

8. DISCUSSIÓ

8. DISCUSSIÓ

Tot estudi de l'ecotoxicitat i de les característiques d'un efluent industrial juga un paper molt important a l'hora de controlar-ne el tractament, l'abocament i en última instància l'efecte en l'ecosistema receptor. Per tant, tot estudi de la toxicitat aguda d'un efluent residual ha d'anar acompanyat d'una minuciosa anàlisi fisicoquímica per tal de tenir més coneixement de les causes d'aquesta toxicitat (Sponza, 2002). Estudis com el de Sponza (2002) demostren que no hi ha un únic mètode per tenir un coneixement de la contaminació d'un efluent residual. I per tant els diversos assaigs de toxicitat són un complement molt valuós entre aquests mètodes i les anàlisis físiques i químiques necessàries que els han d'acompanyar.

Al llarg d'aquest projecte s'han comentat per separat els resultats de cada paràmetre físic, químic o toxicològic de cada bany residual en concret. La gran variabilitat en els resultats trobats en un mateix tipus de bany residual és deguda a la mateixa variabilitat de la matèria primera, perquè és d'origen biològic, i al procés mateix, ja que petits canvis en la formulació de l'adobatge donen uns resultats finals de pell acabada i d'efluent residual molt diferents. Per exemple, en un greixatge, fins i tot utilitzant un mateix tipus de cuir i el mateix producte auxiliar d'engreix, es poden obtenir uns cuirs amb uns aspectes molt diversos, segons si el producte queda a la superfície o si penetra en profunditat (Adzet, 1992). Per aconseguir-ho només cal variar el percentatge de bany respecte al pes de les pells, la seva temperatura, la velocitat del bombo, el temps que roda i la quantitat de greix. Pel que fa als valors de toxicitat, a més a més, cal tenir en compte que els bioassaigs tenen una variabilitat molt més gran que moltes anàlisis químiques (Stuhlfauth, 1995).

Però si s'agafen els resultats de tots els banys residuals analitzats i es posen en comú per paràmetres, es poden determinar una sèrie de tendències que permetran conèixer la causa de l'efecte contaminant. També es pot fer la hipòtesi de veure quin producte auxiliar o compost químic és el causant de l'efecte contaminant o tòxic i mirar si es pot eliminar o substituir en el procés d'adobatge, i en cas que no sigui possible, considerar si el tractament que s'hi dona és el més correcte o no.

8.1. DETERMINACIÓ DE LA DEMANDA QUÍMICA D'OXÍGEN (DQO)

La DQO és un paràmetre idoni per controlar directament la contaminació per matèria oxidable present en els efluent dels diferents banys residuals del procés d'adobatge. Marginet (1995) explica que la DQO és un paràmetre que permet correlacionar una sèrie de dades, com ara la biodegradabilitat dels productes que trobem en els banys residuals, la seva toxicitat i el seu grau de fixació a la pell, per tal d'establir quin bany és més o menys contaminant.

Tal com podem veure a la **taula XVIII**, el bany residual del desgreixatge, de l'encalçament i del greixatge són els que presenten una concentració mitjana de DQO més elevada. En el desgreixatge és principalment per la presència dels greixos de la mateixa pell, i en el greixatge, per la presència d'olis i emulsions d'engreix que no s'esgoten del tot.

Per tant, fóra bo que aquests banys es tractessin en origen d'una manera específica. Des de fa alguns anys es fa un tractament tèrmic amb una decantació posterior del bany residual de desgreixatge que ha permès eliminar de l'efluent total una càrrega de DQO molt important. D'una concentració de 88.926 mg/l a una de 10.890 mg/l, cosa que representa una reducció del 87,7 %. A aquesta càrrega, que és deguda majoritàriament a greixos i tensioactius, s'hi fa un tractament d'inertització i assecatge, i després es gestiona com a residu sòlid.

Per una altra banda el bany residual de l'encalçament és l'altre responsable de la major part de la càrrega de DQO d'una adoberia (Bajza i Vinkovic, 2001), i això es deu tant al seu contingut en sulfur sòdic com al contingut en proteïnes que provenen de la llana i el pèl que s'han dissolt. Un tractament d'oxidació dels sulfurs a sulfats, amb aire i sulfat de manganès com a catalitzador, pot reduir la DQO del bany residual d'encalçament.

Cal dir que fins a gairebé el final del mostreig d'aquest estudi, el bany residual d'encalçament, els seus rentats i el primer rentat de dessulfuració de la llana no es van recollir en la seva totalitat per oxidar-los en els dipòsits de dessulfuració que s'han descrit en l'apartat 2.4.2.2. Aquest fet ha comportat que només es disposi de dades de la DQO de la bassa d'homogeneïtzació i aeració d'abans d'implantar la recollida dels banys sulfurosos. Els valors de la DQO són més alts dels que es tindrien una vegada implantada la recollida i oxidació de tots els efluent sulfurosos. I de retruc el rendiment del tractament fisicoquímic seria més alt.

Taula XVIII. Valors mitjans de la DQO per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95% (I. al 95%) i els valors màxims i mínims en mg/l (V. màx. i V. mín.). També apareixen els grams de DQO per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals sense tenir en compte el tractament de desemulsionament del desgreixatge (-) i el tant per cent de DQO eliminada (%) en cada pas del tractament de l'efluent en conjunt.

Bany residual	n	DQO						g/t pell en brut	%
		μ (mg/l)	DE	I. al 95%	V. màx. (mg/l)	V. mín. (mg/l)			
1r remull	14	7.116	1.885	1.088	10.947	4.354	35.580	8,7	
2n remull	4	3.843	2.186	3.034	6901	1.736	19.215	4,7	
3r remull	4	1.843	1.214	1.685	2.926	731	9.215	2,3	
Rentat de la llana	6	8.730	3.850	3.846	15.200	3.100	69.840	17,1	
Encalcinament	3	33.870	24.129	44.329	56.800	8.698	135.480	33,2	
Desencalcinament	5	3.960	2.953	3.395	8.000	1.090	3.960	1,0	
Rendiment	7	13.935	5.745	5.136	23.400	7.040	11.148	2,7	
Piquelatge	8	3.443	1.026	836	4.742	1.739	2.066	0,5	
Desgreixatge	4	88.926	29.978	41.609	119.168	56.800	97.819	23,9	
D. desemulsionam.	3	10.890	2.950	5.420	14.230	8.640	-	-	
Adobament	7	4.685	2.295	2.051	6.680	1.532	1.406	0,3	
Readobatge	5	3.160	339	729	3.580	2.750	2.157	0,5	
Greixatge	8	21.727	20.332	16.576	64.448	4.947	16.295	4,0	
Tintura	9	4.331	1.914	1.447	6.981	1.684	4.331	1,1	
Bassa d'hom. i Aer.	12	4230	2327	1.517	10.000	1.837	338.400		
T. fisicoq. pH 7,0	12	853	411	237	1.911	364	68.240	79,8	
T. fisicoq. pH 8,5	6	714	219	219	960	316	57.120	83,1	
T. biològic (7,0)	12	555	276	175	1.105	200	44.400	34,9	
T. bio. (8,5) + c.f.	6	247	40	98	384	146	19.760	65,4	

Alhora cal destacar la millora del procés de tractament fisicoquímic comentat a l'apartat 4.10.15 i que ha comportat una reducció de la DQO. Tot i que la millora no és significativa, el canvi de neutralitzant s'ha fet palès en els resultats de DQO (**taula XVIII**) i s'ha passat d'un valor mitjà de DQO de 853 mg/l a 714 mg/l. Però el que sí que és significatiu és l'aplicació del sistema de coagulació i floculació en el tractament biològic (comentat en l'apartat 4.10.16), que ha permès reduir molt més la concentració de la DQO de l'efluent final i ha doblat el rendiment d'aquest tractament.

El càlcul de la DQO en grams d'oxigen per tona de pell en brut (**taula XVIII**) ha permès calcular la càrrega total dels diversos banys residuals i estimar el percentatge que representen cadascun sobre el total. El resultat és, tal com es denota i com apunta Menéndez i Díaz (1998), que la ribera i l'adobament són les parts del procés que més contaminació aporten. La ribera principalment aporta càrrega orgànica i sulfur que eleven la quantitat de DQO dels efluent.

Segons Sekaran, Chitra i Mariappan (1995), la càrrega contaminant d'encalçament representa un 75% de la DQO total de l'aigua residual de tota l'empresa. En canvi, segons els resultats del càlcul del percentatge de la DQO per a cada bany residual presentat a la **taula XVIII**, el bany residual de l'encalçament només representa el 33,2 % de la DQO total.

També es pot veure que banys amb concentracions de DQO relativament baixes, per exemple, el primer rentat de la llana i el primer remull, presenten una càrrega total gran. I a l'inrevés, per exemple, el bany d'adobament, que té una concentració alta de DQO, té una quantitat total de les baixes. En definitiva, l'elevada càrrega total de DQO de la majoria d'efluents residuals és un dels principals problemes amb què s'ha d'enfrontar un adobador des del punt de vista ambiental i econòmic (Canales, 2003).

8.2. MESURA DEL PH

Els resultats de la mesura del pH al llarg de les diverses etapes de l'adob de pells mostren en la **taula XIX** que aquest paràmetre es mou des de valors extremadament alts, com el de l'encalçament, fins a pH molt àcids, com el del bany de piquelatge. Entremig, cada bany té el pH que l'adobador ha ajustat responnent a les necessitats del procés d'adob.

La composició de cada bany residual al final de cada procés va molt lligada al pH. Per exemple, si el pH del bany residual de l'adobament fos més alt, el bany residual contindria menys crom, ja que aquest element hauria precipitat tot sobre la pell, com s'ha explicat en l'apartat 4.11.10.

Taula XIX. Valors mitjans del pH per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95% (I. al 95%) i els valors màxims i mínims.

Bany residual	n	pH				
		μ (mg/l)	DE	I. al 95%	V. màx. (mg/l)	V. mín. (mg/l)
1r remull	14	7,8	0,82	0,48	9,02	6,78
2n remull	4	7,8	0,61	0,85	8,56	7,08
3r remull	4	7,7	0,22	0,31	7,92	7,41
Rentat de la llana	6	11	1,33	1,33	12,04	8,56
Encalcinament	3	12,4	0,28	0,86	12,59	12,19
Desencalcinament	5	8	1,46	1,68	8,94	5,35
Rendiment	7	7,6	0,54	0,49	8,28	6,75
Piquelatge	8	1,7	0,44	0,37	2,37	0,88
Desgreixatge	4	7,7	0,69	0,96	8,73	7,25
D. desemulsionam.	3	6,65	0,02	0,03	6,67	6,65
Adobament	7	3,9	0,16	0,14	4,22	3,75
Readobatge	5	5	1,06	1,22	6,38	3,76
Greixatge	8	3,4	0,26	0,21	3,63	2,88
Tintura	9	3,0	0,56	0,42	3,83	1,87
Bassa d'hom. i aer.	12	7,1	0,24	0,16	7,35	6,57
T. fisicoq. pH 7,0	12	6,8	0,41	0,24	7,63	6,23
T. fisicoq. pH 8,5	6	8,6	0,11	0,11	8,76	8,45
T. biològic (7,0)	12	7,5	0,33	0,20	7,95	6,86
T. bio. (8,5) + c.f.	6	7,8	0,12	0,12	7,92	7,62

8.3. DETERMINACIÓ DE CLORURS PEL MÈTODE ARGENTIMÈTRIC

Els clorurs, principalment en forma de clorur sòdic, entren a les aigües residuals de l'adoberia per dues vies: com a conservants de les pells fresques en brut i en el procés de piquelatge (Canales, 2003). Menéndez i Díaz (1998) han trobat que l'etapa d'adobament és la que aporta més concentració de sals inorgàniques, principalment clorurs, però també d'altres, com ara amoni, crom i sulfats.

