

---

# APLICABILITAT DELS FANGS DE DEPURADORA D'AIGÜES RESIDUALS DE CATALUNYA A SÒLS AGRÍCOLES. CONSIDERACIONS SOBRE EL SEU CONTINGUT EN BIFENILS POLICLORATS<sup>1</sup>

---

1. Extret del treball presentat al premi per a estudiants 1991, guardonat amb un accèssit extraordinari a la qualitat científica.

**F. Pauné\***

## RESUM

En aquest estudi es determina la presència de bifenils policlorats (PCBs) en fangs de sis estacions depuradores de Catalunya. La posada a punt d'un mètode per analitzar aquestes mostres i el fet d'identificar-les per cromatografia de gasos d'alta resolució (HRGC) amb detector de captura d'electrons (ECD) ha permès de conèixer la presència, la tipologia i els nivells d'aquests contaminants orgànics en l'esmentada matriu. A partir dels resultats obtinguts es comenta la possible aplicació d'aquests fangs en sòls agrícoles.

**MOTS CLAU:** cromatografia de gasos, fangs de depuradora, bifenils policlorats, aplicació agrícola.

## RESUMEN

En el presente estudio se determina la presencia de bifenilos policlorados (PCBs) en fangos de seis estaciones depuradoras de Cataluña. La puesta a punto de un método de análisis para estas muestras y su identificación por cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) con detector de captura de electrones (ECD) ha permitido conocer la presencia, tipología y niveles de estos contaminantes orgánicos en la citada matriz. En base a los resultados obtenidos se comenta la posible aplicación de estos fangos en suelos agrícolas.

**PALABRAS CLAVE:** cromatografía de gases, fangos de depuradora, bifenilos policlorados, aplicación agrícola.

\* Laboratori d'Espectrometria de Masses. Centre d'Investigació i Desenvolupament (CSIC). Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona.

## ABSTRACT

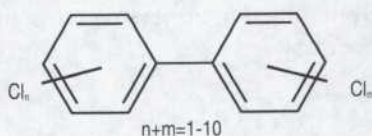
A study was carried out on the presence of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sludges of six wastewater treatment plants in Catalonia (NE Spain). An analytical method of these samples was devised and they were identified using high resolution gas chromatography (HRGC) with electron capture detector (ECD). This made it possible to determine the presence, type and level of these organic pollutants in this kind of setting. According to the results obtained it is discussed the applicability of these sewage sludges in agricultural soils.

KEY WORDS: gas chromatography, sewage sludges, polychlorinated biphenyls, agricultural application.

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1. Els bifenils policlorats

Els bifenils policlorats (PCBs) són un grup de 209 compostos químics, les molècules dels quals contenen d'un a deu àtoms de clor units a un grup bifenil. L'estructura general, que respon a la fórmula  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  on  $n = 1-10$ , és la següent:



Es van produir comercialment en forma de mesclades complexes, que el major productor, Monsanto Corporation, va treure al mercat sota la marca registrada Aroclor des del 1930 fins al 1977. Es comercialitzaren per a diversos usos, inclosos fluids dielèctrics en capacitadors i transformadors, fluids hidràulics, lubricants, olis de tall, com a additius en pesticides, pintures, tintes, paper carbó, adhesius, segellants i plàstics (Durfee *et al.*, 1976). La seva estabilitat física i química i les seves propietats d'aïllament elèctric i antideflagrants els van donar la utilitat comercial, alhora que els féu responsables de problemes de contaminació ambiental.

Atès que els PCBs no es degraden fàcilment en el medi ambient després de la seva disseminació i que són lipofílics, esdevenen persistents i tendeixen a bioacumular-se. Així, se n'han trobat en mostres de tipus ambiental, en teixits humans i en altres nombroses matrius (Jensen *et al.*, 1969; Jensen, 1972; Hutzinger *et al.*, 1974), com també en nombrosos ecosistemes, i s'han considerat omnipresents (El-Dib, 1985; Rossel *et al.*, 1987; Tatem, 1986).

Els seus efectes tòxics han estat estudiats per nombrosos autors. Kerck (1977) distingeix bàsicament en animals l'acció sobre les funcions hepàtiques, el sistema endocrí i el sistema de defensa immunitari. La toxicitat dels PCBs és deguda no solament al grau de cloració sinó que també és a la funció del tipus d'isòmer (Erickson, 1986). Així, els bifenils clorats amb substitució *no-orto* i *mono-orto* tenen propietats toxicològiques semblants a les d'altres molècules coplanars, com ara les dibenzo-p-dioxines policlorades (PCDDs) i furans (PCDFs), altament tòxiques. Si bé últimament s'ha dedicat especial atenció a les PCDDs i PCDFs, més recentment l'estudi de substàncies amb propietats tòxiques similars a la 2,3,7,8-TetraCDD ha augmentat (Kimbrough & Jensen, 1989). Estudis recents indiquen que els nivells de PCBs individuals expressats com a equivalents tòxics en 2,3,7,8-TetraCDD igualen o superen els de les PCDDs/PCDFs (Tarhanen *et al.*, 1989; Järnberg *et al.*, 1993).

