes de l'Ebre, la Garona i el Xúquer). En aquest sentit, l'Agència Catalana de l'Aigua ha elaborat el document referent a la implantació de la Directiva marc de l'aigua a Catalunya, l'anàlisi de pressions i els impactes.

## 4. Contaminants emergents: exemples d'estudis realitzats a Catalunya i a l'Estat espanyol

### 4.1. Hormones sexuals femenines

Les hormones sexuals femenines són de gran interès com a contaminants emergents, a causa de les seves propietats disruptores endocrines. L'anàlisi d'aquests compostos se centra bàsicament en la determinació d'estrògens naturals (estradiol, estrona, estriol i els seus conjugats) i estrògens sintètics (etinilestradiol, mestranol i dietilestilbestrol), utilitzats, sobretot, com a anti-conceptius.

Aquestes substàncies indueixen respostes de tipus estrogènic en peixos, i produeixen alteracions greus en la seva reproducció i desenvolupament, com ara la feminització, la reducció de fertilitat i l'hermafroditisme, a concentracions en aigua molt baixes (entre 0,1-1 ng/L).<sup>4,5,6</sup> Un estudi realitzat a les EDAR del Besòs i del Llobregat (Depurbaix), així com en els seus emissaris i en

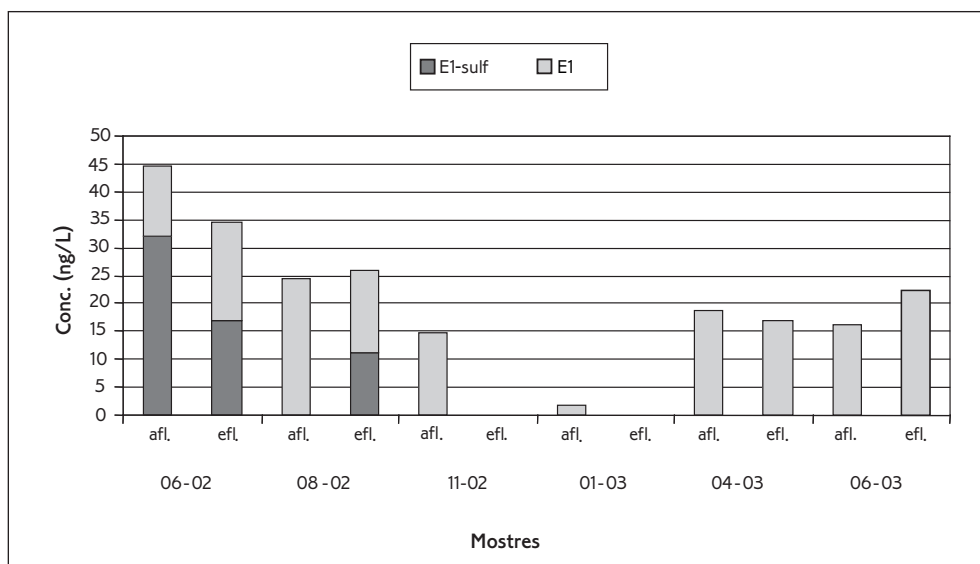


FIGURA 2. Presència d'hormones a les aigües residuals de l'EDAR del Besòs. E1-sulf. = estrona-3-sulfat; E1 = estrona; afl. = aigua residual d'entrada; efl. = aigua residual de sortida.

4. P.-D. HANSEN, H. DIZER, B. HOCK, A. MARX, J. SHERRY, M. McMASTER i C. BLAISE (1998), «Vitellogenin - a biomarker for endocrine disruptors», *TrAC, Trends Anal. Chem.*, núm. 17, p. 448.

5. E. J. ROUTLEDGE, D. SHEAHAN, C. DESBROW, G. C. BRIGHTY, M. WALDOCK i J. P. SUMPTER (1998), «Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach», *Environ. Sci. Technol.*, núm. 32, p. 1559.

6. M. PETROVIC, M. SOLÉ, M. J. LÓPEZ DE ALDA i D. BARCELÓ (2002), «Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp», *Environ. Toxicol. Chem.*, núm. 21, p. 2146.

diversos punts de la costa marítima de Barcelona, va posar de manifest l'eliminació incompleta d'aquests compostos a les EDAR (vegeu la figura 2) i la presència freqüent d'alguns (sobretot estrona, el seu conjugat estrona-3-sulfat i estriol), no només en les aigües residuals, sinó també en l'aigua de mar, on les concentracions eren aproximadament cent vegades més baixes que en les EDAR, però superiors de vegades a les que s'estima suficients per a induir respostes estrogèniques (com en el cas de l'estriol detectat a 1,3 ng/L en un dels emissaris de l'EDAR Depurbaix, vegeu la taula 2).

TAULA 2

*Nivells (ng/L) d'estrògens a la costa marítima de Barcelona*

<i>Mostra</i>	<i>Estrona-3-sulfat</i>	<i>Estriol</i>	<i>Estradiol</i>	<i>Etinil-estradiol</i>	<i>Estrona</i>	<i>Dietilestilbestrol</i>
<i>Any 2002</i>						
Llobregat desembocadura	0,08				0,24	
Llobregat emissari punt 1	0,06				0,24	
Llobregat emissari punt 2	0,07				0,46	
Llobregat emissari punt 3	0,04				0,32	
Besòs desembocadura	0,09				0,16	
Besòs emissari	0,04					
<i>Any 2003</i>						
Llobregat desembocadura	0,14				0,28	
Llobregat emissari punt 1					0,16	
Llobregat emissari punt 2	0,05					
Llobregat emissari punt 3	0,08	1,24			0,28	

#### 4.2. *Detergents no iònics*

Aquest tipus de substàncies s'utilitzen àmpliament com a detergents industrials i domèstics, especialment dins del sector pelleter. D'entre aquest grup de substàncies, les que mereixen especial atenció com a contaminants emergents són els detergents de tipus alquilfenol etoxilat (APEO), ja que aproximadament el 60 % dels APEO que entren a les plantes de tractament d'aigües residuals i llots de depuradora són posteriorment alliberats al medi ambient, on el 85 % del percentatge anterior es troba en forma de productes de degradació de cadena més curta, com són els alquilfenols (AP), alquilfenol carboxilats i dicarboxilats (APEC i CAPEC), amb un caràcter estrogènic i una toxicitat aguda més acusats que els mateixos compostos de partida. A més a més, aquests compostos també poden donar lloc als respectius derivats halogenats durant els processos de cloració a les plantes potabilitzadores. Aquest grup de compostos han estat inclosos



recentment a la llista de substàncies prioritàries, per l'esmentat caràcter estrogènic que presenten.<sup>7</sup>

Aquests detergents van ser estudiats l'any 1999-2000 en les aigües i sediments dels rius Anoia i Cardener, afluents del riu Llobregat (vegeu la figura 3).<sup>8</sup> En aquest estudi també es van incloure els estrògens i van ser identificats ambdós grups de compostos com a responsables de l'estrogenicitat observada en els peixos capturats a les àrees d'estudi (vegeu la figura 4). A part de presentar un nivell elevat de vitel·logenina plasmàtica (proteïna utilitzada per a mesurar l'exposició a compostos estrogènics), els peixos tenien òrgans reproductors masculins i femenins simultàniament.