Els resultats detallats a la **taula XX** confirmen les dues vies d'entrada descrites en el paràgraf anterior. Per una banda, el bany residual de piquelatge és el que té una concentració mitjana de clorurs més gran, el segueix el d'adobament i finalment el bany de desgreixatge i el del primer remull. La resta de banys, encara que no destaquen per la seva concentració de clorurs, presenten concentracions de 700 mg/l a 2.700 mg/l de clorurs. Aquestes concentracions no es poden considerar menyspreables si es comparen amb els 150 mg/l de clorurs o menys que té l'aigua neta utilitzada per adobar les pells.

Però per una altra banda si comparem les quantitats totals de clorurs per tona de pell adobada i el percentatge vers el total, el resultat és diferent. S'ha trobat que el bany del primer remull és el que aporta més clorurs, molt per sobre dels altres banys en què s'utilitza sal comuna, com ara el piquelatge i l'adobament. Per tant, els clorurs provinents de les pells en brut es poden considerar una de les vies principals d'entrada de clorurs, tal com afirma Canales (2003).

Com que els clorurs són molt solubles i molt estables, no els afecta el tractament de les aigües residuals; tot al contrari: la utilització de clorur fèrric com a coagulant en el procés químic de tractament de les aigües incrementa la concentració de clorurs de l'efluent abocat, tal com queda demostrat amb els resultats recollits a la **taula XX**.

Encanvi els resultats permeten descobrir una disminució dels clorurs en el tractament fisicoquímic quan s'utilitza l'hidròxid càlcic. Aquesta disminució dels clorurs es pot atribuir a un descens en la dosificació de clorur fèrric com a conseqüència de la utilització de l'hidròxid càlcic en comptes del sòdic.

Taula XX. Valors mitjans de clorurs per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95% (I. al 95%) i els valors màxims i mínims en mg/l. També apareixen els grams de clorurs per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals sense tenir en compte el tractament de desemulsió del desgreixatge (-), el tant per cent de clorurs eliminats (%) en cada pas del tractament de l'efluent en conjunt, i les mostres (Interf.) i els valors (-) no determinats a causa d'interferències amb el mètode d'anàlisi.

Bany residual	n	μ (mg/l)	DE	Clorurs				g/t pell en brut	%
				I. al 95%	màx. (mg/l)	mín. (mg/l)			
1r remull	14	13.865	7.054	4.072	27.769	7.469	69.325	42,5	
2n remull	4	4.136	1.124	1.560	5.344	2.658	20.680	12,7	
3r remull	4	2.013	1.636	2.271	4.443	1.013	10.065	6,2	
Rentat de la llana	-	Interf.	-	-	-	-	-	-	
Encalçament	-	Interf.	-	-	-	-	-	-	
Desencalçament	5	695	231	266	887	418	695	0,4	
Rendiment	7	699	340	304	1.252	264	559	0,3	
Piquelatge	8	48.097	7.682	6.263	61.587	34.449	28.858	17,7	
Desgreixatge	4	18.327	5.742	7.969	26.266	13.566	20.160	12,4	
D. desemulsióam.	3	14.906	2.140	3.931	16.667	12.525		-	
Adobament	7	27.719	6.350	5.677	36.076	20.222	8.316	5,1	
Readobatge	5	2.692	2.693	3.097	6.289	326	1.884	1,2	
Greixatge	8	1.862	1.122	914	4.260	922	1.397	0,9	
Tintura	9	1.049	717	541	2.247	265	1.049	0,6	
Bassa d'hom. i aer.	12	2.524	629	363	3.313	1.217	201.920		
T. fisicoq. pH 7,0	12	3.515	1.579	912	7.208	1.381	281.200	-	
T. fisicoq. pH 8,5	6	2.152	293	293	2.395	1.585	172.160	14,7	
T. biològic (7,0)	12	3560	1233	776	6.755	1.968	284.800	-	
T. bio. (8,5) + c.f.	6	2104	312	312	2.387	1.505	168.320	2,2	

8.4. DETERMINACIÓ DE LES MATÈRIES EN SUSPENSÍO (MES)

S'ha elegit mesurar aquest paràmetre per conèixer quina part de la càrrega contaminant dels banys residuals de l'adobatge de la pell forma part de la fracció no dissolta i per tant es pot tractar fàcilment per simple decantació a la planta depuradora d'aigües. Encara que cada bany residual aporta una quantitat diferent de sòlids en suspensió, podem afirmar que tots els processos de l'adobament de la pell generen algun tipus de sòlid. Aquests sòlids poden ser partícules sedimentables, que les formen des de partícules fines de pell fins a precipitats de productes químics auxiliars i que provenen en la seva major part dels processos de ribera. També poden ser sòlids semicol·loidals, que són sòlids molt petits, com ara els residus proteics dels processos de ribera i que provenen principalment de l'encalçament.

Tal com era d'esperar s'han obtingut les concentracions més altes de MES en els primers banys del procés d'adob de les pells. Aquests banys corresponen als de la neteja i la preparació de la pell per adobar-la, tenyir-la i acabar-la, i també al de la neteja de la llana per portar-la al condicionador.

Els resultats recollits a la **taula XXI** demostren clarament que els banys amb més concentració mitjana de MES són el de desgreixatge i el d'encalçament. Però en quantitat total aportada de MES, en primer lloc hi ha el primer rentat de dessulfuració de la llana, el segueix el primer remull, i després van l'encalçament i el desgreixatge, que queda en segon terme. Segons l'estudi realitzat per Thanikaivelan *et al.* (2003), els sòlids totals de l'encalçament representen entre el 15 % i el 20 % de la càrrega total, un interval que engloba perfectament el valor del 19,5 % de l'empresa de referència.

La major part de la MES s'elimina en el tractament fisicoquímic de la depuradora d'aigües, especialment a partir del moment en què s'aplica la millora d'utilitzar hidròxid càlcic com a neutralitzant. El fet que l'hidròxid càlcic no es dissol sinó que majoritàriament es troba en forma de partícules en suspensió dona més decantabilitat als floculs formats en el tractament químic.

Taula XXI. Valors mitjans de les MES per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95 % (I. al 95 %) i els valors màxims i mínims en mg/l. També apareixen els grams de clorurs per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals sense tenir en compte el tractament de desemulsiament del desgreixatge (-) i el tant per cent de MES eliminada (%) de cada pas del tractament de l'efluent en conjunt.

Bany residual	n	μ (mg/l)	DE	MES			g/t pell en brut	%
				I. al 95%	Màx. (mg/l)	Mín. (mg/l)		
1r remull	14	3.242	1.349	779	6.290	1.617	16.210	22,3
2n remull	4	1.061	179	285	1.200	808	5.305	7,3
3r remull	4	779	689	956	1.793	285	3.895	5,4
Rentat de la llana	6	3.184	2.080	2.077	6.367	864	25.472	35,0
Encalcinament	3	3.550	3.060	5.621	7.063	1.463	14.200	19,5
Desencalcinament	5	547	192	238	813	292	547	0,8
Rendiment	7	2.442	1.062	949	3.963	1.307	1.954	2,7
Piquelatge	8	1.239	579	472	2.081	522	743	1,0
Desgreixatge	4	3.648	1.867	2.592	5.764	2.007	4.013	5,5
D. desemulsiament	3	245	14	26	259	231	270	-
Adobament	7	155	34	32	220	108	47	0,1
Readobatge	5	150	54	74	43	212	105	0,1
Greixatge	8	169	100	80	412	108	127	0,2
Tintura	9	93	48	36	199	39	93	0,1
Bassa d'hom i aer.	12	2.129	951	549	3.850	454	170.320	
T. fisicoq. pH 7,0	12	242	181	105	565	60	19.360	88,6
T. fisicoq. pH 8,5	6	114	27	27	156	80	9.120	94,6
T. biològic (7,0)	12	196	151	95	540	23	15.680	19,0
T. bio. (8,5) + c.f.	6	33	17	17	64	16	2.640	71,1

8.5. ANÀLISI DELS COMPOSTOS ORGÀNICS TOTALS DISSOLTS (TOC_d)

A diferència de la DQO, que ha permès conèixer la càrrega contaminant oxidable de cada bany residual i dels tractaments de depuració dels efluent, incloent-hi les matèries en suspensió, el TOC_d és un paràmetre que permet conèixer quina quantitat de matèria orgànica dissolta té cada efluent (Siepak, 1999). Aquesta dada és molt important a l'hora de fer l'anàlisi dels compostos orgànics halogenats adsorbibles. Com a paràmetre ambiental, a més a més, permet conèixer quin bany residual ens dona més concentració de matèria orgànica i ens ajuda a determinar l'origen d'aquesta matèria orgànica en funció del procés del qual prové, especialment si els compostos orgànics són els causants de la major part de la toxicitat dels efluent residuals de l'adob de pells.

El valor mitjà màxim de TOC_d es troba en els banys de desgreixatge, greixatge i encalçament, tal com es pot apreciar en els resultats de la **taula XXII**. En els dos primers es pot apuntar que el TOC_d és degut majoritàriament als greixos, i en l'encalçament és degut a les proteïnes i els greixos de la llana i al pèl dissolt amb el sulfur de sodi. Però si es té en compte el TOC_d total, el bany residual de l'encalçament presenta una càrrega molt superior a la del desgreixatge i el greixatge. El greixatge fins i tot queda molt per darrere del primer remull i del primer rentat de la llana.

Una altra dada important que es pot extreure dels resultats obtinguts és que la concentració de TOC_d de l'aigua de la bassa d'homogeneïtzació i aeració és petita comparada amb la dels banys residuals per separat, en canvi la DQO és del mateix ordre comparada amb la de la majoria de banys residuals. Això es deu a l'efecte de volatilització, per una banda, i al de coagulació, per una altra, ambdós efectes provocats per l'aeració i l'oxigenació dels compostos orgànics presents en l'efluent. Els compostos que no s'han volatilitzat però que s'han coagulat deixen d'estar dissolts per passar a estar en forma col·loidal i, per tant, el valor del TOC_d és més baix.

El rendiment del tractament de coagulació i floculació pel que fa al TOC_d és molt diferent en funció del tractament de neutralització que s'utilitzi. L'hidròxid càlcic permet eliminar de l'aigua residual més quantitat de TOC_d, un 65 % enfront del 16 % que només pot eliminar la sosa.

Taula XXII. Valors mitjans del TOC_d per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95 % (I. al 95 %) i els valors màxims i mínims en mg/l. També apareixen els grams de TOC_d per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals sense tenir en compte el tractament de desemulsionament del desgreixatge (-), i el tant per cent de TOC_d eliminat (%) en cada pas del tractament de l'efluent en conjunt.

Bany residual	n	TOC _d						%
		μ (mg/l)	DE	I. al 95%	màx. (mg/l)	mín. (mg/l)	g/t pell en brut	
1r remull	13	1.524,68	498	287	2.309,15	652,50	7.623,4	11,6
2n remull	3	422,95	140	258	559,97	279,79	2.114,8	3,2
3r remull	4	336,53	279	600	578,36	94,70	1.682,7	2,6
Rentat de la llana	6	682,86	513	512	1.362,27	92,97	5462,9	8,3
Encalcinament	3	6.516,37	5.134	9.431	1.2183,7	2.177,90	26.065,5	39,7
Desencalcinament	5	791,90	513	590	1.588,96	274,99	791,9	1,2
Rendiment	7	1.165,73	434	388	1.950,76	743,25	932,6	1,4
Piquelatge	8	387,61	190	155	662,05	172,18	232,6	0,4
Desgreixatge	4	13.231,99	1.272	1766	1.4878,0	1.1874,0	14.555,2	22,2
D. desemulsionam.	3	3.162,57	724	1329	3949	2525	3.478,8	-
Adobament	6	1.614,90	520	465	2.214,50	662,00	484,5	0,7
Readobatge	4	1.348,62	170	235	1.536,10	986,00	944,0	1,4
Greixatge	8	4.389,88	2.651	2161	8.881,15	2.079,30	3.292,4	5,0
Tintura	9	1.519,14	745	562	3.076,85	878,88	1.519,1	2,3
Bassa d'hom. i aer.	12	176,58	60	34	334,70	76,81	14.126,4	
T. fisicoq. pH 7,0	12	148,44	90	52	299,75	74,19	11.875,2	15,9
T. fisicoq. pH 8,5	6	61,56	29	29	110,25	25,51	4.924,8	65,1
T. biològic (7,0)	12	82,74	44	25	148,96	28,47	6.595,2	44,5
T. bio. (8,5) + c.f.	6	29,89	9	9	42,85	18,89	2.391,2	51,4

En canvi, la millora de la qualitat de l'efluent no és tan espectacular quan es fa el tractament de coagulació floculació al final del tractament biològic. Es passa d'un 44 % a un 51 %. Això indica que el tractament biològic és el que elimina la major part del TOC_d i que amb el procés de coagulació floculació el que es fa només és millorar la decantabilitat dels fangs generats en aquest tractament. Per tant, el tractament biològic compleix perfectament la funció bàsica d'eliminar matèria orgànica de l'efluent. Però tot i això queda una petita part orgànica refractària al tractament que no és eliminada. Segurament perquè es tracta de compostos orgànics poc biodegradables.