La descripció dels seus efectes tòxics crònics (National Research Council, 1979), de les manifestacions clíniques que inclouen malalties somàtiques, baix pes al naixement, cloracné i pigmentació, entre d'altres (Kuratsune, 1972; Higuchi, 1976), i l'estesa incidència ambiental, portaren a la regulació dels PCBs, que als Estats Units culminà amb la regulació mitjançant el Toxic Substances Control Act (US Congress, 1976). Actualment, a la Comunitat Europea el seu ús és restringit als sistemes tancats controlats (aquells equipaments que amb un disseny correcte no han de tenir pèrdues i en els quals la quantitat de dielèctric és suficient per justificar-ne la regeneració) i n'és prohibida la producció i la comercialització.

## 1.2. La utilització agrícola dels fangs de depuradora

Per mantenir la capacitat productiva dels sòls agrícoles cal aportar nutrients i matèria orgànica per pal·liar les pèrdues per adsorció i mineralització. S'hi poden aportar mitjançant productes molt diversos, com ara els fangs que resulten de la depuració d'aigües residuals.

Als països de l'antiga Comunitat Econòmica Europea (Europa dels 9), unes 30.000 plantes de tractament d'aigües residuals produeixen un total de 5,5 milions de tones de sòlids secs per any (Bowden, 1987), producció que s'espera que es tripliqui en aquesta dècada. El Pla de Sanejament de Catalunya preveu la producció de 0,25 milions de tones/any de fangs de depuradora per a l'any 2000.

L'eliminació dels fangs ha inclòs fins ara l'abocament al mar, la incineració o els abocadors, entre d'altres sistemes. Les característiques d'aquests residus, però, han fet que la utilització agrícola semblés la via d'eliminació amb més futur i ha augmentat progressivament durant les últimes dècades en diversos països.

Aquest ràpid increment en la producció i la utilització agrícola ha portat a la preocupació pels contaminants inherents a aquests residus. Si bé l'experiència amb l'aplicació als sòls agrícoles indica que és una solució viable al problema, els fangs poden contenir substàncies potencialment tòxiques, les quals poden ser contaminants generals (formes nitrogenades i fosfòriques), elements potencialment tòxics (metalls pesants, contaminants orgànics de síntesi com pesticides o PCBs) i organismes paràsits i patògens. Es poden transferir al sòl, als cultius i al bestiar, i poden afectar també els agroecosistemes i l'home com a consumidor final de la cadena tròfica favorable.

Val a dir que els PCBs, per les seves característiques físiques i químiques, tendeixen a adherir-se al particulat i a concentrar-se en els processos de sedimentació i floculació als quals es troben sotmesos els fangs de depuradores d'aigües residuals. Així, diversos autors (Burgermeister *et al.*, 1980; Larsen & Fytianos, 1989) consideren que les estacions de depuració juguen un paper important com a concentradores de PCBs. D'altra banda, segons diversos autors (Bruce, 1989; McIntyre, 1981; Wild & Jones, 1990), els PCBs no són eliminats de forma significativa en els diversos sistemes de tractament dels fangs.

## **2. MATERIAL I MÈTODES**

### **2.1. Mostres**

Es seleccionaren sis estacions depuradores, considerades representatives de Catalunya per la seva tipologia més o menys industrial i/o urbana. Es féu un seguiment al llarg de l'any 1987, amb una presa de mostres en cadascuna de les depuradores cada dos mesos; en total, 29 mostres. La finalitat perseguida fou aconseguir un valor mitjà anual per a cada localitat. Les localitats escollides foren Sant Feliu de Guíxols, Vilafranca del Penedès, Cadaqués, Manresa, Girona i Reus (en figures i taules s'han utilitzat les abreviatures SF, VI, CA, MA, GI i RE, respectivament). Les col·leccions de mostres foren preses per l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona. El mostreig es féu aleatòriament en les piles de fang sortides dels filtres. En el cas de Cadaqués, les mostres es prengueren de l'era utilitzant el mètode de ziga-zaga de mostreig de sòls.

L'emmagatzement s'efectuà en terrines de material plàstic, amb tapa del mateix material i en un lloc sec a temperatura ambient.

### **2.2. Reactius**

Els dissolvents emprats en el tractament de les mostres foren n-hexà i iso-octà Carlo Erba, RS (Milà, Itàlia) per a l'anàlisi de pesticides i sense esta-

bilitzants, i clorur de metilè i acetona bidestil·lats sobre vidre. Es comprovà l'absència d'impureses per cromatografia de gasos.