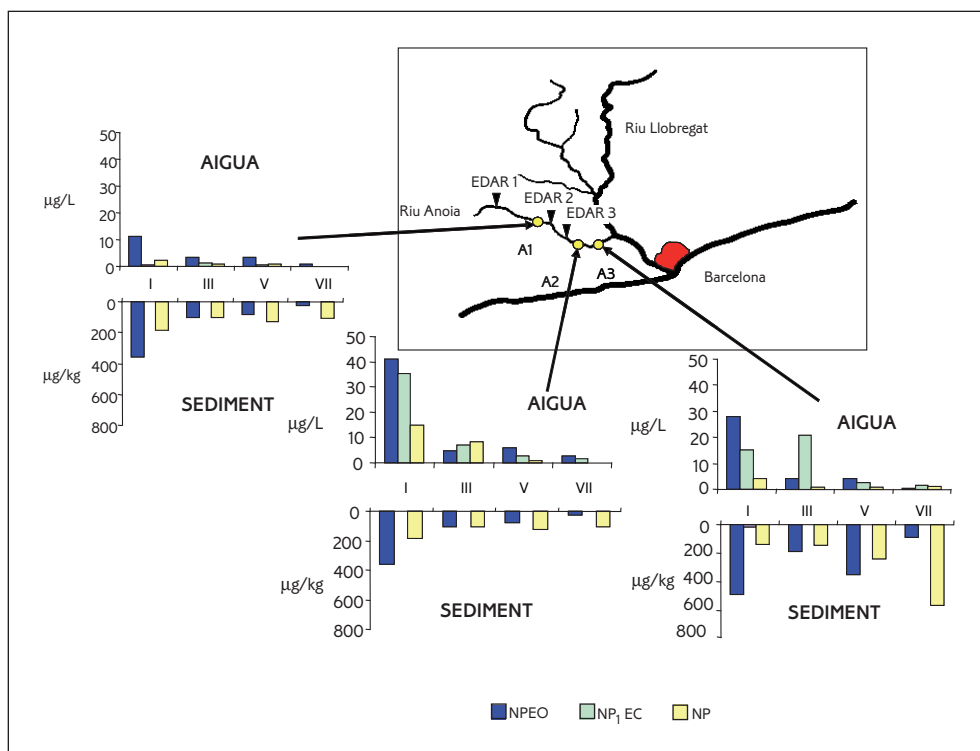


FIGURA 3. Nivells d'alquilfenols etoxilats i els seus productes de degradació en aigües i sediments dels rius Anoia i Cardener.

7. S. GONZÁLEZ, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2007), «Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater: Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment», *Chemosphere*, núm. 67, p. 335.

8. R. CÉSPEDES, M. PETROVIC, D. RALDÚA, U. SAURA, B. PIÑA, S. LACORTE, P. VIANA i D. BARCELÓ (2004), «Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS», *Anal. Bioanal. Chem.*, núm. 378, p. 697.

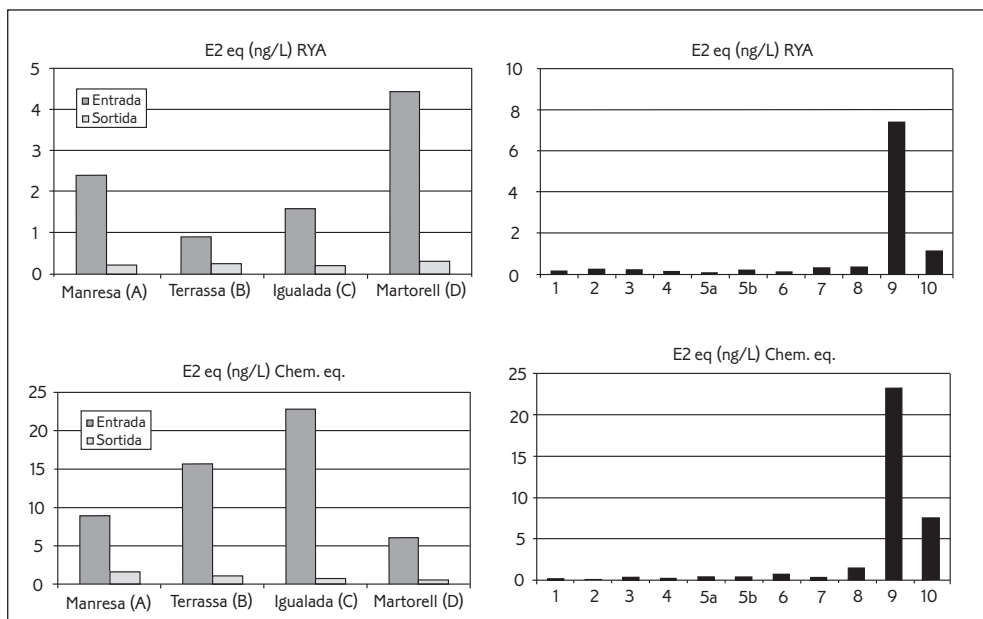


FIGURA 4. Comparació entre els valors totals d'estrogenicitat (expressats en equivalents d'estradiol) obtinguts mitjançant l'assaig de llevats recombinants RYA (a dalt) i els estimats a partir de la composició química (a baix) en mostres d'aigües residuals (esquerra) i en aigües de riu (dreta).

### 4.3. Compostos farmacèutics

En les últimes dècades la presència de fàrmacs en el medi ambient ha estat objecte de creixent preocupació i estudi. A causa del seu elevat consum, aquests compostos s'introdueixen contínuament en el medi ambient, per la qual cosa se'ls coneix com a contaminants *pseudopersistentes*. De tot aquest grup, els que susciten més preocupació són els antibiòtics, per la possibilitat de desenvolupar ceps bacterians resistents que els facin perdre eficàcia per al fi amb el qual van ser dissenyats.<sup>9</sup>

Encara es desconeixen els efectes ecotoxicològics que implica la presència de fàrmacs en el medi ambient, però diversos estudis han demostrat que alguns compostos, com el diclofenac (antiinflamatori), el propranolol (beta-blocador) i la fluoxetina (antidepressiu), presenten toxicitat aguda en peixos, zooplàncton i organismes bentònics, en nivells pròxims als detectats en les aigües de sortida d'estacions depuradores d'aigües residuals. Això indica que, per a alguns compostos, el rang de seguretat és estret i que és difícil de predir-ne els efectes nocius, especialment

9. M. GROS, M. PETROVIC I D. BARCELÓ (2006), «Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters», *Talanta*, núm. 70, p. 678.

si es tenen en compte els efectes de mescles de diverses substàncies, i no només els de cada compost individualment.<sup>10</sup>

Fins fa uns quants anys, l'estudi de fàrmacs se centrava en l'anàlisi de determinats grups terapèutics. En canvi, la tendència actual es dirigeix cap al desenvolupament de mètodes d'anàlisi multiresidu, els quals incloguin diversos grups de compostos, per tal de tenir un coneixement més ampli sobre la seva presència, repartició i destí en el medi ambient.