8.6. DETERMINACIÓ DEL CROM (III)

La concentració d'òxid de crom (III) en el bany residual del readobatge és una tercera part de la concentració del bany residual d'adobament. Aquests resultats concorden amb les dades que donen Adzet, Martí i Robusté (1993): entre tots els banys residuals del procés, el d'adobament és el que conté més òxid de crom. A continuació, i no gaire lluny, diuen que es troben el bany de degoteig durant el repòs i el que s'obté en l'escorrimment mecànic de les pells. I finalment hi ha els banys residuals dels rentats previs al readobatge i el del mateix readobatge.

Taula XXIII. Valors mitjans de crom (III) per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95 % (I. al 95 %) i els valors màxims i mínims en mg/l. També apareixen els grams d'òxid de crom (III) per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals que contenen crom i els valors no quantificats (-).

Bany residual	n	μ (mg/l)	DE	Cr_2O_3			g/t pell en brut	%
				I. al 95%	màx. (mg/l)	mín. (mg/l)		
Adobament	5	5.034	729	551	5.794	3.631	1.510,2	55,8
Readobatge	4	1.708	716	1.139	2.689	1.001	1.195,6	44,2
Bassa d'hom. i aer.	6	68	39	39	110	15	5.440,0	
T. fisicoq. pH 7,0	6	< 10	-	-	-	-	-	-

Però com que el volum de bany del readobatge és el doble que el de l'adobament, no són significativament diferents en quantitat de crom per tona de pell en brut. Segons els resultats de la **taula XXIII** es pot afirmar que una mica més de la meitat del crom prové de l'adobament i que la resta prové del readobatge.

El fet que no es detecti crom en l'efluent del tractament fisicoquímic demostra que el crom present en les aigües residuals s'elimina majoritàriament amb aquest tractament i d'aquesta manera s'evita la toxicitat que podria provocar una important concentració de crom en el tractament biològic.

8.7. DETERMINACIÓ DEL SULFUR DISSOLT

Bàsicament el sulfur sòdic es troba en tres banys residuals. Un és el primer rentat de dessulfuració de la llana, en què s'utilitza una dissolució de sulfur molt concentrada per pelar les pells i, per tant, la llana un cop pelada queda impregnada de sulfur, i aquest sulfur es treu en el primer rentat. El segon bany és l'encalcinament, on s'addiciona el sulfur com a reactiu per netejar les pells del pèl i la llana que han quedat del procés de pelada. I el tercer bany amb sulfur és el de desencalcinament, que com el seu nom indica és el bany el què s'elimina el sulfur de les pells procedents de l'encalcinament.

Segons els resultats recollits a la **taula XXIV** l'encalcinament és el bany que conté una concentració mitjana de sulfur més alta. I els banys residuals del rentat de dessulfuració de la llana i de desencalcinament tenen una concentració mitjana de sulfur més baixa. Si es considera el sulfur total aportat per cada bany a l'efluent general, el resultat és el mateix. L'encalcinament és el que aporta més sulfur, seguit del primer rentat de la llana i, al final, amb un percentatge petit, el bany de desencalcinament.

Segons Sekaran, Chitra i Mariappan (1995) la càrrega contaminant d'encalcinament representa un 98 % del sulfur total de l'aigua residual de tota l'empresa. En canvi, segons els resultats del càlcul del percentatge de la DQO i de sulfur per cada bany residual presentat a la **taula XXIV**, el bany residual de l'encalcinament només representa el 60,8 % del sulfur total.

Cal dir que la concentració de sulfur expressada en grams d'oxigen per tona de pell en brut de l'encalcinament seria una mica més gran si s'haguessin tingut en compte les esbandides posteriors a l'encalcinament. Però a grans trets es recomana recollir el bany residual del primer rentat de la llana i tractar-lo juntament amb els altres banys residuals sulfurosos.

Aquest pretractament de dessulfuració que es fa a tots els efluent residuals que contenen sulfur fa que la quantitat de sulfur a la bassa d'homogeneïtzació i aeració sigui nul·la, i després es manté nul·la gràcies a l'oxigenació constant a què se sotmet aquesta aigua.

Taula XXIV. Valors mitjans de sulfur per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95 % (I. al 95 %) i els valors màxims i mínims en mg/l. També apareixen els grams de sulfur per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals que contenen sulfur.

Sulfur								
Bany residual	n	μ (mg/l)	DE	I. al 95%	màx. (mg/l)	mín. (mg/l)	g/t pell en brut	%
Rentat de la llana	6	197,54	59,13	77	277,68	113,88	1.579,3	35,4
Encalcinament	3	678,00	446,87	678	1.176,00	312,00	2.712,0	60,8
Desencalcinament	5	171,80	54,55	63	251,00	112,00	171,8	3,8

8.8. ANÀLISI DELS AOX EN ELS BANYS RESIDUALS DE L'ADOBATGE DE PELLIS OVINES

Segons les dades exploratòries presentades a la **taula XXV**, la presència d'AOX en els diferents banys residuals del procés d'adob sembla important. S'han detectat AOX en sis dels deu banys analitzats. I la presència d'AOX no se centra en cap de les tres etapes humides de l'adobatge (ribera, adobatge i postadobatge), com es podria pensar fàcilment, sinó que s'han detectat AOX en totes tres etapes.

Entre tots els processos destaquen especialment els processos de greixatge, tant per la seva concentració d'AOX com pels grams d'AOX per tona de pell en brut deguts a la utilització de

productes auxiliars halogenats. I per l'elevada concentració d'AOX destaquen els processos de tintura que presenten procés de greixatge halogenat previ a la tintura. A continuació, amb menys concentració mitjana d'AOX, destaquen els banys residuals d'adobament i els de piquelatge. Es desconeix l'origen exacte dels AOX en aquests processos, tot i que es reconeix el problema, que apareix reflectit en una guia sobre les millors pràctiques disponibles a Espanya del sector de l'adob (Canales, 2003). Una de les opcions sobre l'origen, ja apuntada en l'apartat 5.4.1, és que els AOX es generin al llarg d'aquests processos, especialment en el piquelatge. Es podria pensar que si en el sòl d'un bosc es poden formar AOX (Öberg i Grøn, 1998), també es pot donar un cas semblant en un procés industrial com el de l'adobament. Però l'opció més realista és que els productes auxiliars utilitzats portin algun AOX.

En el bany residual de desgreixatge i en el del primer remull es detecten concentracions d'AOX més baixes que les que es detecten en els banys comentats en el paràgraf anterior. I la resta de banys residuals, com ara els banys de rendiment, descalcament, rentat de dessulfuració de la llana i readobatge, no presenten quantitats significatives d'AOX, igual que la dissolució d'una mostra de sal de conservació de les pells en brut. El fet que no es detectin AOX en la sal de conservació de les pells permet descartar la possibilitat que els AOX del primer remull proveniguin del procés de conservació amb sal de les pells en brut. I, per tant, els AOX poden provenir de la mateixa pell.

Una altra dada important és que la major part dels AOX del bany de desgreixatge queden en la fracció aquosa després del procés de desemulsionament. Això demostra el caràcter hidròfil dels AOX detectats en els dos banys residuals de desgreixatge.

La presència d'AOX en els efluent residuals conjunts és important comparada amb la dels banys residuals individuals. El tractament fisicoquímic elimina un 50 % dels AOX, però l'efecte del tractament biològic es pot considerar nul. Hi ha estudis de la tractabilitat dels AOX en efluent industrials d'adob de pell. Per exemple, hi ha un estudi en què han provat de combinar un tractament biològic (en concret, un tractament amb biopel·lícula fixa i una cofermentació) amb tècniques físiques i químiques (microfiltració i oxidació humida) que permeten tenir un filtre anaeròbic d'alta velocitat caracteritzat per eliminar totalment la coloració, el crom i els AOX d'un licor del procés d'adobatge (*wet-dressing*) d'una adoberia (Trommer, Melidnie i Stantcheva, 1999).

Taula XXV. Valors mitjans d'AOX per als diferents banys residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades. S'hi detalla si el procés s'ha fet amb greixants halogenats (HX) o no (No), el número de mostres (n), el valor mitjà (μ), la desviació estàndard (DE), la incertesa al 95 % (I. al 95 %) i els valors màxims i mínims en mg/l (V. màx. i V. mín.). També apareixen els grams d'AOX per tona de pells en brut amb el percentatge (%) de tots els banys residuals sense tenir en compte el tractament de desemulsió del desgreixatge (-), els valors no determinats (-) i el tant per cent d'AOX eliminats (%) en cada pas del tractament de l'efluent en conjunt.

Bany residual	n	AOX						
		μ (mg/l)	DE	I. al 95%	V. màx. (mg/l)	V. mín. (mg/l)	g/t pell en brut	%
Sal de conservació	1	< 0,014	-	-	-	-	-	-
1r remull	6	1	1,2	1,35	3,5	< 0,7	5,00	4,9
Rentat de la llana	3	< 0,8	-	-	-	-	< 6,4	0,0
Desencalcinament	3	< 1,5	-	-	-	-	< 1,5	0,0
Rendiment	5	< 1,6	-	-	-	-	< 1,28	0,0
Piquelatge	6	3,8	0,95	0,95	5,4	2,8	2,28	2,2
Desgreixatge	1	1,7					1,87	1,8
D. desemulsió	4	1,3	0,26	0,48	1,6	1,1	1,43	-
Adobament	4	5	7,72	10,7	16	1,7	1,50	1,5
Readobatge	2	< 0,7	-	-	-	-	< 0,49	0,0
Greixatge (HX)	2	105	112	342	184	25	78,75	77,1
Greixatge (No)	2	4	2,9	8,96	6,4	2,2	3,00	2,9
Tintura (HX)	2	9	8,8	26,78	15,5	3	9,00	8,8
Tintura (No)	3	0,8	0,35	0,65	1,1	0,44	0,80	0,8
Bassa d'hom. i aer.	7	0,6	0,58	0,52	1,53	< 0,2	48,00	
T. físicoq. pH 7,0	5	0,3	0,34	0,40	0,8	< 0,14	24,00	50,0
T. biològic (pH 7,0)	6	0,3	0,26	0,24	0,7	< 0,2	24,00	0,0

8.9. ASSAIGS DE TOXICITAT

8.9.1. Toxicitat amb bacteri bioluminescent (Microtox®)

Amb el Microtox®, tot i que és un test amb força reproductibilitat, ja que tant l'equip com els bacteris els subministra el mateix fabricant, cal tenir en compte una sèrie de variables que poden influenciar en els resultats. D'entre les possibles causes de variabilitat que recull Ribó (1996) en el seu treball, cal destacar en concret el tipus de mostres de què es disposa: la neutralització de la mostra, la terbolesa, el color i la naturalesa química.

A l'hora d'analitzar les mostres d'adoberia s'han tingut en compte totes aquestes possibles causes de la variabilitat en els resultats de la toxicitat. Principalment s'han filtrat les mostres per no tenir terbolesa i s'han neutralitzat per evitar l'efecte de pH extrems.