Els productes per a la neteja dels extrems, florisil de 60-100 mesh Merck (Darmstadt, Alemanya) i sulfat sòdic anhidre Carlo Erba RPE-ACS (Milà, Itàlia), foren activats a 500°C durant 15 hores, i s'empraren just després de l'activació, segons el mètode descrit per Biselle *et al.* (1987), modificat per Pauné (1990). La llana de vidre emprada en les columnes de neteja dels extrems com a suport de l'adsorbent es rentà per extracció en un Soxhlet amb clorur de metilè i metanol (2:1) durant 24 hores.

Per realitzar l'assignació de pics cromatogràfics i quantificar-los, s'usaren patrons dels congèneres aconsellats pel Bureau Communautaire de Référence (BCR) en la determinació de PCBs, com també patrons de mescles comercials del tipus Aroclor (Monsanto Corporation, EUA). El BCR recomana la quantificació de les mostres a partir dels congèneres 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180 a causa de la seva representativitat i toxicitat.

### 2.3. Protocol d'anàlisi

Abans de l'extracció es condicionaren els fangs: s'assecaren a 110°C durant 18 hores, es molturaren i es tamisaren a 750 micres per tal d'homogeneïtzar la mostra i d'optimitzar-ne la relació superfície-volum de cara a l'extracció.

L'extracció de 5 g de mostra es portà a terme per agitació ultrasònica, en una solució de clorur de metilè i hexà (1:1), i es va concentrar en un rotavapor a 5 mL. L'extracte es columnà posteriorment a través de sulfat sòdic anhidre. El sofre elemental (S<sub>8</sub>) s'eliminà per contacte amb coure acabat d'activar segons el mètode descrit per Gómez (1987).

Paral·lelament, es féu una extracció mitjançant Soxhlet, en una solució d'acetona i hexà (1:1), seguint el mètode descrit per Japenga *et al.* (1987). Aquest darrer mètode fou desestimat davant del primer car els cromatogrames presentaven moltes interferències.

La neteja dels extrems es féu columnant per sulfat sòdic anhidre i florisil acabats d'activar. Aquests es portaren a un volum de 500µL amb corrent de nitrogen.

Amb la finalitat de validar el mètode que s'havia d'utilitzar, es determinà la recuperació dels PCBs després d'efectuar el protocol analític. Així, s'escollí una matriu de característiques similars a les de les mostres i lliure de PCBs, que es tractava d'un sòl agrícola d'un horitzó profund de la Segarra. El mètode extractiu utilitzat assoleix una recuperació superior al 95 % en tots els

casos. Per a l'anàlisi qualitativa s'introduí a totes les mostres una solució de 2,2',5-Tribromobifenil com a patró intern. La fiabilitat de la metodologia ha estat contrastada amb una prova d'intercalibració del BCR (first intercomparison exercise, SEQA, 1989) (Santos & Galceran, 1990).

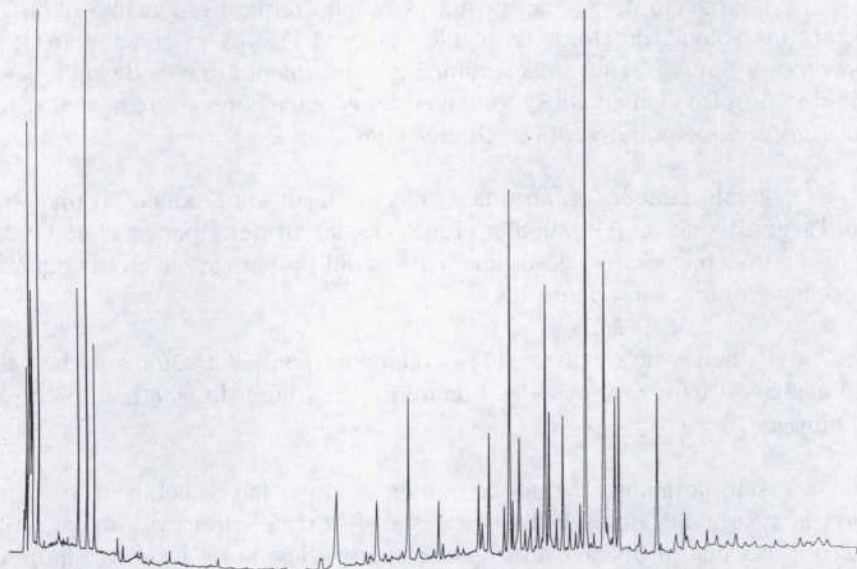
## 2.4. Cromatografia de gasos

S'emprà un cromatògraf de gasos KoniK KNK-3000 HRGC (Sant Cugat, Espanya) amb detector de captura d'electrons (ECD) Tracor (Austin, EUA), equipat amb una columna capil·lar de 25 m BP-5 SGE (Ringwood, Austràlia), 0,25 mm de diàmetre intern i 0,25µm de film. La programació de temperatura fou de 0,7 minuts inicials a 70°C, amb una primera rampa de 20°C/minut fins a 125°C amb 1 minut de temps d'isoterma, i una segona rampa de 4°C/minut fins a 280°C amb un temps final de 10 minuts. Temperatura injector 250°C. Temperatura detector 310°C. S'injectà en mode splitless (42 s). El gas portador utilitzat fou l'hidrogen a 35 cm/s de velocitat (Caixach *et al.*, 1992).