L'any 2006 es va estudiar la presència de vint-i-vuit compostos farmacèutics d'elevat consum humà a la conca hidrogràfica del riu Ebre.<sup>11</sup> En aquest estudi es van analitzar aigües d'entrada i sortida de set estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) localitzades prop de les ciutats més poblades al llarg de tota la conca, així com també aigües dels rius emissaris, amb la finalitat d'avaluar la contribució de les aigües de sortida de les diferents EDAR a la presència de fàrmacs en les aigües de riu, i es van quantificar també els percentatges d'eliminació dels compostos estudiats a les EDAR.

Els compostos detectats amb més freqüència s'indiquen a la figura 5. Per altra banda, els resultats van demostrar que alguns fàrmacs no s'eliminen durant els processos de tractament d'aigües residuals; els analgèsics i antiinflamatoris en són l'excepció, amb eliminacions superiors al 80 % (vegeu

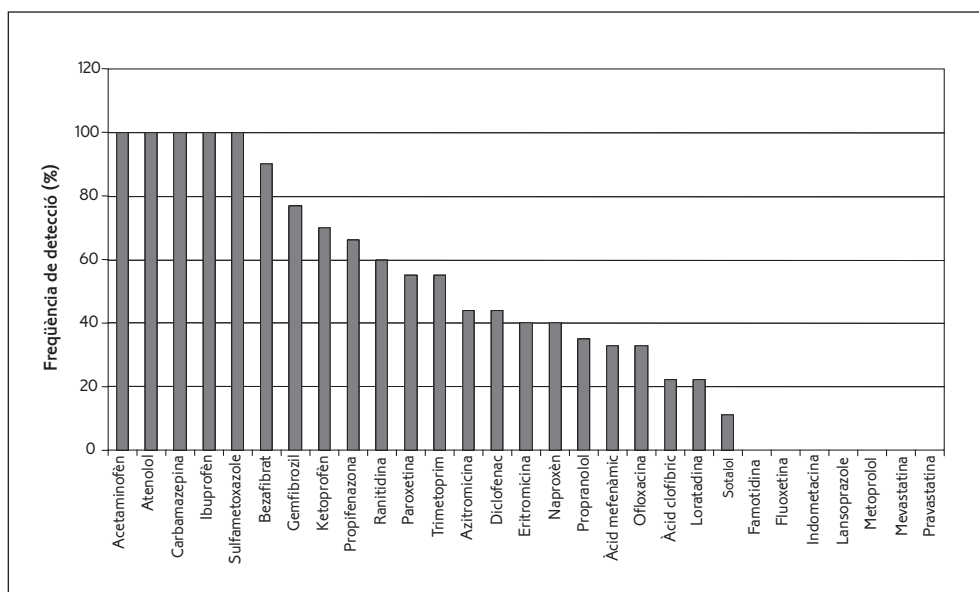


FIGURA 5. Compostos detectats amb més freqüència a les aigües de riu de la conca hidrogràfica del riu Ebre.

10. K. FENT, A. A. WESTON i D. CAMINADA (2006), «Ecotoxicology of human pharmaceuticals», *Aquatic Toxicology*, núm. 76, p. 122.

11. M. GROS, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2007), «Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain)», *Environ. Toxicol. Chem.*, núm. 26, p. 1553.

la figura 6). En canvi, altres compostos, com els antibiòtics i els beta-blocadors, presentaven eliminacions molt baixes. De totes maneres, els percentatges d'eliminació depenen sobretot dels tipus de

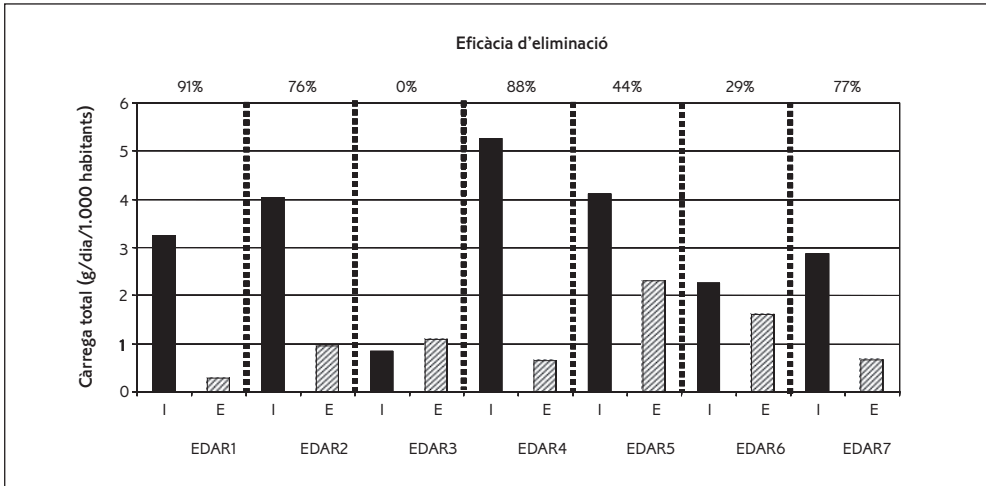


FIGURA 6. Eficàcia d'eliminació de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) estudiades, tenint en compte el sumatori de tots els grups terapèutics analitzats. I, entrada; E, sortida.

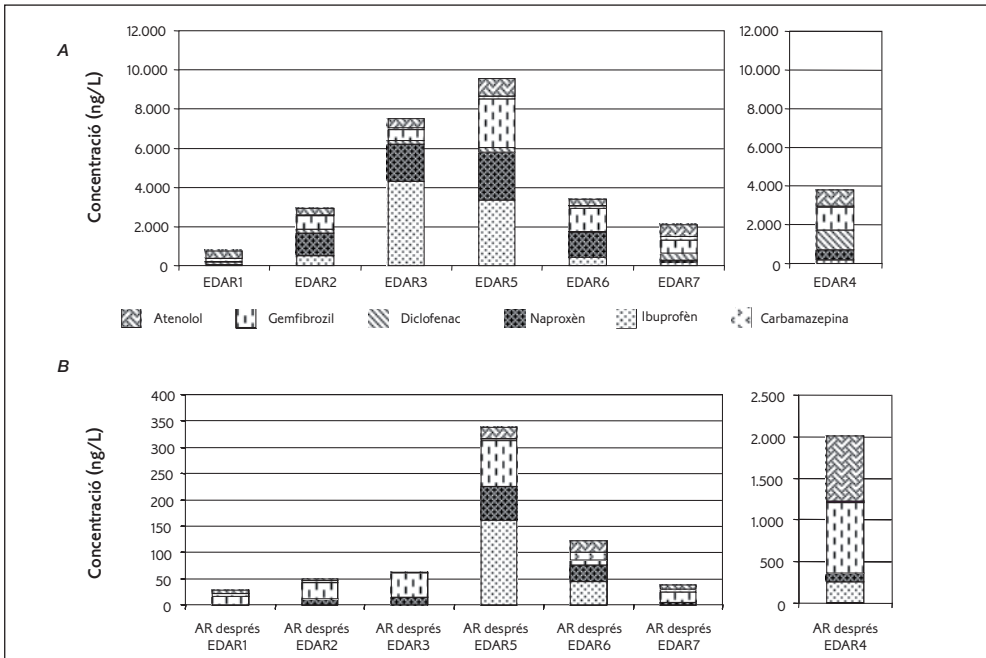


FIGURA 7. Concentracions (ng/L) d'alguns antiinflamatoris, reguladors de lípids, fàrmacs d'ús psiquiàtric i beta-blocadors detectats en (A) aigües de sortida d'EDAR i (B) aigües de riu situades més avall de les EDAR.