Els resultats obtinguts demostren que el Microtox® és un assaig de toxicitat aguda sensible als banys i efluents residuals de l'adobament de pells. Aquest fet es correspon amb el que han trobat altres autors que han estudiat efluents industrials combinats de moltes empreses diferents (Ince i Erdoğan, 1998; Sanches *et al.*, 1988).

Però els resultats de l'assaig de toxicitat amb el Microtox® no s'utilitzaran per predir i controlar els possibles efectes tòxics d'un efluent residual que s'ha de tractar amb un tractament biològic, per exemple amb fangs actius (Ribó, 1997 i Evans, *et al.*, 1998), sinó que serviran per disposar de valors comparables amb els obtinguts amb altres efluents industrials.

Per veure la toxicitat dels efluents en uns fangs actius és millor utilitzar, per exemple, un test de toxicitat aguda amb un bacteri bioindicador, com pot ser el test de bioluminescència amb Shk 1 (Shk 1), tal com recomanen Ren i Frymier (2003a). El Shk 1 és el bacteri *Pseudomonas fluorescens* amb un plasmidi portador del gen *lux* de *Vibrio fischeri* (Kelly *et al.*, 1999, Lajoie *et al.*, 2002). Però aquest no és l'objectiu que es persegueix aquí. L'objectiu és estudiar els banys residuals de l'adob de pells per poder determinar i comparar la toxicitat dels diferents banys entre si també, per exemple, amb els obtinguts per Choi i Meier (2001) en l'estudi de les aigües residuals d'una indústria de galvanització. Ren i Frymier (2003a) diuen que el test del Microtox® és més sensible que el test del Shk 1 i per tant és

més adequat per controlar els efluents tractats que s'aboquen al medi ambient. I caldria afegir que el fet que sigui més sensible també permet determinar i comparar millor les toxicitats dels diferents banys residuals que no pas amb el Shk 1. El Shk 1 és més adequat per controlar l'efluent que entra al tractament biològic i protegir els fangs actius de possibles efectes tòxics d'aquest l'efluent

(Ren i Frymier, 2003a).

Com a resultat dels banys residuals estudiats amb el test del Microtox es pot afirmar que el bany residual que dona la toxicitat més alta és el del desgreixatge. Aquest fet era d'esperar ja que el desgreixatge és el bany residual amb més càrrega de DQO i TOC_d. Aquest bany presenta un valor de toxicitat aguda de 2.116 UT (**taula XII**). El segueixen els banys de greixatge i de readobatge amb corders entrefins, que també tenen una càrrega de DQO i TOC_d important. Per contra, hi ha una sèrie de banys que no mostren toxicitat o que mostren una toxicitat molt petita amb aquest test. Es tracta del primer, segon i tercer remulls, el desencalçament i el rendiment. Són els banys de neteja de la pell i porten molt pocs productes auxiliars.

8.9.2. Toxicitat aguda amb alga (*S. Subspicatus*)

L'assaig de toxicitat amb l'alga *S. Subspicatus*, encara que no presenta tanta sensibilitat com el test del Microtox[®], tal com s'ha comentat en l'apartat 6.9.11, dona uns resultats semblants. Els banys residuals amb més toxicitat són el greixatge i el desgreixatge, amb valors que en alguns casos superen les 400 UT. La presència de greixos és un dels factors que donen un valor alt de toxicitat, tal com afirmen Riva, Cegarra i Crespi (1993) en el seu estudi del rentat de dessulfuració de la llana. Els banys que no mostren toxicitat o mostren una toxicitat molt petita per a l'alga són el primer, segon i tercer remulls i el desencalçament, que presenten poca càrrega contaminant mesurada com a TOC_d.

Els banys residuals generats pels diferents tipus de pells que s'adoben no difereixen gaire pel que fa a la toxicitat amb alga, tal com es pot observar a la **figura 7** de l'apartat 6.8. També s'hi observen uns intervals de confiança més petits que els obtinguts amb el test dels bacteris bioluminescents; això és perquè s'han fet diverses rèpliques en l'assaig amb alga i no s'han fet en el de bioluminescència.

En l'assaig de toxicitat amb alga per a l'efluent residual conjunt s'han obtingut valors $< 1,25$ UT. Aquests valors són de l'ordre dels que han obtingut Manusadžianas *et al.* (2003) en l'estudi dels efluentes de dues indústries adoberes. És curiós veure en aquest mateix treball que les dues indústries adoberes són les que han donat més toxicitat per a l'assaig de l'Algaltoxkit enfront d'altres indústries com ara la tèxtil, la paperera i l'alimentària, entre d'altres. En aquest cas, igual que en l'estudi fet per Giró, López i Riva (1998), es veu que la toxicitat d'un efluent residual depèn molt del tipus i la concentració dels productes auxiliars utilitzats. En l'estudi de Giró, López i Riva (1998), per exemple, la utilització d'hipoclorit sòdic en el blanqueig del cotó dona com a resultat un valor de toxicitat per a algues del doble que si no s'utilitzés, ja que l'hipoclorit sòdic és alhora un bon biocida i desinfectant.

8.9.3. Toxicitat aguda amb cultiu de cèl·lules *in vitro*

Aquest tipus d'assaig ha estat molt poc, per no dir gens, utilitzat en l'estudi de la toxicitat aguda d'efluents residuals industrials; en general s'ha utilitzat per estudiar la toxicitat de compostos i productes químics. Tal com mostren els resultats obtinguts en l'apartat 6.9.11, la baixa sensibilitat del mètode, havent-hi altres assajos més sensibles, fa que no s'utilitzi per controlar la toxicitat d'efluents residuals. Per exemple Lange *et al.* (1995) van escollir l'assaig de citotoxicitat per estudiar deu compostos químics que actuen toxicològicament de diferents maneres. López *et al.* (1998) van determinar la toxicitat de suavitzants catiónics. I Castaño, Vega i Tarazona (1995) han determinat amb aquest assaig de citotoxicitat la CE_{50} del pentaclorofenol i d'alguns metalls.

Per una altra banda, Tarazona, Castaño i Gallego (1990) i Castaño *et al.* (1994) han utilitzat aquest assaig per a l'estudi de la toxicitat d'efluents industrials, però prèviament fraccionats, per tal de poder determinar per cromatografia el compost que provoca la citotoxicitat. Vega *et al.* (1996) l'han fet servir per estudiar mostres d'aigua recollides al llarg d'un riu on progressivament es van fent abocaments industrials. Muñoz *et al.* (1994) l'han utilitzat per determinar els tòxics causants de la mort de peixos en un riu. I Dayeh, Schirmerb i Bols (2002) hi ha pogut analitzar aigües residuals de paperera en diferents punts del seu tractament de depuració.

Dins dels resultats hi ha 3 banys dels quals no s'ha pogut quantificar la toxicitat amb l'assaig de citotoxicitat. A la vista dels resultats obtinguts amb els altres assaigs, de Microtox, algues i

peixos, es pot afirmar que els banys que han presentat interferències amb l'assaig de citotoxicitat són dels més tòxics. I segurament el bany que presenta més toxicitat és el de desgreixatge, molt per sobre dels altres banys que presenten valors de 600 UT. Els banys menys tòxics tornen ser el desencalçament, el rendiment i el segon remull.

8.9.4. Toxicitat aguda amb peixos (*Brachydanio rerio*)

Els resultats de l'assaig de toxicitat aguda amb peixos són una mica diferents dels resultats dels altres assaigs de toxicitat discutits fins ara. Les mostres dels banys residuals no es van filtrar i per tant la toxicitat amb peixos és més gran que la detectada amb l'assaig de citotoxicitat. A més a més, cal tenir en compte que amb aquest assaig s'estudia la toxicitat amb un organisme superior i els paràmetres químics que l'afectin seran diferents (Marlasca *et al.*, 1998). Les matèries en suspensió tenen un paper important en la toxicitat aguda en peixos. Si es té en compte la bona correlació que s'ha trobat entre la toxicitat amb cèl·lules *in vitro* i la toxicitat amb peixos (**figura 10** de l'apartat 6.10), es podria dir que les diferències que s'han detectat són degudes en bona part a les matèries en suspensió.

Els resultats indiquen que el bany residual del desgreixatge és dels més tòxics. Seguit del bany residual del piquelatge, el readobatge i l'encalçament, que alhora són els que presenten una càrrega important de matèries en suspensió. Els banys menys tòxics són el segon remull i el rentat de dessulfuració de la llana. Però encara que aquest primer rentat sigui poc tòxic hi ha estudis, com el de Riva, Marlasca i Crespo (1993) i Riva *et al.* (2001), que demostren una elevada toxicitat dels efluent residuals dels posteriors tractaments que es fan a la llana.

8.10. DETERMINACIÓ DELS COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS DELS BANYS RESIDUALS DEL PROCÉS D'ADOBATGE DE PELLIS OVINES

El 1996 la Unió Europea va aprovar la nova Directiva sobre el control i la prevenció integrals de la contaminació (Directiva 96/61/EC), que el govern català va translladar a la Llei 3/98 de la intervenció integral de l'administració ambiental (IIAA). Una conseqüència immediata d'aquesta normativa i llei va ser l'ampliació del nombre de contaminants que s'han de controlar en els

efluents industrials. Entre aquests efluents industrials hi ha els del sector adober. Els bioassaigs no donen informació sobre la substància que causa l'efecte tòxic. En aquest cas, l'anàlisi química de l'efluent pot ajudar a identificar aquella substància (Stuhlfauth, 1995). I molt especialment la cromatografia de gasos, que permet determinar una gran varietat de compostos no polars. Els compostos orgànics polars, iònics, pesants i tèrmicament inestables o no volàtils no s'hi poden determinar i representen el 95 % del carboni orgànic total (Castillo, Oubiña i Barceló, 1998). Tot i que representa un elevat percentatge del TOC, hi ha més quantitat i varietat de compostos (COV i COSV) en la fracció no polar que en les altres.

Dels resultats dels COV i COSV contaminants típics del sector adober que s'han trobat en les mostres puntuals de l'empresa de referència destaca la presència dels naftalens en molts dels banys residuals, i especialment de la subfamília dels alquils naftalens. La presència de naftalè pot ser un indicatiu de l'ús de naftalens sulfonats, que s'han detectat en altres adoberies, com comenten Castillo *et al.* (2001). En el seu estudi sobre les aigües residuals d'una empresa d'adob de pells, d'una empresa química i d'una cimentera, han trobat aquests tipus de compostos en totes les mostres de les tres empreses. En concret, han trobat unes altes concentracions d'1-naftalè monosulfonat i 2-naftalè monosulfonat en efluents d'adoberia que arriben als 408 µg/l i 580 µg/l respectivament. Aquestes concentracions no han d'estranyar ningú, perquè el 2-naftalè monosulfonat es troba generalment en altes concentracions en les aigües residuals no tractades d'adoberies (1.013 µg/l) i d'indústries tèxtils (2.377 µg/l) (Castillo *et al.*, 1999).

Els naftalens són compostos molt importants en la química del procés d'adob, ja que acompanyen els pigments i s'usen com a productes per adobar i com a agents hidrotòpics. Els alquils naftalens acompanyen colorants i agents adobadors. En concret, els naftalens disulfonats s'usen principalment com a estovants en l'adob de pells al crom, i per tant només els trobem en les aigües residuals de l'adobatge. Els tensioactius amb base naftalensulfonada són notòriament estables a la biodegradació (Prelini, 1992; Reemtsma, Jochimsen i Jekel, 1993). Aquests compostos no s'eliminen de l'aigua residual amb els tractaments convencionals de tractament d'aigües residuals i fa falta una adsorció en carbó activat o un altre tractament per eliminar-los (Castillo *et al.*, 2001; Schullerer i Frimmel, 1993).