## 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

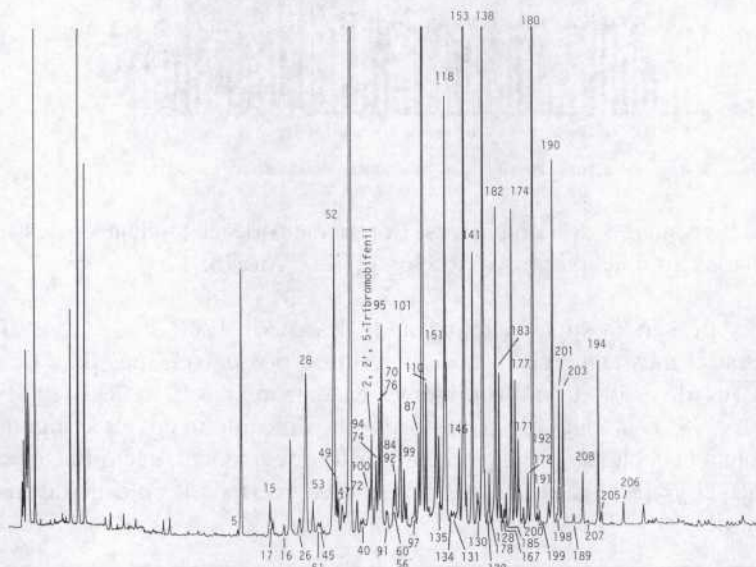
### 3.1. Anàlisi qualitativa

De l'anàlisi cromatogràfica es constatà la presència de PCBs en totes les mostres. Els cromatogrames ECD permeten caracteritzar els PCBs trobats com a Aroclor 1260. Aquesta mescla comercial es trobà en totes les mostres

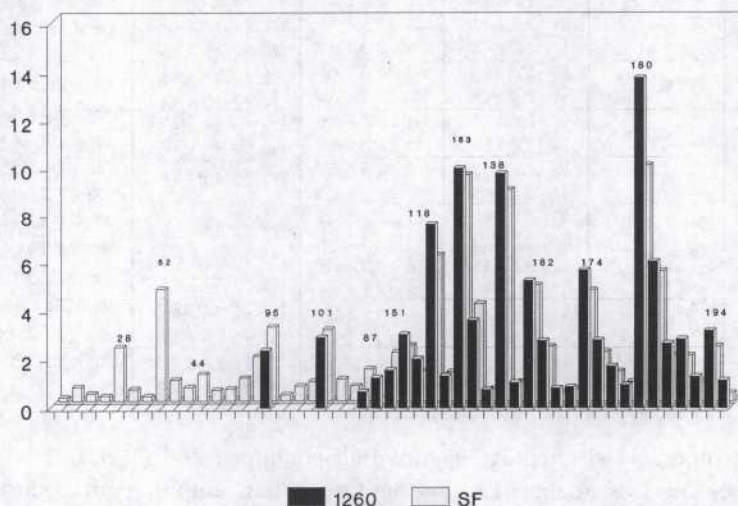


**FIGURA 1.** Cromatograma ECD de la mostra de fang de depuradora provinent de la localitat de Vilafranca del Penedès.

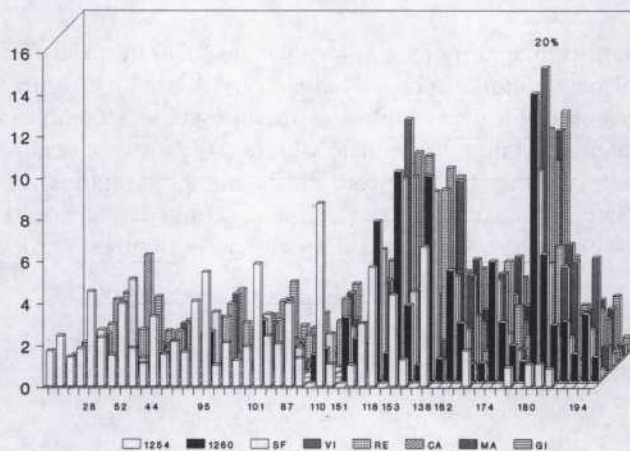
com a integrant principal, però a la localitat de Vilafranca del Penedès pràcticament no hi havia interferències d'altres tipus d'Aroclors (figura 1). No obstant això, a les altres localitats, s'observà una mescla més complexa; aparegueren PCBs a menors temps de retenció (figura 2), corresponents a Aroclors de menor grau de cloració. La confecció de diagrames de barres representant la proporció relativa (en tant per cent) de cada congènere respecte al total de pics permeté confirmar la presència d'Aroclor 1254 (figures 3 i 4).