tractaments aplicats en cada una de les plantes individualment. Aquests resultats posen de manifest que les aigües de sortida de les EDAR contribueixen en gran part a la presència de fàrmacs en les aigües superficials, tal com indica la figura 6. Malgrat que els nivells trobats en les aigües residuals són generalment de  $\mu\text{g/L}$ , en les aigües de riu té lloc un important factor de dilució (vegeu la figura 7).

#### 4.4. *Plaguicides*

Els plaguicides a l'aigua han estat objecte de regulació i estudi durant dècades. No obstant això, la preocupació per aquests compostos i els seus productes de degradació no decau. Molts plaguicides es degraden en el medi ambient i originen productes de degradació que en moltes ocasions són més ubics i tòxics que els compostos originals. Com a conseqüència, alguns productes de degradació (per exemple, els del DCPA, l'alaclor i altres acetanilides, i algunes triazines) han estat inclosos a la llista de contaminants candidats (Contaminant Candidate List, CCL) de l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (USEPA).

La presència de plaguicides a l'aigua està regulada en la Unió Europea a través de diverses directives que estableixen valors límit de concentració per a plaguicides individuals i totals. Aquest és el cas de la Directiva 98/83/CE, relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà, que estableix un màxim de  $0,1 \mu\text{g/L}$  per a plaguicides individuals i de  $0,5 \mu\text{g/L}$  per a plaguicides totals; la Directiva 75/440/CE, relativa a la qualitat requerida per a les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable, que estableix una concentració màxima de plaguicides totals d'entre  $1$  i  $5 \mu\text{g/L}$ , depenent del mètode de tractament d'aigua aplicat; la Directiva marc de l'aigua (DMA) 2000/60/CE, modificada per la Decisió 2455/2001/CE, que estableix una llista de trenta-tres substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües, la tercera part de les quals són plaguicides, i la Directiva 2006/118/CE, relativa a la protecció de les aigües subterrànies contra la contaminació i el deteriorament, que fixa un màxim de  $0,1 \mu\text{g/L}$  per a plaguicides individuals i de  $0,5 \mu\text{g/L}$  per a plaguicides totals (incloent-hi les substàncies actives, els metabòlits i els productes de degradació i reacció pertinents).

Recentment, la Comissió ha proposat fixar normes de qualitat ambiental (NQA) per a les trenta-tres substàncies prioritàries de la DMA i per a uns altres vuit contaminants en aigües superficials, normes que haurien de complir-se l'any 2015 i que afecten algunes substàncies utilitzades com a plaguicides (COM (2006) 397 final). Per a les trenta-tres substàncies prioritàries s'han proposat concentracions mitjanes anuals i concentracions màximes admissibles (CMA), distingint, a la vegada, entre aigües superficials continentals i altres aigües superficials. Les CMA proposades són molt baixes en alguns casos, com el de l'endosulfan ( $0,01 \mu\text{g/L}$  en aigües superficials continentals i  $0,004 \mu\text{g/L}$  en altres aigües superficials), i menys restrictives per a altres compostos com l'alaclor ( $0,7 \mu\text{g/L}$ ), l'atrazina ( $2 \mu\text{g/L}$ ), el diuron ( $1,8 \mu\text{g/L}$ ) o la simazina ( $4 \mu\text{g/L}$ ).

Molts dels plaguicides moderns i la majoria dels seus productes de degradació són compostos polars que fins fa poc no es podien analitzar amb les tècniques disponibles. Una selecció d'aquests

compostos ha estat objecte d'estudi recentment en diferents entorns a Catalunya. En un estudi portat a terme el 2004, es va investigar la presència i la destinació d'una selecció de vint plaguicides i productes de degradació, pertanyents a les famílies de triazines, organofosfats, fenilurees, anilides, cloroacetanilides, herbicides àcids i tiocarbamats, al llarg del procés de tractament en una planta potabilitzadora, la de Sant Joan Despí, que abasteix Barcelona i la seva àrea metropolitana, amb la finalitat de determinar, d'una banda, la presència d'aquests compostos en l'aigua superficial del riu Llobregat i en l'aigua subterrània de l'aquífer del Baix Llobregat, que s'utilitzen per a produir l'aigua potable, i de l'altra, l'eficàcia d'eliminació dels diferents tractaments emprats, que inclouen filtració amb sorra, ozonització, filtració amb carbó actiu i cloració.<sup>12</sup> La concentració de plaguicides no va superar en cap cas els límits màxims de 0,1 i 0,5 µg/L establerts per la legislació per a, respectivament, plaguicides individuals i totals en aigües potables (Directiva 97/83/CE) i subterrànies (Directiva 2006/118/CE), ni el màxim de 5 µg/L establert per a plaguicides totals en aigües superficials (Directiva 75/440/CE) (vegeu la figura 8). Pel que fa a l'eficàcia dels diferents tractaments aplicats, es va veure que la filtració amb sorra i la filtració amb carbó actiu eren els més eficients.

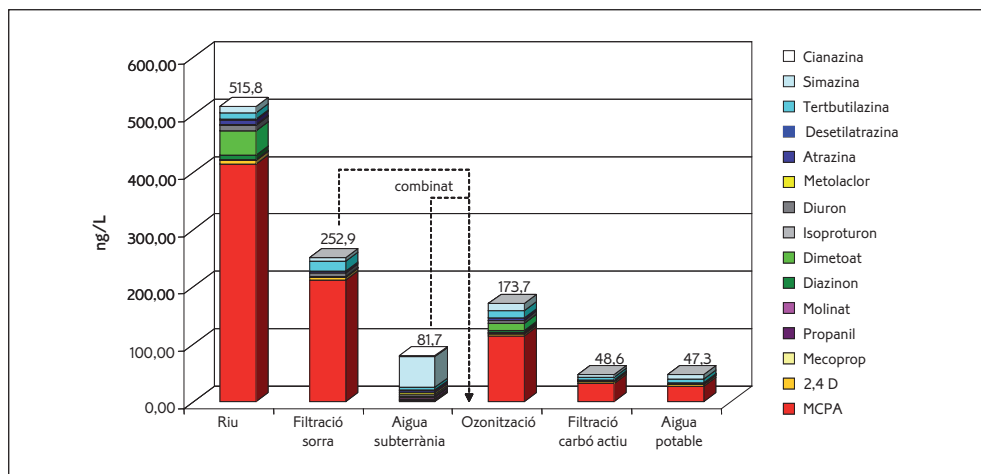


FIGURA 8. Concentració total (ng/L) de plaguicides al llarg del procés de tractament en la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí.