Un altre grup de compostos present en les aigües residuals d'adoberia és el dels tensioactius. El tensioactiu utilitzat majoritàriament en l'empresa de referència del present estudi és un tensioactiu

no iònic del tipus èter d'alquilpoliglicol. Però, encara que en menor quantitat, també es fan servir tensioactius catiònics, nonilfenòlics i, en determinats productes comercials, s'hi troben tensioactius no iònics associats a àcids grassos i tensioactius aniònics.

No en totes les empreses d'adobatge es fan servir els mateixos tensioactius. En els efluent no tractats de l'adob de pells, Castillo *et al.* (2001) han trobat una concentració d'alquilbenzens sulfonats lineals de C10 a C14 (LAS) superior a 100 µg/l, que són utilitzats com a detergents per eliminar el greix de les pells (Alonso, Castillo i Barceló, 1999).

La major part dels LAS s'eliminen en el tractament biològic de les aigües residuals (Hashm, Kulandai i Hassan, 1992) i es troben en concentracions importants en els fangs que es generen (Farré, Garcia *et al.*, 2001). En canvi, altres compostos aromàtics sulfonats sense cadena llarga d'alquil són persistents, especialment els benzens i el naftalens sulfonats amb grups sulfo-, nitro- i -amina, perquè són molt solubles en aigua i molt poc biodegradables (Alonso, Castillo i Barceló, 1999).

Els compostos fenòlics són una altra família de compostos orgànics que es troben normalment en les aigües residuals d'adoberies com a resultat de la degradació de monòmers que no han reaccionat, per exemple, del nitrofenol (Reemtsma i Jekel, 1997). Reemtsma i Jekel (1994) van trobar fenol i compostos fenòlics en les mostres que van analitzar. Aquests autors afirmen que els compostos tipus polifenols sulfatats són refractaris als tractaments biològics anaeròbics i aeròbics. Però en l'efluent final de l'empresa de referència no s'han detectat compostos fenòlics volàtils. Això és perquè aquests compostos s'han volatilitzat cap a l'atmosfera durant el procés d'oxigenació i homogeneïtzació. Però n'hi poden haver de no volàtils i refractaris al tractament biològic que podrien ser responsables en part del TOC_d residual en l'efluent final. Si no fos per l'efecte de la dilució de l'efluent final, aquest efluent sí que tindria toxicitat, ja que els compostos fenòlics i el mateix fenol són extremadament tòxics, sobretot per als organismes aquàtics a concentracions de ppm (el fenol té una CE_{50 t=15} = 25 ppm per a l'assaig de bioluminescència i una CL₅₀ = 14 ppm per al de peixos) (Guerra, 2001).

L'isopropanol és un altre compost també molt present en els banys residuals de l'adob de pells. Però la seva toxicitat es pot considerar baixa, amb una CE_{50 t=5 min} de 35.000 mg/l en l'assaig de bioluminescència (Kaiser i Devillers, 1994).

El 4-cloro-*m*-cresol, també anomenat 4-cloro-3-metilfenol, es troba a les aigües residuals perquè s'usa com a agent conservant o desinfectant en l'adob de la pell. És habitual identificar aquest compost en aigües residuals d'adoberia. Castillo i Barceló (1999) van determinar una concentració de 2,34 mg/l de 4-cloro-*m*-cresol en aquest tipus d'aigües residuals. Segons Ren i Frymier (2002, 2003a i 2003b), el 4-cloro-3-metilfenol té una CE₅₀ de 18 mg/l de toxicitat amb el test de bioluminescència amb Shk 1 (*Pseudomonas fluorescens* amb un plasmidi portador del gen *lux* de *Vibrio fischeri*) (Kelly *et al.*, 1999; Lajoie, *et al.*, 2002).

El toluè s'ha detectat al llarg del procés a partir del bany residual d'adobament, en concret, en els banys d'adobament, readobatge i tintures. És un compost orgànic amb una toxicitat expressada amb una CI₅₀ de 17,14 ppm per a peixos, una CI₅₀ de 10,1 ppm per a algues i una CE₅₀ de 18 mg/l per a l'assaig de bioluminescència (Kaiser i Devillers, 1994).

8.11. AVALUACIÓ FÍSICOQUÍMICA I ECOTOXICOLÒGICA DELS EFLUENTS I BANYS RESIDUALS DE L'ADOBATGE AL CROM DE PELLIS OVINES

Les dades de toxicitat i les característiques dels banys residuals obtingudes al llarg de l'estudi s'han analitzat estadísticament per identificar-hi el grau d'associació i identificar l'existència d'alguna relació entre les característiques fisicoquímiques i les toxicològiques.

8.11.1. Valoració de l'associació entre els assaigs de toxicitat aguda i els paràmetres fisicoquímics dels efluents d'adoberia a través del càlcul del coeficient de correlació

Les matrius de correlació permeten identificar les espècies o característiques químiques les concentracions de les quals poden afectar els resultats dels bioassaigs. Les correlacions de Spearman (Morin i Findlay, 2002) s'han fet entre els paràmetres analitzats amb les mostres sense filtrar (DQO, MES i clorurs) i l'assaig de toxicitat amb peixos, i entre els paràmetres analitzats amb les mostres filtrades (TOC_d i AOX) i els assaigs amb alga i citotoxicitat.

Les correlacions de Spearman (r_s) calculades que es presenten a la **taula XXVI** indiquen que no es pot associar cap paràmetre físic o químic amb els resultats dels bioassaigs de toxicitat. Aquest fet no implica un judici de causa i efecte sinó un grau d'associació, ja que el mètode de les

correlacions no té en compte les interaccions entre les espècies químiques (Dewhurst, *et al.*, 2002).

Taula XXVI. Correlació de Spearman (r_s) per a rangs per les mesures de la DQO, les MES i els clorurs amb l'assaig de toxicitat aguda amb peixos i per al TOC i els AOX amb l'assaig de citotoxicitat i de toxicitat aguda amb alga i bacteris bioluminescents.

Assaig de toxicitat					
Peixos		Alga	Citotoxicitat	Bioluminiscència	
n = 20	r_s	n = 13	r_s	r_s	r_s
DQO	0,351	TOC	0,368	0,258	0,411
MES	0,275	AOX	0,321	0,714	-
Clorurs	0,310				

* Correlació significativa $p < 0,05$

Molts estudis han buscat una correlació entre els paràmetres fisicoquímics i la toxicitat. En alguns casos s'ha obtingut una correlació estadísticament significativa, com en Backman i Firth (1990); en altres no s'ha trobat correlació, per exemple, entre la DQO i les unitats de toxicitat amb el Microtox[®] (Hao *et al.*, 1996).

En funció de la demanda comercial que té una indústria i de la multivarietat de productes que fabrica, el resultat és que la majoria de vegades un mateix efluent industrial és diferent cada dia, i s'estableix una diferència significativa entre la toxicitat i els paràmetres fisicoquímics. A més a més, en l'estudi no tan sols s'han utilitzat valors de l'efluent residual, sinó també valors dels diferents banys residuals del procés. Per tant, tal com afirma Guerra (2001) al final del seu estudi de correlacions quimicotoxicològiques, es fa necessària la utilització d'una anàlisi multivariable per avaluar els efectes biològics associats als productes químics.

8.11.2. Relació entre els paràmetres fisicoquímics i la toxicitat

Les substàncies tensioactives sintètiques s'usen en molts àmbits domèstics i industrials. Al final

del seu ús gairebé tots els tensioactius passen a formar part de les aigües residuals. Per tant, els tensioactius conformen una fracció important del carboni orgànic dissolt present a les aigües residuals (Castillo *et al.*, 2000). Els efluent residuals d'adoberia no en són una excepció, i en els resultats es detecta que els processos en què s'usa un tensioactiu gairebé sol, com és el cas del descalcament o del rendiment (amb valors de TOC_d de 792 mg/l i 1.166 mg/l respectivament), presenten un TOC_d més elevat que els banys en què no s'usa un tensioactiu, per exemple, el de piquelatge (amb un valor de 388 mg/l).

Estudiant únicament els paràmetres fisicoquímics no s'han pogut determinar les causes de la toxicitat dels banys residuals. Alguns autors que també estudien el tema (Carl V. Huber i Satyendra, 1990) sospiten que aquesta toxicitat és deguda a estructures moleculars ramificades de cadena llarga que provenen dels tensioactius, i també sospiten dels fenols, el sulfhídric no dissociat, els clorurs i altres molècules orgàniques.

En l'estudi d'Ince i Erdoğan (1998) sobre les aigües residuals municipals i industrials s'ha trobat que els sòlids filtrables (0,4 µm de porus), els compostos de nitrogen i els compostos orgànics volàtils contribueixen més a la toxicitat de l'efluent que els metalls o els compostos químics oxidants. Aquestes conclusions sobre els sòlids en suspensió lliguen amb els resultats obtinguts en l'assaig amb peixos, que s'ha fet amb les mostres dels banys residuals sense filtrar. També destaca el fet que la presència de crom no dóna una toxicitat excessiva com a metall. Segons Ince i Erdoğan (1998) aquest metall contribueix poc als valors de toxicitat.

Klinkow (1998), fraccionant les aigües residuals, ha trobat que els compostos amb una polaritat relativament alta són els responsables de la inhibició de la bioluminescència en les aigües residuals d'adoberia.

Els resultats són aclaridors, però aquestes tècniques no es poden aplicar de manera rutinària, i encara menys en planta, perquè tenen un cost molt elevat i necessiten una manipulació experta de les mostres. Com que els efluent d'una indústria varien al llarg dels anys com a conseqüència dels canvis en la producció i en els productes auxiliars, el futur passa per trobar formes senzilles de fraccionament dels efluent residuals i d'anàlisi dels compostos tòxics i persistents.

8.11.3. Discussió de l'avaluació fisicoquímica i ecotoxicològica dels efluent i banys residuals de l'adobatge al crom de pells ovines

La majoria dels banys residuals estudiats en aquest projecte presenten una toxicitat aguda, tal com demostren els resultats dels assaigs realitzats amb el bacteri bioluminescent, l'alga, el peix i les cèl·lules *in vitro*. Però aquesta toxicitat no pot explicar-se a través de les anàlisis químiques. Guerra (2001) diu que els resultats dels assaigs de toxicitat i la mesura dels compostos químics presents en uns efluent indiquen que la determinació de la concentració de compostos per si sola no és vàlida com a mesura del grau de toxicitat d'uns efluent complexos com els que s'han estudiat (Guerra, 2001). En aquest estudi dels efluent d'una adoberia no s'han mesurat compostos químics concrets, sinó característiques o grups de compostos. El resultat ha estat el mateix. Per tant, cal realitzar proves toxicològiques, ja que la mesura de paràmetres fisicoquímics dels efluent no indica el grau de toxicitat de l'efluent. Però aquesta toxicitat s'ha de considerar una alarma i s'ha d'aprofundir en l'anàlisi dels compostos contaminants presents en els banys residuals (Tarkpea *et al.*, 1998) i trobar una solució per evitar la generació de l'efluent tòxic o per tractar-lo i eliminar-lo de l'efluent.

8.12. APUNT ECONÒMIC

La indústria de l'adobatge, per tal de subsistir en l'entorn europeu, ha de desenvolupar un tipus de producte final d'alta qualitat. Però aquest tipus d'indústria va lligat a un factor contaminant, difícil d'eludir amb la tecnologia actual. La supervivència del sector va lligada al tractament dels efluent a través del seu coneixement, i per a això cal acceptar el fet contaminant d'aquest tipus d'indústria. Com que a Europa se segueix el model segons el qual qui contamina paga, el sector de la pell es torna cada vegada menys competitiu per dos factors mediambientals. Un el componen els costos i els impostos per al tractament de la contaminació. I l'altre factor és el fet que una part de la inversió en recerca i desenvolupament es destina al control i la valoració de la contaminació que generarà el nou article o el procés d'adobatge de la pell que s'està desenvolupant, i això retarda el desenvolupament de articles nous, i la pèrdua de competitivitat.