**FIGURA 2.** Cromatograma ECD de la mostra de fang de depuradora provinent de la localitat de Sant Feliu de Guíxols.



**FIGURA 3.** Percentatge de congènere. Comparació de la localitat de Sant Feliu de Guíxols amb el patró d'Aroclor 1260.



**FIGURA 4.** Percentatge de congèneres. Comparació de la totalitat de les mostres estudiades amb els patrons d'Aroclor 1254 i d'Aroclor 1260.

La presència quasi exclusiva de l'Aroclor 1260 s'atribueix al fet d'haver estat el més comercialitzat i ser dels que posseeixen més grau de cloració. Segons diversos autors (Furukawa & Matsumara, 1976; Tinsley, 1979; Moolenaar, 1983), la degradació es presenta únicament en els congèneres menys clorats (1-3 clors), principalment per fotodegradació, acció bacteriana i volatilització. El grau de cloració dels congèneres trobats a les mostres és majoritàriament de 4-8.

N. Estructura	N. Estructura	N. Estructura	N. Estructura	N. Estructura	N. Estructura
DicCBs	44 2,2',3,5'	PentaCBs	131 2,2',3,3',4,6	HeptaCBs	192 2,3,3',4,5,5',6
5 2, 3 <sup>a</sup>	45 2,2',3,6	82 2,2',3,3',4	132 2,2',3,3',4,6'	170 2,2',3,3',4,5',5	193 2,3,3',4',5,5',6
7 2, 4 <sup>a</sup>	47 2,2',4,4'	84 2,2',3,3',6	134 2,2',3,3',5,6	171 2,2',3,3',4,4',6	<b>OctaCBs</b>
15 4,4' <sup>b</sup>	48 2,2',4,5	87 2,2',3,4,5'	135 2,2',3,3',5,6'	172 2,2',3,3',4,5,5'	194 2,2',3,3',4,4',5,5'
<b>TriCBs</b>	49 2,2',4,5'	89 2,2',3,4',6	138 2,2',3,4',4,5'	173 2,2',3,3',4,5,6'	195 2,2',3,3',4,4',5,6
16 2,2',3	51 2,2',4,6	91 2,2',3,4',6	141 2,2',3,4',5,5'	174 2,2',3,3',4,5,6'	196 2,2',3,3',4,4',5,6'
17 2,2',4	52 2,2',5,5	92 2,2',3,5,5'	144 2,2',3,4',5,6	177 2,2',3,3',4',5,6	197 2,2',3,3',4,4',6,6'
18 2,2',5	53 2,2',5,6	94 2,2',3,5,6'	146 2,2',3,4',5,5'	178 2,2',3,3',5,5',6	198 2,2',3,3',4,5,5',6
22 2,3,4' <sup>a</sup>	60 2,3,4,4' <sup>a</sup>	95 2,2',3,5',6	148 2,2',3,4',5,6'	179 2,2',3,3',5,6,6'	199 2,2',3,3',4,5,6,6'
28 2,4,4' <sup>a</sup>	64 2,3,4',6	97 2,2',3,4,5	149 2,2',3,4',5',6	180 2,2',3,4,4',5,5'	201 2,2',3,3',4,5,5',6
31 2,4',5' <sup>a</sup>	66 2,3',4,4' <sup>a</sup>	99 2,2',4,4',5	151 2,2',3,5,5',6	182 2,2',3,4,4',5,6'	202 2,2',3,4,4',5,5',6
32 2,4',6	70 2,3',4',5 <sup>a</sup>	100 2,2',4,4',6	153 2,2',4,4',5,5'	183 2,2',3,4,4',5,6	203 2,2',3,3',4,4',5,5',6
33 2',3,4' <sup>a</sup>	71 2,3',4',6	101 2,2',4,5,5'	156 2,3,3',4,4',5 <sup>a</sup>	185 2,2',3,4,5,5',6	205 2,2',3,3',4,4',5,5',6
37 3,4,4' <sup>a</sup>	72 2,3',5,5' <sup>a</sup>	110 2,3,3',4',6	158 2,3,3',4,4',6	187 2,2',3,4',5,5',6	<b>NonaCBs</b>
<b>TetraCBs</b>	74 2,4,4',5 <sup>a</sup>	118 2,3',4,4',5 <sup>a</sup>	159 2,3,3',4,5,5' <sup>a</sup>	189 2,3,3',4,4',5,5' <sup>a</sup>	206 2,2',3,3',4,4',5,5',6
41 2,2',3,4	76 2',3,4,5 <sup>a</sup>	<b>HexaCBs</b>	163 2,3,3',4',5,6	190 2,3,3',4,4',5,6	207 2,2',3,3',4,4',5,6,6'
42 2,2',3,4'		128 2,2',3,3',4,4'	164 2,3,3',4',5',6	191 2,3,3',4,4',5',6	208 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
		130 2,2',3,3',4,5'	167 2,3',4,4',5,5' <sup>a</sup>		