Nivells comparativament molt més alts es van trobar en un estudi portat a terme en el delta de l'Ebre durant l'època de cultiu de l'arròs (maig i agost de 2005).<sup>13</sup> En aquesta zona, a causa de

12. A. KAMPIOTI, A. C. BORBA DA CUNHA, M. J. LÓPEZ DE ALDA i D. BARCELÓ (2005), «Fully automated multianalyte determination of different classes of pesticides, at picogram per litre levels in water, by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry», *Anal. Bioanal. Chem.*, núm. 382, p. 1815.

13. M. TERRADO, M. KUSTER, D. RALDUA, M. LÓPEZ DE ALDA, D. BARCELÓ i R. TAULER (2007), «Use of chemometric and geostatistical methods to evaluate pesticide pollution in the irrigation and drainage channels of the Ebro river delta during the rice-growing season», *Anal. Bioanal. Chem.*, núm. 387, p. 1479.

l'extensiva aplicació de plaguicides, es van detectar nivells en el rang de  $\mu\text{g/L}$  per a alguns plaguicides com la bentazona, el MCPA, el propanil, el molinat, l'atrazina i el fenitrotion. La figura 9 mostra a manera d'exemple les concentracions acumulades dels plaguicides trobats l'agost de 2005 en els diferents punts de mostreig, que inclouen una zona del riu Ebre aigües amunt del delta (ERT), una sèrie de canals d'irrigació (CE) i drenatge (CD), i uns altres dos punts en la llacuna de l'Encanyissada (EL) i la badia dels Alfacs (BA).

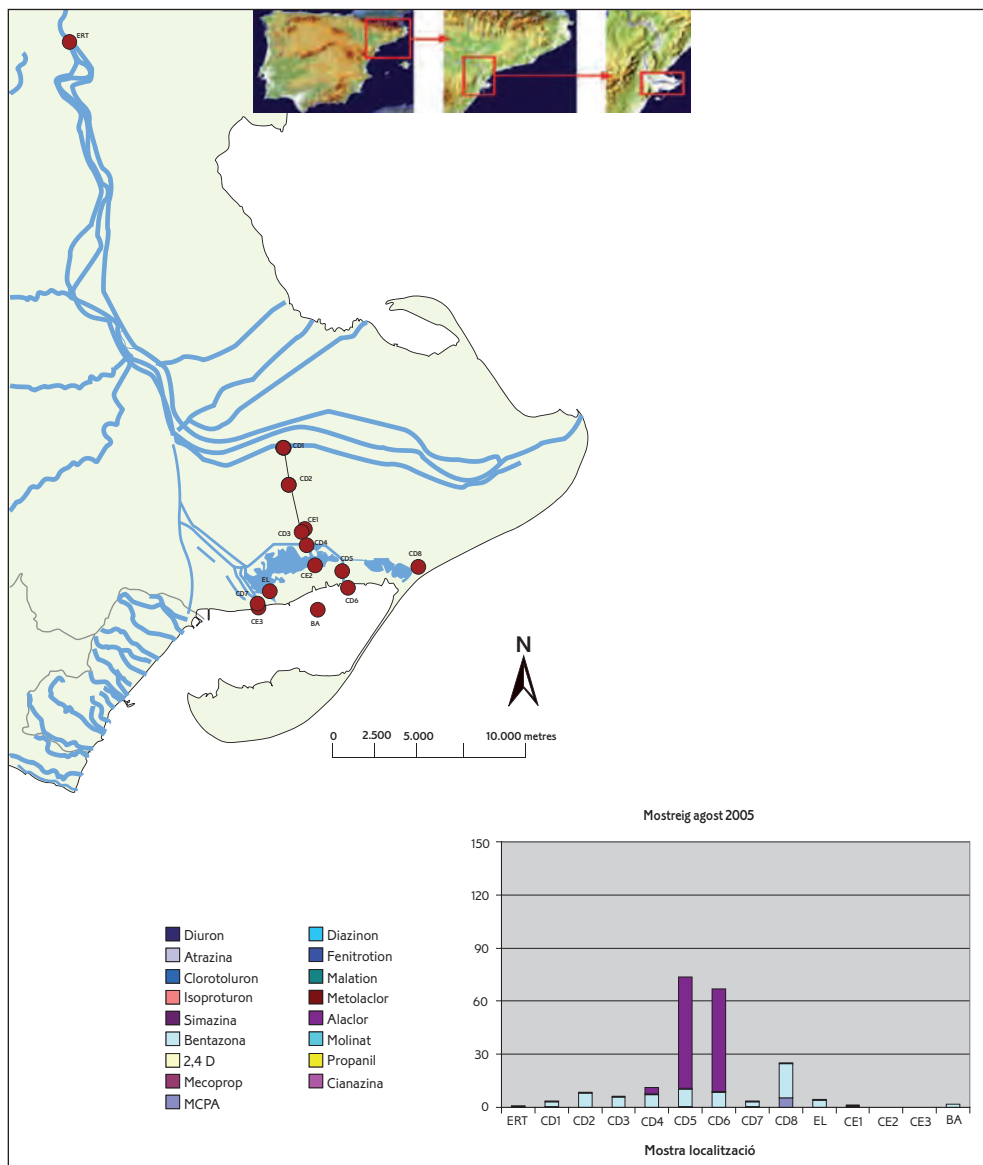


FIGURA 9. Mapa de la zona de mostreig al delta de l'Ebre i nivells de plaguicides l'agost de 2005.

## 5. Propostes d'actuació: millorar l'eliminació dels contaminants emergents

Tal com s'ha esmentat anteriorment, la principal via d'entrada de contaminants emergents al medi ambient són les estacions depuradores d'aigües residuals. Al nostre país, la majoria d'EDAR inclouen un tractament primari i secundari, fisicoquímic el primer i biològic el segon. Diversos estudis han demostrat que la inclusió de tractaments terciaris, com ara l'ozonització, filtració amb carbó actiu, etc., ajuda a millorar l'eficàcia d'eliminació d'aquests contaminants, i en redueix la presència en les aigües residuals de sortida. A més, cal esmentar que, com en el cas dels detergents tipus alquilfenol etoxilat, durant els processos de tractament es generen subproductes o productes de degradació a vegades encara més tòxics que els compostos originals.

Diversos estudis han demostrat que l'ús de tecnologies avançades per al tractament d'aigües residuals, com ara els bioreactors de membrana (MBR), la nanofiltració/ultrafiltració i l'osmosi inversa, així com tecnologies que empren processos d'oxidació avançada, entre d'altres, poden ser una solució molt eficaç i viable per a garantir una millor eliminació i depuració de les aigües.