9. **CONCLUSIONS**

9. CONCLUSIONS

Avaluació fisicoquímica dels banys i els efluent residuals d'una adoberia de pell ovina al crom

1. Els banys residuals de desgreixatge i d'encalçament són els responsables de més del 50 % de la DQO de l'efluent residual de l'adoberia i del 60 % del TOC. El primer rentat de dessulfuració de la llana, l'encalçament i els remulls aporten quasi el 90 % de les MES. I el 60 % del sulfur prové del procés d'encalçament.
2. La contaminació amb clorurs de les aigües residuals de l'adoberia té de dues vies principals d'entrada: la pell en brut, que representa el 60 % dels clorurs, i la sal comuna utilitzada com a producte auxiliar en el procés de piquelatge i desgreixatge, que representa tan sols un 30 % del total.
3. La presència d'AOX en els banys residuals de l'adob de pells és important. S'han detectat AOX en sis dels deu banys analitzats. La principal font d'entrada d'aquest tipus de compostos a les aigües residuals són els productes engreixants halogenats utilitzats el procés de greixatge i representen el 77 %. Alhora cal destacar que el tractament fisicoquímic de les aigües residuals només redueix un 50 % la concentració d'AOX.
4. En aquest treball s'ha estudiat les possibles interferències que poden ocasionar determinats compostos comercials que s'utilitzen en l'adob de la pell, com ara el sulfat de crom (III) i el sulfur sòdic. Les interferències es produeixen a concentracions de 3.000 mg Cr₂O₃ /l o de 6,3 mg S²⁻/l. Les mostres dels banys residuals alhora de fer l'anàlisi dels AOX tenen concentracions d'òxid de crom (III) o sulfur molt més baixes, de 100 mg/l pel crom i de 5 mg/l pel sulfur.
5. La doble adsorció amb carbó actiu no és un bon mètode per disminuir el límit de quantificació de l'anàlisi dels AOX de mostres d'efluent residuals d'adoberia amb un contingut alt de clorurs inorgànics i/o de TOC, ja que s'ha demostrat que tots els AOX s'adsorbeixen en la primera adsorció.

6. Els COV i COSV no són una font important d'AOX en els efluent de l'adob de pells. La majoria dels COV detectats són compostos que s'afegeixen a les pells durant l'adobatge, en canvi, els COSV o provenen de les mateixes pells o dels productes auxiliars o són subproductes formats per reaccions químiques en el mateix bany d'adobatge.
7. Els COV i COSV trobats en més banys residuals de l'adob de pells són els compostos de les famílies dels naftalens i dels fenols, l'isopropanol i el toluè. Els COV s'eliminen totalment en la bassa d'homogeneïtzació i aeració de planta de tractament de les aigües residuals. I dels COSV, encara que s'eliminen gairebé del tot, en queda una petita fracció que no s'elimina.

Avaluació de la toxicitat aguda dels banys i els efluent residuals d'una adoberia de pell ovina al crom

8. Els assaigs de toxicitat aguda amb el bacteri bioluminescent, la microalga i les cèl·lules en cultiu de línia establerta donen com a banys més tòxics el desgreixatge i el greixatge. Els valors determinats pel desgreixatge i el greixatge arriben fins a les 2.200 UT. I com a menys tòxics, els remulls, el rendiment i el desencalçament, que assoleixen valors de només fins a 26, 11 UT i 73 UT respectivament.
9. L'assaig de toxicitat aguda amb peixos dona com a banys residuals més tòxics el bany residual del desgreixatge, que presenta una de les concentracions de contaminants més elevada de tot el procés d'adobatge, seguit del piquelatge i el readobatge.

Avaluació ecotoxicològica dels banys i els efluent residuals d'una adoberia de pell ovina al crom

10. En aquesta avaluació ecotoxicològica es fan evidents les diferències existents entre els resultats dins d'un mateix tipus de bany residual i entre els diferents tipus de pell. Per tant es recomana establir un control rutinari dels efluent residuals del procés de l'adobatge per tal d'identificar i d'actuar sobre qualsevol punta de càrrega contaminant que pugui afectar al bon funcionament de la planta de tractament de les aigües residuals.

11. Es pot concloure que una bateria de bioassaigs i paràmetres fisicoquímics són necessaris per l'avaluació acurada dels banys i els efluents residuals del procés d'adobatge al crom de la pell ovina, ja que no existeix cap correlació estadísticament significativa entre els diferents assaigs.

12. En general es pot dir que dels resultats obtinguts es desprèn que les anàlisis i els assaigs que mesuren la càrrega contaminant i la toxicitat dels efluents residuals del procés d'adobatge són idonis per valorar l'impacte ambiental dels diferents banys residuals i utilitzar-los com a eina imprescindible per millorar o desenvolupar noves tecnologies més netes en el sector de l'adobatge de pells.

10. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

10. **REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES**

10.1. **BIBLIOGRAFIA**

- Adzet, J. M. (1992). La problemàtica del engrase. *Jornada tècnica: problemàtica actual del engrase*. XLI Asambleja nacional de AQEIC. Toledo, 30 d'abril, 1 i 2 de maig de 1992.
- Adzet, J. M. (1993a). Reciclado de desperdicios de tenería. *AQEIC. BOLETÍN TÉCNICO*, **44**, 6. 227-241.
- Adzet, J. M. (1993b). Tractaments específics per a aigües residuals no biodegradables (capítol 11). En: *Curs de medi ambient*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada, Imprès a Romanyà/Valls,s.a. Capellades (Barcelona). P. 315-333.
- Adzet, J. M. (1996). Estudio de las materias inhibidoras mediante Microtox de un amplio intervalo de productos utilizados en la industria del curtido. Influencia del pH en los casos del ácido oxálico y del sulfato de cromo. *Informe técnico AIICA (Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas)*. **2**, 2, 5-14.
- Adzet, J. M. (2000). El agua en la tenería. *Tecnología del agua*, **204**, 9, 64-73.
- Adzet, J. M. i Aragonés, J.M. (1999). Calificación ambiental de las empresas del sector curtidos. *Información Técnica AIICA*. **5**,1. 6-21.
- Adzet, J. M., Aribau, J., i Canela, J. M. (1998). Balance de masas del proceso de fabricación de pieles ovinas. *Información Técnica AIICA*. **4**, 2. 5.
- Agresti, A. (1996). *An introduction to categorical data analysis*, Wiley-Interscience, New York.
- Alonso, M. C., Castillo, C. i Barceló, D. (1999). Solid-Phase Extraction Procedure of Polar Benzene- and Naphthalenesulfonates in Industrial Effluents Followed by Unequivocal Determination with Ion-Pair Chromatography/Electrospray-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **71**, 13. 2586-2593.
- Aloy, M. i Vulliermet, B. (1998). Membrane technologies for the treatment of tannery residual floats. *Journal of the Society of Leather Technologies & Chemists (JSLTC)*, **82**, 4. 140-142.
- Amaral, O. C., Otero, R., Grimalt, J. O. i Albaiges, J. (1996). Volatile and semi-volatile organochlorine compounds in tap and riverine waters in the area of influence of a chlorinated organic solvent factory. *Water research*. **30**. 8, 1876-1884.
- Aruldoss, J. A. i Viraraghavan, T. (1998). Toxicity testing of refinery wastewater using microtox. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. **60**. 456-463.
- Asplund, G. i Grimvall, A. (1991). Organohalogens in nature. *Environment Science and technology*. **25**. 3, 1346-1350.
- Babich, H., Puerner, J. A. i Borenfreund, E. (1986). In vitro cytotoxicity of metals to bluegill (BF-2) cells. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **15**, 1. 31-37.
- Backman, C. J. i Firth, B. K. (1990). Comparison of Microtox testing with rainbow trout (acute) and Ceriodaphnia (chronic) bioassays in mill wastewaters. *Tappi journal*, December: 169-174.
- Balasubramanian, S. i Pugalenti, V. (2000). A comparative study of the determination of sulphide in tannery wastewater by ion selective electrode (ISE) and iodimetry. *Water Research*, **34**, 17. 4201-4206.
- Barata, C. i Baird, D. J. (2000). Determining the ecotoxicological mode of action of chemicals from measurements made on individuals: results from instar-based tests with Daphnia magna Straus. *Aquatic Toxicology*, **48**, 2-3, 195-209.
- Barata, C., Baird, D. J., Amat, F. i Soares, A. M. V. M. (2000). Comparing population responses to contaminants between laboratory and field: an approach using Daphnia magna ephippial eggs banks. *Functional ecology*, **14**, 4. 513-523.
- Basf (1997). AOX. *The ecological aspects of leather manufacture*. January 1997, page 6-7.
- Basf (2000). *Leather Chemicals and Responsible Care*. Fitxer PDF (Adobe), www.basf.de/basf/img/produkte/farbmittel/leder/responsible_care_e_2000_12_20.pdf. (Consultat el 21 de gener de 2002).
- Bajza, Z. i Vinkovic Vrcek, I (2001). Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents. *Ecotoxicology and environmental safety. Environmental research, section B*, **50**, 15-18.
- Barefield, S. i F. Turan, F. (1997). Tecnología de membrana y la industria de curtidos. *World leather*, **10**, 11.

- Bayer (1992). Curtir, teñir y acabar. 6º ed. Alemany. Document: GK 765s 8.92.
- Bols, N. C., Boliska, S. A., Dixon, D. G., Hodson, P. V. i Kaiser, K. L. E. (1985). The use of fish cell cultures as an indication of contaminant toxicity to fish. *Aquatic toxicology*, **6**, 2. 147-155.
- Buehler, E. (1995). Monitoring aggressive effluents from the leather industry. *World water environ. Eng.*, **18**, 8. 34-35.
- Cabeza, R. (1997). Aigua, un recurs universal i escàs. Editorial Beta. Col·lecció Theknos (84-7091-363-8)
- Calow, P. (1993). General principles and overview. En: Calow, P. (ed.). *Handbook of ecotoxicology*. Vol. 1. Oxford: Blackwell Scientific Publications, p. 1-5.
- Combalia, M., Pedraza, X., Puig, M. i Vaqués, A. (1992). *Diccionari de la indústria d'adobar pells*. Rafael Dalmau (ed.). 1ª edició. Barcelona: Fundació Salvador Vives i Casajuana. "Premi Gumersind Bisbal, XIX" (1991). p. 201.
- Canales, C. (2003). *Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector curtidos*. I.S.B.N. 84-8320-255-7. Madrid (España), Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Medio Ambiente ©, p. 1-88.
- Canela, M., Griful, E., Riva, M. C. i Vallés, B. (1998). Evaluación de la toxicidad a través de los parámetros de un modelo estadístico. *Revista de toxicología*, **15**, 3. 125-132.
- Carl V. Huber, P. E. i Satyendra, M. De (1990). Toxicity of tannery effluent - next concern?. *Journal of American Leather Chemical association (JALCA)*, **85**, 276-285.
- Castaño, A., Vega, M., Blázquez, T. i Tarazona, J. V. (1994). Biological alternatives to chemical identification for the ecotoxicological assessment of industrial effluents: the RTG-2 *in vitro* cytotoxicity test. *Environmental toxicology and chemistry*, **13**, 10. 1607-1611.
- Castaño, A., Vega, M. M. i Tarazona, J. V. (1995). Acute toxicity of selected metals and phenols on RTG-2 and CHSE-214 fish cell lines. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **55**. 222-229.
- Castillo, M. i Barceló, D. (1999). Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical chemistry*, **71**, 17. 3769-3776.
- Castillo, M., Alonso, M. C., Riu, J. i Barceló, D. (1999). Identification of polar, ionic, and highly water soluble organic pollutants in untreated industrial wastewaters. *Environmental Science and Technology*, **33**, 8. 1300-1306.
- Castillo, M., Alonso, M. C., Riu, J., Reinke, M., Kloter, G., Dizer, H., Fischer, B., Hansen, P. D. i Barceló, D. (2001). Identification of cytotoxic compounds in European wastewaters during a field experiment. *Analytica chimica acta*, **426**, 2. 265-277.
- Castillo, M., Martínez, E., Ginebreda, A., Tirapu, L. i Barceló, D. (2000). Determination of non-ionic surfactants and polar degradation products in influent and effluent water samples and sludges of sewage treatment plants by a generic solid-phase extraction protocol. *Analyst*, **125**. 1733-1739.
- Caveda, A., Scheeren, J., Borrell, I., Sunyer, R., Vallve, L. i Planas, J. M. (2003). Potenciación de procesos de depuración de aguas residuales de tenería con oxígeno puro. *AQEIC*, **54**, 2. 79-86.
- Chandhry, G. R. i Chapalamadugu, S. (1991). Biodegradation of halogenated organic compounds. *Microbiology reviews*, **55**. 59-79.
- Chernicharo, CAL. i Vanvliet, M. (1996). Strategies for Pollution-Control in Tanneries Located in Minas-Gerais State, Brazil Case-Study. *Water science and technology*, **34**, 11. 201-207.
- Choi, K. i Meier, P. G. (2001). Toxicity Evaluation of Metal Plating Wastewater Employing the Microtox Assay: A Comparison with Cladocerans and Fish. *Environmental Toxicology*, **16**. 136-141.
- Cooney, J. D. (1995). Freshwater tests. En: Rand, G. M. pH D. (ed.) *Fundamentals of aquatic toxicology*. 2º edició. Washington, D.C.: Taylor & Francis, p. 71-102.
- Cotman, M. i Zagorc-Koncan, J. (2001). Impact assessment of tannery wastewater on the Ljubljanica River, Slovenia. *Eur. Water Manage*, **4**, 1. 49-53.
- Crespi, M. i Huertas, J. A. (1984). Determinación simplificada de la demanda química de oxígeno por el método del dicromato. *Tecnología del agua*, **13**, 35-40.