**TAULA 1.** Numeració sistemàtica, segons Ballschmitter i Zell (1980), dels PCBs trobats a les mostres analitzades. Els números s'han emprat com a sinònims en els corresponents PCBs de taules i figures.

**Nota:** **a** mono-*orto*-PCBs; **b** no-*orto*-PCBs.



La identificació dels diferents congèneres de PCBs que componen les mescles s'efectuà amb la numeració Ballschmitter o IUPAC (Ballschmitter & Zell, 1980), que mostra la figura 1 a tall d'exemple (per comprendre-ho millor, vegeu la taula 1).

És interessant assenyalar la presència en totes les mostres d'un grup de pics que es situen a l'inici del cromatograma; es tracta dels compostos 1,2,3-Triclorobenzè, 1,2,4-Triclorobenzè i 1,3,5-Triclorobenzè. Aquests contaminants es troben associats als PCBs pel fet que es van comercialitzar conjuntament en mescles conegudes com Askarels en transformadors i capacitadors elèctrics. Els Askarels més comuns presentaven unes proporcions del 30 % de triclorobenzè i del 70 % d'Aroclor 1254, i del 40 % de triclorobenzè i del 60 % de l'Aroclor 1260 (Erickson, 1986; Kimbrough & Jensen, 1989).

### 3.2. Anàlisi quantitativa

La comparació de la mostra amb patrons del Bureau Communautaire de Référence (BCR) de congèneres individuals i amb mescles comercials d'Aroclor ha permès comparar les dades finals obtingudes per diversos mètodes. El límit de detecció amb el qual s'ha treballat és de 0,1 a 0,5 ng/g.

D'acord amb el mètode recomanat pel BCR, s'han calculat les concentracions dels congèneres 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180, els resultats de les quals mostra la taula 2. Per a la realització dels càlculs es confeccionaren dues rectes de regressió per a cada congènere. El motiu de confecció de dues rectes fou l'observació del canvi de linealitat sobre els 250  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$  de concentració. L'ajust  $r$  resultant es situa entre 0,938 i 0,999. Així mateix, s'assajaren diversos tipus de corbes per apropar-se al màxim a la resposta real dels congèneres estudiats respecte a la concentració; els millors resultats s'obtingueren amb una hipèrbola rectangular ( $r = 0,974$ ) i amb una exponencial ( $r = 0,982$ ).

QUANTIFICACIÓ DELS PCBs PER CONGÈNERES ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						
Congènere	SF	VI	RE	CA	MA	GI
28	14	4	21	11	12	9
52	92	4	28	22	109	10
101	22	6	29	12	18	11
118	76	9	50	16	41	13
153	167	17	218	39	109	20
138	119	4	147	24	79	17
180	88	23	161	21	80	19
<b>Total</b>	<b>578</b>	<b>69</b>	<b>653</b>	<b>143</b>	<b>447</b>	<b>100</b>

TAULA 2. Resultats obtinguts emprant el mètode recomanat pel BCR.

S'ha quantificat, d'altra banda, respecte al patró d'Aroclor 1260 ja que s'assumeix que la mostra està formada pràcticament per aquesta mescla comercial. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 3, comparant-los amb el sumatori de PCBs obtingut pel mètode BCR.

Els nivells de PCBs trobats es situen dins dels valors normalment citats a la bibliografia (Brunner *et al.*, 1988; Wild & Jones, 1990), que són de l'ordre de 0-10 mg/kg pes sec. El Departament de Salut Pública (Bundersgesundheitsamt, BGA) i l'Agència de Protecció Ambiental (Bundesumwltministerium) de l'antiga República Federal d'Alemanya recomanen, per a la utilització agrícola dels fangs de depuradora, un límit d'1 mg/kg pes sec. Respecte a aquests valors, s'observa que alguns dels fangs mostrejats en aquest estudi sobrepassen aquests límits recomanats. Quantificats a partir de la comparació directa amb l'Aroclor 1260 (taula 3), s'obtenen uns valors d'1,4 mg/kg a Sant Feliu de Guíxols, de 2,3 mg/kg a Reus i d'1,2 mg/kg a Manresa.