S'ha pogut comprovar l'eficàcia d'una planta pilot de MBR, instal·lada a l'EDAR de Rubí des de l'abril de 2004, i s'han trobat resultats molt satisfactoris pel que fa a l'eliminació de detergents i compostos farmacèutics, en comparació amb els processos de tractament convencionals emprats en la mateixa planta.<sup>14,15</sup> Aquest dispositiu combina processos biològics amb la tecnologia de membranes (vegeu la figura 10). En la unitat de processament s'assoleix un elevat grau de tractament, equivalent als tractaments del tanc d'aeració, d'estabilització i filtració (tractaments terciaris).

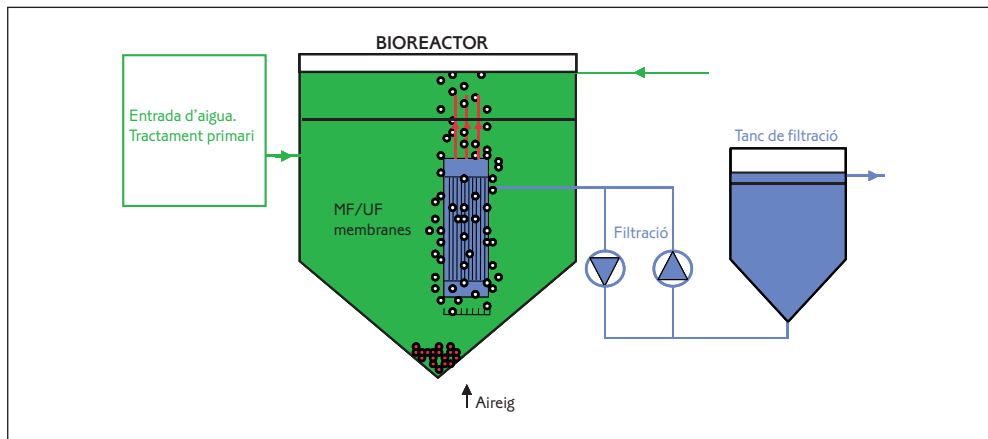


FIGURA 10. Esquema de funcionament de la planta pilot de bioreactor de membrana (MBR).

14. S. GONZÁLEZ, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2007), «Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater: Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment», *Chemosphere*, núm. 67, p. 335.

15. J. RADJENOVIC, M. PETROVIC i D. BARCELÓ (2007), «Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor», *Anal Bioanal. Chem.*, núm. 387, p. 1365.



Els principals avantatges que presenta respecte als mètodes convencionals són: una producció inferior de fangs; depenent de l'edat d'aquests fangs, una desinfecció parcial de les aigües (bacteris i organismes patògens) o una desinfecció total (incloent-hi virus), segons tingui lloc micro o ultrafiltració; un major temps de retenció hidràulic (10 hores); una major nitrificació que en els processos convencionals, i al final pot tenir lloc el procés de desnitrificació, mitjançant un segon contenidor operant en condicions anòxiques. Ara bé, l'ús d'aquestes tecnologies suposa un major consum energètic i, en conseqüència, un cost econòmic més elevat.

A continuació, en les figures 11 i 12 i la taula 3 es mostren alguns exemples del bon funcionament de la planta pilot de MBR per a l'eliminació de detergents i fàrmacs, respectivament.

En aquest estudi es va demostrar que en els sistemes convencionals (CAS) els nonilfenols etoxilats de cadena curta ( $NP_{1EO}$  i  $NP_{2EO}$ ) es degraden poc. L'eliminació mitjana calculada és d'un 46 % per al  $NP_{1EO}$  i d'un 54 % per al  $NP_{2EO}$ . En canvi, amb el bioreactor de membrana, el percentatge d'eliminació és molt més elevat, al voltant d'un 90 %.

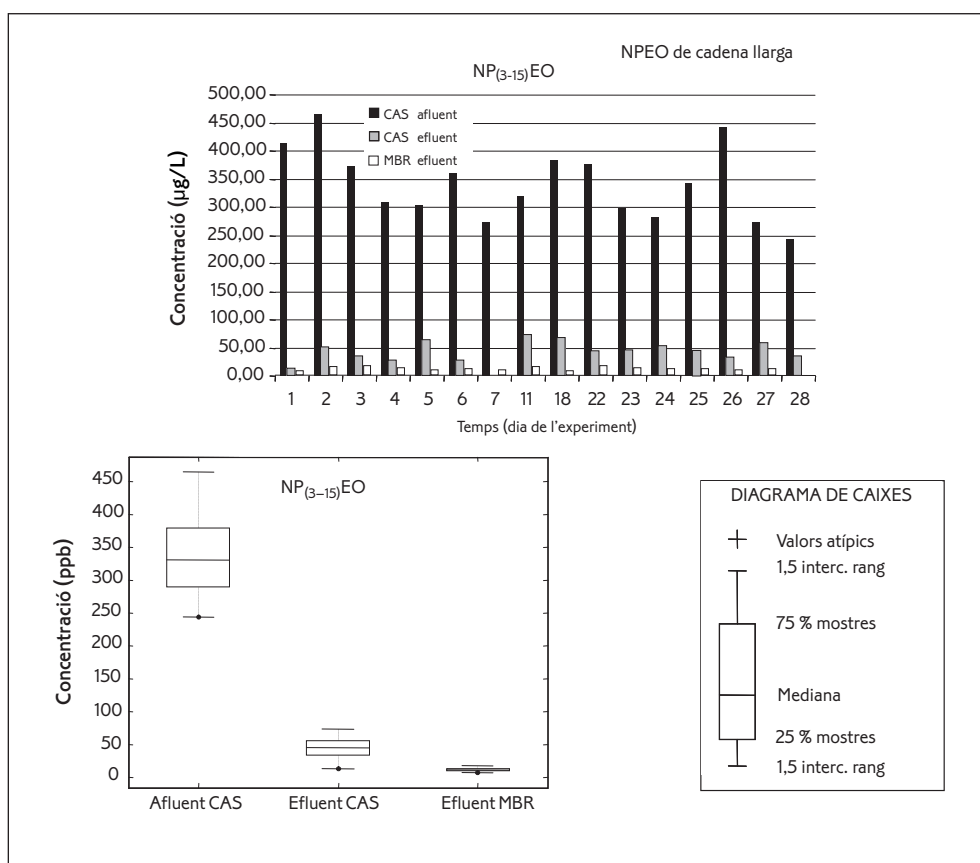


FIGURA 11. Comparació de l'eficàcia d'eliminació del bioreactor de membrana (MBR) amb els sistemes convencionals per a detergents.