- Dahlman, O., Mörck, R., Ljungquist, P., Reimann, A., Johansson, C., Borén, H. i Grimvall, A. (1993). Chlorinated structural elements in high molecular weight organic matter from unpolluted waters and bleached-kraft mill effluents. *Environmental Science and Technology*, **27**, 8. 1616-1620.
- Dayeh, V. R., Schirmer, K. i Bols, N. C. (2002). Applying whole-water samples directly to fish cell cultures in order to evaluate the toxicity of industrial effluent. *Water Research*, **36**, 15.3727-3738.
- Deneer, J. W., van Leeuwen, C. J., Seinen, W., Maas-Diepeveen, J. L. i Hermens, J.L.M. (1989). QSAR study of the toxicity of nitrobenzene derivates towards *Daphnia magna*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Photobacterium phosphoreum*. *Aquatic toxicology*, **15**. 83-98.
- Dewhurst, R. E., Wheeler, J.R., Chummun, K.S., Mather, J.D., Callaghan, A. i Crane, M. (2002). The comparison of rapid bioassays for the assessment of urban groundwater quality. *Chemosphere*, **47**, 5. 547-554.
- Di Iaconi, C., Lopez, A., Ramadori, R., Di Pinto, A. C. i Passino, R. (2002). Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water research*, **36**, 9. 2205-2214.
- Dpto. Técnico de Idagua SA (1997). Tratamiento del agua residual en la industria de curtidos. *Ingeniería química*, Noviembre. 185-188.
- Dünser, H. (1992). Las aguas residuales textiles vistas desde la gerencia de una estación clarificadora. *Revista de la industria textil*, **300**. 82-90.
- Ellersiek, M. R. i La Point, T. W. (1995). Statistical analysis. En: Rand, G.M. pH D. (ed.) *Fundamentals of aquatic toxicology*. 2º edició. Washington, D.C.: Taylor & Francis, p. 307-344.
- Euroglass analytical instruments (1992). User's manual ECS 2000. Versie 1.1. Buitenwatersloot 341, 2614 GS The Nederland.
- Evans, M. R., Jordinson, G. M., Rawson, D. M. i Rogerson, J. G. (1998). Biosensors for the measurement of toxicity of wastewaters to activated sludge. *Pestic. Sci.*, **54**, 4. 447-452.
- Farré, M., García, M. J., Castillo, M., Riu, J. i Barceló, D. (2001). Identification of surfactant degradation products as toxic organic compounds present in sewage sludge. *Journal of environmental monitoring*, **2**, 3. 232-237.
- Farré, M.; Pasini, O.; Alonso, M.C.; Castillo, M. i Barceló, D. (2001). Toxicity assessment of organic pollution in wastewaters using a bacterial biosensor. *Analytica chimica acta*, **426**, 2. 155-165.
- Ferguson, J. F. (1994). Anaerobic and aerobic treatment for AOX removal. *Water science and technology*, **29**, 5-6. 149-162.
- Fiehn, O., Vigelahn, L., Kalnowski, G., Reemtsma, T. i Jekel, M. (1997). Toxicity-directes fractionation of tannery wastewater using solid-phase extraction and luminescence inhibition in microtiter plates. *Acta hydrochimica et hydrobiologia*, **25**, 1. 11-16.
- Fiehn, O., Weneger, G., Jochimsen, J. i Jekel, M. (1998) Analysis of the ozonation of 2-mercaptobenzothiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid and gas chromatography, and capillary electrophoresis. Max Planck Institute of Molecular Plant Physiology.
- Font, J. i Busquets, L. (1998). Determinación simplificada de la DQO. *AQEIC. BOLETÍN TÉCNICO*, **49**, 1. 40-46.
- Font, J., Zapata, S. i Marsal, A. (2000). Impacto en curtidos de los criterios ecotoxicológicos sobre pesticidas organoclorados. *AQEIC. BOLETÍN TÉCNICO*, **51**, 2. 81-87.
- Fort, D. J. i Stover, E. L. (1995). Impact of toxicities and potential toxic interaction of organic and inorganic flocculant and coagulant aids: impact on whole effluent toxicity testing. *Water environment research*, **67**. 921-925.
- Fry, J. R., Garle, M. J., Hammond, A. H. i Hatfield, A. (1990). Correlation of acute lethal potency with *in vitro* cytotoxicity. *Toxicol. in vitro*, **4**, 2. 175-178.
- Fuqua, W. C., Winans, S. C. i Greenberg, E. P. (1994). Quorum sensing in bacteria: the LuxR-LuxI family of cell density-responsive transcriptional regulators, *Journal of bacteriology*, **176**, 2. 269-275.
- Gähr, F. i Schulz, G. (1995). Un camino difícil blanquear sin cloro. *Tintorería / acabado / estampado*, **1**. 25-27.
- Gargiulo, E. (1995). Toxicity and environmental biology of non-ionic surfactants in sludges and tannery wastewaters. *IG. MOD.* **103**, 6. 575-588.

- Garrote, J. I., Bao, M., Castro, P. i Bao, M. J. (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Water Research*, **29**, 11. 2605-2608.
- Giró, G., López Ribas, D. i Riva, M. C. (1998). Organohalogenados adsorbibles y extraíbles en efluentes del blanqueo de algodón con hipoclorito. *Revista de química textil*, **138**, 7. 62-70.
- Godé, L. X. (2001). Impacto y permanencia de los pesticidas de origen no agrícola en el medio acuático. Caso de la industria de curtición. *Tecnología del agua*, **213**, 6. 52-56.
- Gregori, J. (1994). Control de contaminantes en tenería. *AQEIC. Boletín técnico*, **45**, 1. 19-23.
- Grubinger, V. P., Gutenmann, W. H., Doss, G. J. Rutzke, M. i Lisk, D. J. (1994). Chromium in Swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer. *Chemosphere*, **28**, 4. 717-720.
- Guerra, R. (2001). Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluent. *Chemosphere*, **44**. 1737-1747.
- Gupta, S. (1987). Acute toxicity of some industrial effluents in relation to the fish size of *Cyprinus carpio* (Ham.) and *Channa punctatus* (Bloch). *Acta hydrochim. Hydrobiol.* **15**, 2. 185-192.
- Hachenberg, H. i Schmidt, A. P. (1984). Gas Chromatographic Headspace Analysis. Wiley Heyden Ltd. 4a edició. London: John Wiley & Sons.
- Hao, O. J., Chien-Jen Shin, Cheng-Fang Lin, Fu-Tien Jeng i Zen-Chyuan Chen (1996). Use of microtox tests for screening industrial wastewater toxicity. *Water science and technology*, **34**, 10. 52-58.
- Hashm, M. A., Kulandai, J. i Hassan, R. S. (1992). *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **54**. 207-214.
- Hawley, G. (1993). Diccionario de Química y de Productos químicos (3a ed.). Editorial Omega, SA.
- Hoekstra, E. J. i Leer, E. W. B. de (1994). AOX levels in the river Rhine: fifty percent of natural origin?. *Water science technology*, **29**, 3. 133-136.
- Ince, N. H. i Erdoğan, G. (1998). Toxicity screening, assessment, and reduction in an industrial wastewater treatment plant. *Water Environment Research [H.W. Wilson - AST]*, **70**, 6. 1170-1177.
- Invitox 3b (1992). The FRAME cytotoxicity test (Ken acid blue). En: *Invitox protocol*. Number 3b. ISSN 0960-2194. The ERGATT/FRAME data bank of *in vitro* techniques in toxicology. Nottingham (England).
- Invitox 54 (1992). The FRAME neutral red release assay. En: *Invitox protocol*. Number 54. ISSN 0960-2194. The ERGATT/FRAME data bank of *in vitro* techniques in toxicology. Nottingham (England).
- Jeyachandran, K. P. S. i Chockalingam, S. (1987). Effect of tannery effluent on the respiratory parameters and biochemical constituents in an air breathing fish *Channa punctatus* Bloch. *COMP. PHYSIOL. ECOL*, **12**, 4. 197-200.
- Jochimsen, J. C., Schenk, H., Jekel, M. R. i Hegemann, W. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology*. **36**, 2-3. 209-216.
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M. G. i Sumpter, J. (1998). A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environ. Health Perspect.*, **103**. 582-587.
- Johnstone, R. A. W. i Rose, M. E. (1996). Combined chromatography and mass spectrometry. En: Press Syndicate of the University of Cambridge. *Mass spectrometry for chemists and biochemists*. 2a edició. Cambridge, UK: Cambridge University Press, p. 142-182.
- Kabdasli, I., Tünay, O. i Orhon, D. (1999). Wastewater control and management in a leather tanning district. *Water Science and Technology*, **40**, 1. 261-267.
- Kaiser, K. L. E. i Devillers, J. (1994). *Ecotoxicity of Chemicals to Photobacterium phosphoreum*. Lyon (France): Gordon and Breach Science publishers. Handbooks of ecotoxicological data. ISBN: 2-88124-974-4.