NIVELLS DE PCBs TROBATS ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
Mostra	$\Sigma 7$ congèneres (a)	Aroclor 1260 (b)
ST	578	1421
VI	69	382
RE	653	2310
CA	143	623
MA	447	1239
GI	100	501

**TAULA 3.** Comparació dels resultats obtinguts pels diferents mètodes emprats.

**Nota:** a. Mètode recomanat pel BCR / b. Quantificació a partir del patró d'Aroclor 1260.

#### 4. CONCLUSIONS

L'anàlisi de sis mostres de fangs de depuradora d'aigües residuals de Catalunya ha permès detectar la presència de PCBs a totes, com també la determinació dels nivells de concentració. S'ha posat a punt un mètode d'anàlisi de fiabilitat contrastada amb una prova d'intercalibració del BCR.

Els nivells de PCBs trobats es situen en valors similars als citats a la bibliografia; les localitats de Sant Feliu de Guíxols, Reus i Manresa són les que contenen uns valors majors a les mostres analitzades. Aquestes localitats sobrepassen els límits recomanats per la legislació de l'antiga RFA pel que fa a la utilització agrícola posterior.

El tipus de PCB trobat correspon bàsicament a la mescla comercial Aroclor 1260. L'origen concret i puntual d'aquests contaminants orgànics a les mostres analitzades és per ara desconegut. Cal insistir en l'àmplia comercialització de què han estat objecte i en el fet que són omnipresents a l'ambient. Les propietats físico-químiques els confereixen la tendència a adherir-se al particulat i a concentrar-se en els processos de sedimentació i floculació als quals es veuen sotmesos els fangs de depuradora.

La interpretació dels resultats cal fer-la en funció del mètode de quantificació utilitzat (BCR o referit a patró d'Aroclor), com també en funció del mètode utilitzat per les diverses legislacions.

És conegut que el tipus de mescla comercial trobada (Aroclor 1260), la qual inclou PCBs d'un alt grau de cloració, roman als horitzons més superficials del sòl al llarg del temps. Aquest factor, juntament amb les quantitats trobades d'aquests contaminants orgànics de síntesi en alguns dels fangs analitzats, fa desaconsellable, de moment, l'aplicació d'aquests fangs concrets en farratges o prats destinats a pastura, a causa del perill que comporta la ingestió de terra contaminada: directe per al bestiar i indirecte per a l'home com a consumidor final.

La presència de PCBs en totes les depuradores escollides desembo- ca, al nostre entendre, en la necessitat de la posada en funcionament d'un pla general d'anàlisi de la presència de PCBs en els fangs de depuradora, i a incloure'ls a la normativa si es preveu que tindran un ús agrícola; a més, caldrà estudiar el comportament d'aquests contaminants orgànics per als nostres sòls i climes i la incidència que poden tenir en els cultius i el bestiar.

## AGRAÏMENTS

El present treball s'ha dut a terme al Laboratori d'Espectrometria de Masses del Departament de Microestr. i Proces. del CID - CSIC (Centre d'Investigació i Desenvolupament de Barcelona del Consell Superior d'Investigacions Científiques).

Voldria agrair molt especialment als doctors J. Caixach i J. Rivera la possibilitat de realització de l'estudi al Laboratori d'Espectrometria de Masses, i al primer i al doctor J. Saña la tasca de direcció i dedicació. Així mateix, vull agrair a I. Espadaler i J. J. Llerena la col·laboració i a l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona el fet d'haver-me facilitat les mostres.