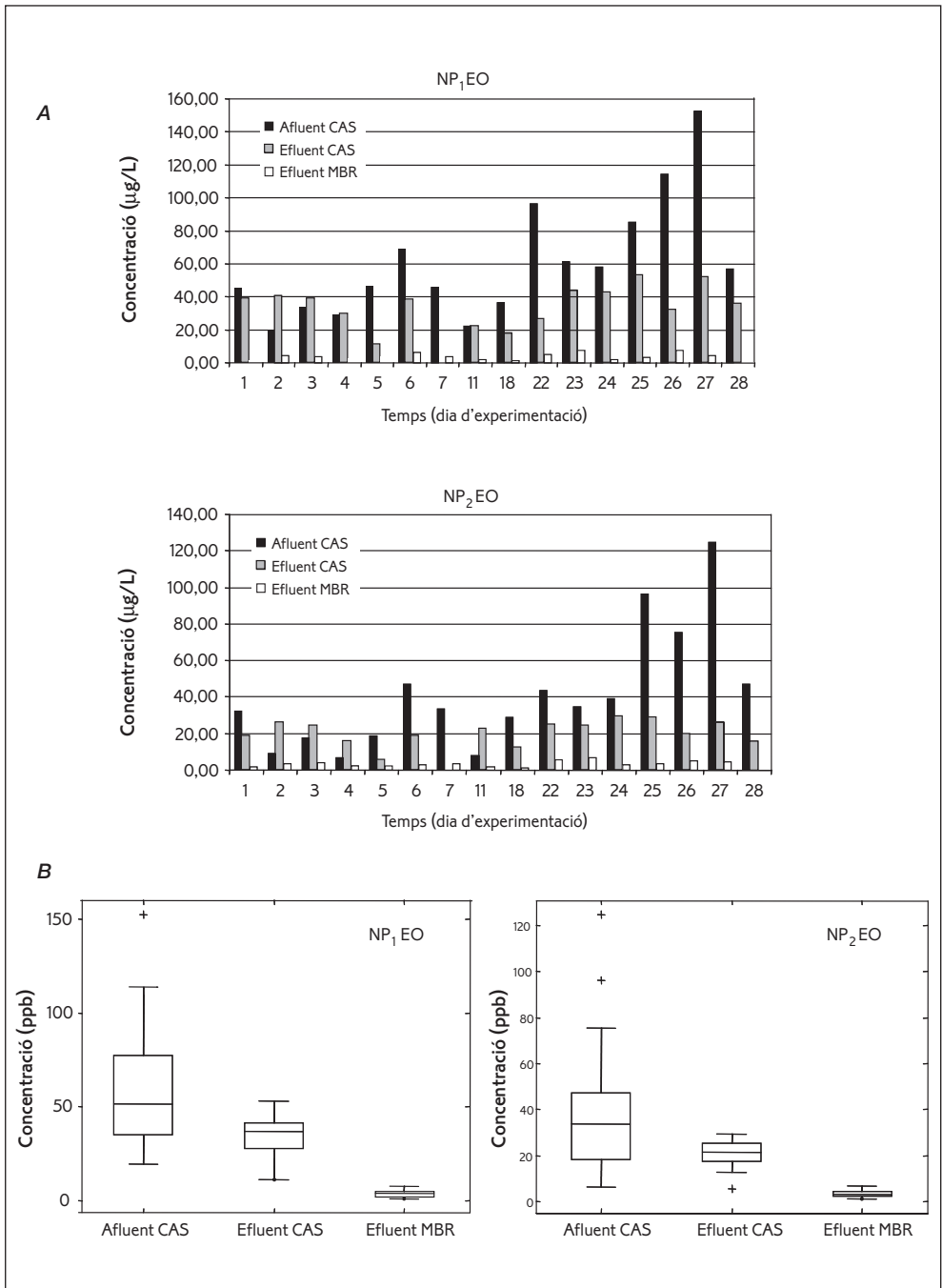


FIGURA 12. Presència de compostos de degradació neutres de NPEO:  $NP_1EO$  i  $NP_2EO$  (A) concentracions diàries, (B) diagrames de caixes de les concentracions trobades.

TAULA 3  
 Comparació de l'eficàcia d'eliminació de MBR amb els sistemes convencionals  
 per a compostos farmacèutics

<i>Substància</i>	<i>Eliminació amb MBR</i>	<i>Eliminació amb CAS</i>
Naproxèn	99,3 (SD = 1,52)	85,1 (SD = 11,4)
Ketoprofèn	91,9 (SD = 6,55)	51,5 (SD = 22,9)
Ibuprofèn	99,8 (SD = 0,386)	82,5 (SD = 22,9)
Diclofenac	87,4 (SD = 14,1)	50,1 (SD = 20,1)
Indometacina	46,6 (SD = 23,2)	no-eliminació
Acetaminofèn	99,6 (SD = 0,299)	98,4 (SD = 1,72)
Àcid mefenàmic	74,8 (SD = 20,1)	no-eliminació
Propifenazona	64,6 (SD = 13,3)	42,7 (SD = 19,0)
Ranitidina	95,0 (SD = 3,74)	42,2 (SD = 17,0)
Carbamazepina	no-eliminació	no-eliminació
Paroxetina	89,7 (SD = 6,69)	90,6 (SD = 4,74)
Ofloxacina	94,0 (SD = 6,51)	no-eliminació
Sulfametoxazole	60,5 (SD = 33,9)	55,6 (SD = 35,4)
Eritromicina	67,3 (SD = 16,1)	no-eliminació
Atenolol	65,5 (SD = 36,2)	no-eliminació
Metoprolol	58,7 (SD = 72,8)	no-eliminació
Hidroclorotiazida	66,3 (SD = 7,79)	76,3 (SD = 6,85)
Glibenclàmida	47,3 (SD = 20,1)	44,5 (SD = 19,1)
Gemfibrozil	89,6 (SD = 23,3)	38,8 (SD = 16,9)
Bezafibrat	95,8 (SD = 8,7)	48,4 (SD = 33,8)
Àcid clofíbric	71,8 (SD = 30,9)	no-eliminació
Pravastatina	90,8 (SD = 13,2)	61,8 (SD = 20,1)

## 6. Conclusions

L'aigua és un recurs natural escàs, indispensable per a la vida humana i la sostenibilitat del medi ambient. Com a conseqüència del ràpid desenvolupament industrial i el creixement de la població, 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 són una eina indispensable i útil per a pal·liar i controlar aquesta situació. Malgrat això, el descobriment continuat de nous contaminants deixa clara la necessitat de seguir investigant en aquest camp, especialment en el coneixement de la presència i distribució d'aquests compostos en el medi, així com dels riscos que comporten per a la salut humana i dels organismes.