## BIBLIOGRAFIA

- BALLSCHMITTER, K. & ZELL, M. "Analysis of PCBs by glass capillary chromatography." *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1980, 302: 20-31.
- BISELLE, C.; HILDEBRANDT, G. & SCHNÜLL, H. "A rapid and easily applicable procedure for the quantitative determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in fuel oils." *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, 328: 593-594.
- BOWDEN, A. *Survey of european sludge treatment and disposal practices*. Walter Research Center Report, 1656-M, 1987.
- BRUCE, A. M. & DAVIS, R. D. "Sewage sludge disposal: current and future options." *Wat. Sci. Tech.*, 1989, 21: 1113-1128.
- BRUNNER, H.; WEBERRUB, U. & HAGENMAIER, H. "Determination of PCDD/PCDF and other selected organochlorine compounds in fish from river Rhine." 18<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Analytical Chemistry. 4<sup>th</sup> International Congress on Analytical Techniques in Environmental Chemistry. Barcelona, 1988.
- BURGERMEISTER, G.; AMMANN, P. & TARRADELLAS, J. "PCB dans les boues de quelques stations d'épuration de Suisse. Characterization." *Ind. Engin. Chem.*, 1980, 44 (3): 550-552.
- CAIXACH, J.; RIVERA, J. & PAUNÉ, F. "Estudio de la presencia de bifenilos policlorados en fangos de depuradora de Cataluña." *Tecnología del agua*, 1992, 100: 20-25.
- DURFEE, R. L.; CONTOS, G.; WHITMORE, J. D.; BARDEN, J. D.; HACKMAN, E. E. & WESTIN, R. A. *PCBs in the United States-Industrial use and environmental distributions*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Report N° EPA 560/6-76-005 (NTIS N° PB-252 012), 1976.
- EL-DIB, M. "Organochlorine insecticides and PCBs in water, sediment and fish from the Mediterranean Sea." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1985, 34: 216-227.
- ERICKSON, M. D. *Analytical chemistry of PCBs*. Stoneham: Butterworth Publish, 1986.
- FURUKAWA, K. & MATSUMARA, F. "Microbial metabolism of polychlorinated biphenyls." *J. Agric. Chem.*, 1976, 24: 251-256.
- GÓMEZ, I. *Caracterització de la matèria orgànica dissolta en sistemes estuarins*. Tesi doctoral, Institut Químic de Sarrià, 1987.
- HIGUCHI, K. *PCB poisoning and pollution*. New York: Academic Press, 1976.
- HUTZINGER, O.; SAFE, S. & ZITKO, V. *The chemistry of PCBs*. Cleveland: CRC Press, 1974.
- JÄRNBERG, U.; ASPLUND, L.; DE WIT, C.; GRAFSTRÖM, A. K.; HAGLUND, P.; JANSSON, K.; LEXEN, K.; STRANDELL, M.; OLSSON, M. & JONSSON, B. "Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Naphthalenes in Swedish Sediment and Biota: Levels, Patterns and Times Trends." *Environm. Sci. Technol.*, 1993, 27: 1364-1374.

- JENSEN, S.; JOHNELS, A. G.; OLSSON, M. & OLTERLIND, G. "DDT and PCBs in marine animals from swedish waters." *Nature*, 1969, 224: 247-250.
- JENSEN, S. *Ambio*, 1972, 1: 123.
- KERCK, G. "Les biphényles polychlorés." *Revue médecine vétérinaire*, 1977, 128 (1): 25-49.
- KIMBROUGH, R. D. & JENSEN, A. A. *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Elsevier Sci. Publish, 1989.
- KURATSUNE, M. "An abstract results of laboratory examinations of patients with Yusho and of animal experiments." *Environm. Health Perspect.*, 1972, 1: 129-136.
- LARSEN, B. & FYTIANOS, K. "Organochlorine compounds and PCB congeners in contaminated sediments." *The Science of the Total Environm.*, 1989, 81: 273-279.
- MCINTYRE, A. E.; LESTER, J. N. & PERRY, R. "The influence of chemical conditioning and dewatering on the distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides in sewage sludges." *Environ. Pollut. (Series B)*, 1981, 2: 309-320.
- MOOLENAAR, R. "Distribution and fate of chlorobiphenyls in the environment, in Advances in exposure, health and environmental effects studies of PBCs." Symp. Proceed., 67-96, Davenport, R. and Bernard, B. (Eds.) Washington, D.C.: Office of Toxic Substances, U.S. Environm. Protect. Agency, Report N° LSI-TR-507-137B, NTIS N° PB84-135771, 1983.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Polychlorinated Biphenyls*, Washington: Natl. Academy of Sci., 1979.
- PAUNÉ, F. *Determinació de PCBs en fangs de depuradora d'aigües residuals de Catalunya*. TFC, Escola Superior d'Agricultura de Barcelona, 1990.
- ROSSEL, D. "Bioaccumulative behaviour of some PCBs congeners in lake Geneva." *Int. J. Environm. Anal. Chem.*, 1987, 31: 219-233.
- SANTOS, X. & GALCERAN, M. *Certification of chlorobiphenyls in waste fuel oil*. Intercalibration exercise, BCR, 1990.
- TARHANEN, J., KOISTINEN, J.; PAASIVIRTA, J.; VUORINEN, P. J.; KOIVUSAARI, I.; NUUJA, N.; KANNAN, N. & TATSUKAWA, R. "Toxic significance of planar aromatic compounds in Baltic ecosystems- New studies on extremely toxic coplanar PCBs." *Chemosphere*, 1989, 18: 1067-1077.
- TATEM, H. "Bioaccumulation of PCB and metals from contaminated sediments by fresh-water prawns." *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, 1986, 15: 171-183.
- TINSLEY, I. Wiley Interscience, 1979.
- UNITED STATES CONGRESS. Toxic substances Control act, Public Law 94-469, 1976.
- WILD, S. R. & JONES, K. C. *The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludges*. *Inst. of Environm. and Biol. Sciences*. Univ. Lancaster, 1990.