En l'encapçalament d'aquest article, a part de referir-nos a la temàtica general de l'escassetat i la baixa qualitat de l'aigua, s'indicava que ens centràrem en la conca de l'Ebre. Dins del projecte Aquaterra finançat per la Unió Europea, del qual el CSIC és responsable a Espanya, estem estudiant precisament aquesta conca i els efectes dels contaminants així com l'evolució com a conseqüència del canvi climàtic i la possible escassetat d'aigua els propers anys. Per situar-nos a la conca de l'Ebre, hi ha un total de gairebé 2,8 milions d'habitants, amb una extensiva activitat agrícola i ramadera i una certa activitat industrial. Com a contaminants rellevants que van a parar al riu Ebre tenim els fàrmacs, que no són completament eliminats per les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR), així com els pesticides que provenen d'activitats agrícoles. Estimacions fetes dins del projecte Aquaterra indiquen que pesticides com l'atrazina i la simazina, utilitzades entre altres activitats per al blat de moro o per al cultiu de la vinya, presenten unes càrregues anuals al riu Ebre de 800 i 500 kg, respectivament. Si fem el mateix càlcul per als fàrmacs que més es troben al riu Ebre, com l'acetaminofèn (paracetamol), l'atenolol (betablocador), la carbamazepina (usada per a l'epilèpsia) o l'ibuprofèn (antiinflamatori), tenim que el que s'aboca al riu de cada un d'aquests fàrmacs després de passar per les depuradores és aproximadament uns 100 kg de fàrmac a l'any en tota la conca. En total hem fet un seguiment d'uns trenta fàrmacs que representen uns 3.000 kg a l'any, o sigui tres tones de fàrmacs. Això és el que arriba finalment als rius, perquè la càrrega a la depuradora s'estima que és unes cinc vegades més elevada (tenint en compte el percentatge d'eliminació d'aquests fàrmacs en les depuradores), o sigui que estaríem parlant que entren a les depuradores unes 15 tones de fàrmacs a l'any en tota la conca. Aquestes dades no són gens estranyes i coincideixen també amb els números que hi ha a Alemanya. Si ara tenim en compte els diferents pesticides a més dels fàrmacs, la càrrega anual del riu Ebre pot arribar fàcilment a les 7-8 tones de contaminants anuals pel cap baix.

En aquest estudi hem pogut comprovar fàcilment que les zones on el cabal del riu és baix, per exemple 10 metres cúbics per segon, com és el riu Arga, a Puente de la Reina, a la zona de Navarra, tenen nivells molt més elevats de contaminants que les zones de cabal més alt, per exemple Torres de Segre, on el cabal és de 145 metres cúbics per segon. Així, els nivells totals de fàrmacs determinats al riu Arga eren de 600 nanograms per litre mentre que a Torres de Segre els nivells totals eren de 150 nanograms per litre, tot i que el punt de presa de mostra de Torres de Segre es troba molt més riu avall, o sigui que rep més impactes de contaminants que en la part de Pamplona.

## 7. Consideracions generals sobre quantitat i qualitat de l'aigua

Com a colofó només cal dir que totes aquestes dades ens han de fer pensar i actuar sobre aquest tema. No podem continuar així perquè la situació tindrà tendència a empitjorar. Si ens preguntem què cal fer per millorar, la resposta és fàcil. D'una banda *cal reduir la contaminació en origen* tant com es pugui, tant en l'ús de fàrmacs (en aquest cas fa falta molta educació ambien-

tal i que no es llencin els productes caducats directament a la xarxa de sanejament —es calcula que això ho fa el 25-30 % de la població—), com en el cas dels pesticides per a ús agrícola. En el cas dels pesticides cal abordar el tema de l'aigua per a ús agrícola, que a Espanya representa el 63 % del consum total, amb un preu mitjà de 0,03 euros el metre cúbic. Aquí hem d'entrar en el tema de l'*agricultura sostenible* i el que representa, per exemple, l'increment del cultiu de biocombustibles en els darrers anys, que ha estat també indicat en el recent document d'escassetat d'aigua i sequera a la Unió Europea (COM (2007) 414 final). Un exemple és el del blat de moro. Espanya té aproximadament unes 561.000 ha de blat de moro que utilitzen atrazina com a plaguicida (a partir del 2004 ja no es pot utilitzar) a uns 0,44 kg/ha i per tant representa unes 246 tones/any d'atrazina. Pensem, però, que per cada quilo de blat de moro es necessiten 769 L d'aigua i que 1 ha de blat de moro necessita 7.200 m<sup>3</sup> d'aigua per a produir 9.400 kg de blat de moro. Tenint en compte aquests càlculs, a Espanya ens calen 2.858 hm<sup>3</sup> anuals d'aigua per a produir tot el blat de moro que tenim (a Catalunya representa unes catorze vegades menys). Per tenir una idea comparativa, aquest volum d'aigua anual que necessita el blat de moro representa tres vegades més la quantitat d'aigua que es volia transferir en el derogat Pla Hidrològic Nacional de l'Ebre i és més gran que el consum anual humà a Espanya, que s'estima en 2.700 hm<sup>3</sup>. Per tant, la reflexió és clara respecte al tema de l'increment dels cultius, i en especial dels biocombustibles, i el que això representa en quantitat d'aigua i en quantitat de contaminació al medi receptor.

En segon terme, la millora de la qualitat de l'aigua passa per una *millora considerable dels sistemes de depuració d'aigües residuals*, amb unes inversions que segurament caldrà fer aviat, utilitzant, per exemple, tecnologies de membranes, que està comprovat que milloren considerablement la qualitat de les aigües residuals. És conegut que les EDAR són les principals vies d'entrada d'aquests contaminants al medi aquàtic. És en aquest punt, doncs, on caldria centrar els esforços, cercant tecnologies de tractament alternatives que permetin aconseguir i mantenir un nivell de qualitat adequat de les aigües.

I en tercer lloc, cal trobar *alternatives de subministrament d'aigua*, com és el cas de les desaladores que ja s'han començat a construir sobretot a la costa mediterrània. En aquest sentit la que ens afecta de més a prop és la de Barcelona al Baix Llobregat, que subministrarà uns 60 hm<sup>3</sup> anuals a Barcelona i que, barrejada amb l'aigua del riu Llobregat degudament tractada, ens ha de donar una millor qualitat de l'aigua de boca a Barcelona. L'aigua de mar, l'any 2009, representarà el 31 % del cabal que distribueix Agbar als vint-i-tres municipis metropolitans o el 17 % del consum de tota la regió hidràulica que distribueix Aigües Ter Llobregat (ATLL). En aquest sentit cal indicar que les inversions de l'Estat espanyol dins del programa AGUA representen 4.000 milions d'euros, dels quals 3.000 són destinats només a la construcció de plantes desalinitzadores. Així, mentre que el 2004 només es produïren 140 hm<sup>3</sup> d'aigua de dessalinitzadora, es calcula que a finals del 2008 les plantes desalinitzadores proporcionaran uns 1.000 hm<sup>3</sup> d'aigua a tot l'Estat espanyol, que és la mateixa quantitat que es volia transvasar en el derogat Pla Hidrològic Nacional.

Els problemes d'escassetat i baixa qualitat de l'aigua s'han de començar a plantejar i ens calen solucions avui mateix; d'aquí a uns quants anys potser ja serà massa tard. Com ja han comentat diferents autors, el que segurament tenim no és una crisi de l'aigua, sinó una crisi de la gestió de l'aigua.

## **8. Agraïments**

Aquest treball ha estat finançat per la Unió Europea (mitjançant els projectes EMCO INCO CT 2004-509188, AQUATERRA GOCE-CT-505428, P-THREE EVK1-2001-00283, MODELKEY SSPI-CT-2003-511237-2) i pel Ministeri de Ciència i Tecnologia (CTM 2004-06255-C03-01, CTM2004-06265-C03-01/TECNO i projecte CEMAGUA-CGL2007-64551/HID).