- Kampert, H. (1990). AOX: An international parameter. *International Laboratory*, September.
- Kankaanpää, H. i Masuku C. P. (1992). Adsorbable organic halogen compounds (AOX): determination in sea sediments. *Chemosphere*, **24**, 9. 1331-1345.
- Kankaanpää, Harri i Tisari, J. (1994). Background levels of EOX and AOX in sediments of the gulf of finland. *Chemosphere*, **28**, 1. 99-116.
- Kelly, C. J., Lajoie, C. A., Layton, A. C. i Sayler, G. S., (1999). Bioluminescent reporter bacterium for toxicity monitoring in biological wastewater treatment systems. *Water Environmental Research*. **71**, 31–35.
- Koetz, Paulo R., Faria, Osvaldo L. V., Nunes, i Wolney A. (1995). Tratamento de efluentes homogeneizados de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente. *Rev. Bras. De agrociência*, **1**, 1.
- Klinkow, N., Oleksy-Frenzel, J. i Jekel, M. (1998). Toxicity directed fractionation of organic compounds in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity. *Water Research*, **32**, 9. 2583-2592.
- Krohn, R. K. (1998). Improved process control and product performance. *Journal of the Society of Leather Technologies & Chemists*, **82**, 4. 147-150.
- Kühn, W. (1976). Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohle. Dokt. Dissert. Universität Karlsruhe.
- Lange, M., Gebauer, W., Markl, J. i Nagel, R. (1995). Comparison of Testing Acute Toxicity on Embryo of Zebrafish, *Brachydanio rerio* and RTG2 Cytotoxicity as Possible Alternatives to the Acute Fish Test. *Chemosphere*, **30**, 11. 2087-2102.
- Lajoie, C. A., Lin, S. C., Nguyen, H. i Kelly, C. J. (2002). A toxicity testing protocol using a bioluminescent reporter bacterium from activated sludge. *Journal of Microbiological Methods*, **50**. 273-282.
- Lohmann, H. (1992). Productos engrasantes sintéticos clorados. *Jornada técnica: problemática actual del engrase*. XLI Asamblea nacional de AQEIC. Toledo, 30 d'abril, 1 i 2 de maig de 1992.
- López, D., Riva, M. C., Muñoz, M. J. i Castaño, A. (1998). Acute toxicity of cationic softeners determined *in vitro* on RGT-2 trout cells. *Tenside surf. Det.*, **35**, 4. 276-278.
- López, E. (2001). La recuperació del crom residual dels banys d'adobat de pell. Tesis doctoral, Dpt. d'Enginyeria química. UPC.
- Macchi, G., Pagano, M., Pettine, M. i Santori, M. (1991). A bench study on chromium recovery from tannery sludge. *Water research*, **25**, 8. 1019-1026.
- Macek, K. J. (1985). Effluent evaluations. En: Rand, G.M. i Petrocelli, S. R. (ed.). *Fundamentals of aquatic toxicology methods and applications*. New York: Hemisphere Publishing Corporation.
- Marco, A., Esplugas, S. i Saum, G. (1997). How and why to combine chemical and biological processes for waste-water treatment. *Water science and technology*, **35**, 4. 321-327.
- Marginet, X. (1995). Nuevos agentes engrasantes para efluentes más ecológicos. *Mecanipiel*, Enero, n. 231: pp 69-73.
- Marlasca, M. J., Sanpera, C., Riva, M. C., Sala, R. i Crespo, S. (1998). Hepatic alterations and induction of micronuclei in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to a textile industry effluent. *Histology and Histopathology*, **13**. 703-712.
- Martí, J. F. (1993). Capítol 1: Característiques de les aigües residuals. Paràmetres i origen de la contaminació. En: *Curs de medi ambient*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada, Imprès a Romanyà/Valls, SA. Capellades (Barcelona). P. 9-40.
- Mas, M. T., Riva, M. C. i Verdú, C. (1998). Introducció a la ecologia i ecotoxicologia. En: *Medi ambient i tecnologia. Guia ambiental de la UPC*. Universitat Politècnica de Catalunya, Imprès a Romanyà/Valls, SA. Capellades (Barcelona). P. 29-37.
- McHenry, J. G. (1995). Ecotoxicological testing – Effective use in field monitoring. En: Richardson, M (ed.) *Environmental toxicology assessment*. London: Taylor & Francis. Pag. 55-62.
- Menéndez, C. i Díaz Marrero, M. (1998). Depuración de las aguas residuales de tenerías de pieles. *Tecnología del agua*, **138**, 12. 27-32.

- Metcalfe i Eddy (1996). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. 3a ed. McGraw-Hill. Aravaca, Madrid (España).
- Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (1992). APHA-AWWA-WPCF. 17a ed. Ediciones Díaz de Santos, SA. Madrid (España).
- Microbiotics corporation (1995a). Data reduction formulas. En: *Microbiotics acute toxicity testing formulas data quality applying results*. Carlsbad, California (USA): Entire manual, p. 1-3.
- Microbiotics corporation (1995b). Data quality. En: *Microbiotics acute toxicity testing formulas data quality applying results*. Carlsbad, California (USA): Entire manual, p. 13-34.
- Microbiotics corporation (1995c). Fundamentals. En: *Microbiotics acute toxicity basic test procedures*. Carlsbad, California (USA): Entire manual, p. 1-10.
- Miller, J. C. i Miller, J. N. (1993). *Estadística para química analítica*. Traducció: Izquierdo, R. i Maté, C. 2a ed. Addison-Wesley Iberoamericana, SA. Wilmington, Delaware. EUA. P. 135.
- Mitchell, R. (1972). *Water pollution microbiology*. Mitchell, R. (ed.). 1a edició. Lloc: John Wiley and sons, inc. Wiley-Interscience.
- Moreas, R. A. (1997). Clean technologies, the acquisitions already achieved and the tendencies for the coming years. *IULTCS congress 1997*, 132-137.
- Morera, J. M. i Soler, J. (1993). Capítol 8. Processos de la indústria adobera. En: *Curs de medi ambient*. Escola Universitària d'enginyeria tècnica industrial d'Igualada, Imprès a Romanyà/Valls,s.a. Capellades (Barcelona). pag. 245-270.
- Morin, A. i Findlay, S. (2002). Correlation. En: *Introduction to Applied Bioestadistics*. Department of biology, University of Ottawa (US). pp. 67-72.
- Müller, B. M. (1992). Adsorbable organic halogens in textile effluents. *Rev. Prog. Coloration*. **22**. 14-21.
- Muñoz, M. J., Castaño, A., Blázquez, T., Vega, t., Carbonell, M., Ortiz, G., Carballo, M. i Tarazona, J.V. (1994). Toxicity identification evaluations for the investigation of fish kill: a case study. *Chemosphere*, **29**, 1. 55-61.
- Norussis, M. J. (1999). SPSS/PC for the IBM/P, XT/AT, Version: 10.0.6, SPSS Inc., Headquarters, 233 S. Wacker Drive, 11th floor. Chicago, Illinois 60606.
- Öberg, G. i Grøn, C. (1998). Sources of organic halogens in spruce forest soil. *Environmental science and technology*, **32**, 1. 1573-1579.
- O'Dwyer, T. F. i Hodnett, B. K. (1995). Recovery of chromium from tannery effluents using a redox-adsorption approach. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **62**, 1, 30-37.
- Parrish, P. R. (1995). Appendix A. Acute toxicity tests. En: Rand, G.M. pH D. (ed.) *Fundamentals of aquatic toxicology*. 2a edició. Washington, D.C.: Taylor & Francis, pp. 947-972.
- Planas, C., Guadayol, J. M., Droguet, M., Escalas, A., Rivera, J. i Caixach, J. (2002). Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS. *Water research*, **36**, 4. 982-988.
- Portavella, M. (1995). Tratamiento de aguas residuales en la industria del curtido En: *Curso de aguas residuales industriales*. Instituto de Tecnología y Modelización Ambiental. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Terrassa, 20 al 24 de març de 1995.
- Pourmoghaddas, H. i Stevens, A. (1995). Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chloritiation. *Water research*, **29**, 9. 2059-2062.
- Prelini, C. i Costero, G. (1992). Tensioactivos de alta velocidad de biodegradación: propuesta Auschem. *Revista de Química Textil*, 109. 32-43.
- Puig, R., Canela, J. M., Hidalgo, R. i Navarro, D. (2001). Evaluación ambiental de un proceso de curtición de pieles (cromo y vegetal). *Lederpiel*, març - abril. 67-70.

- Puigdollers, L. (1998). Estudi de les interferències en la valoració dels AOX en efluentes industrials i aigües marines. Professor ponent: Riva M.C. Treball fi de carrera. Especialitat: Química i medi ambient. [Laboratori de Toxicologia Ambiental (Universitat Politècnica de Catalunya)]. Treball no publicat.
- Püntener, A. i Gschwind, N. (1995). Composting of wet white leather waste. *Journal of the American Leather Chemists Association*, **90**, 220-224.
- Rand, G. M. pH D. (ed.). (1995). Glossary. En: *Fundamentals of aquatic toxicology*. 2^o edició. Washington, D.C.: Taylor & Francis, p. 939-946.
- Rand, G. M., Wells, P. G. i McCarty, L. S. (1995). Introduction to aquatic toxicology. En: Rand, G.M. pH D. (ed.) *Fundamentals of aquatic toxicology*. 2a edició. Washington, DC: Taylor & Francis, p. 3-66.
- Reemtsma, T. (2001). Prospects of toxicity-directed wastewater analysis. *Analytica chimica acta*, **426**, 2. 279-287.
- Reemtsma, T. i Jekel, M. (1994). Analysis of sulphonated polyphenols, synthetic tanning agents in heavily polluted tannery wastewater. *Journal of Chromatogr. A*, **660**, 1-2. 199-204.
- Reemtsma, T. i Jekel, M. (1997). Dissolved Organics in Tannery Wastewaters and Their Alteration by a Combined. *Water research*, **31**, 5. 1035-1046.
- Reemtsma, T., Jochimsen, J. i Jekel, M. (1993). Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial wastewater, *Vom Wasser*, **81**, 353-363.
- Reemtsma, T., Putschew, A. i Jekel, M. (1999). Industrial wastewater analysis: a toxicity-directed approach. *Waste Management*. **19**, 2. 181-188.
- Ren, S. i Frymier, P. D. (2002). Estimating the toxicities of organic chemicals to bioluminescent bacteria and activated sludge. *Water research*, **36**, 17. 4406-4414.
- Ren, S. i Frymier, P. D. (2003a). Comparative Study of Two Bioassays for Applications in Influent Wastewater Toxicity Monitoring. *Journal of environmental engineering*, **129**, 3. 216-221.
- Ren, S. i Frymier, P. D. (2003b). Toxicity estimation of phenolic compounds by bioluminescent bacterium. *Journal of environmental engineering*, **129**, 4. 328-335.
- Ribó, J. (1996). El ensayo de bacterias luminiscentes en la evaluación de la contaminación química del medio acuático. *AQEIC BOLETÍN TÉCNICO (Boletín de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero)*. 2.75-89.
- Ribó, J. (1997). Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. *Environmental toxicology water quality*, **12**, 4. 283-294.
- Ribó, J. (1999). Ensayos toxicidad ambiental. *AQEIC BOLETÍN TÉCNICO (Boletín de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero)*. 1. 33-46.
- Ribó, J., Canela, M. i Griful, E. (2000). Ejercicios de comparación interlaboratorio del ensayo de toxicidad con bacterias luminiscentes: un requisito necesario para la acreditación del laboratorio. *AQEIC BOLETÍN TÉCNICO (Boletín de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero)*. 2. 93-101.
- Richard, F. C. i Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium. *Water research*, **25**, 7. 807-816.
- Riva, M. C., Cegarra, J. i Crespi, M. (1993). Effluent ecotoxicology in the wool-scouring process. *Science of the total environment*, supplement 1993, part 2. 1143-1150.
- Riva, M. C. i González, H. (2003). Estudio preliminar sobre la determinación de compuestos orgánicos y semivolátiles en efluentes de tenería mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. *Afinidad*, **60**, 507. 458-463.
- Riva, M. C. i López Ribas, D. (1993). Utilización de las pruebas de citotoxicidad *in vitro* en la valoración de los efectos de los contaminantes ambientales. *Boletín INTEXTER*, n. 104. 59-62.
- Riva, M. C. i López Ribas, D. (1996). AOX y medio ambiente. *Boletín INTEXTER*, n. 119. 59-67.
- Riva, M. C. i López, D. (2001). Impacto ambiental de los efluentes del proceso de blanqueo de algodón: parámetros químicos y biológicos. *Boletín INTEXTER*, 119. 51-57.
- Riva, M. C., Marlasca, M. J. i Crespo, S. (1993). Evaluación de la toxicidad de efluentes de lavado y del tratamiento inencongible de la lana en peces: Dosis letales y observaciones hemáticas. *Boletín INTEXTER*, n. 104. 53-58.

- Riva, M. C., Marlasca, M. J., Vallès, B., Sala, R. i Crespo, S. (2001). Efectos agudos y subcrónicos de los efluentes del procesado de la lana. *Actas del 2001 International Textile Congress*, **1**. 361-371.
- Riva, M. C. i Vallès, B. (1990). Efectos tóxicos de compuestos orgánicos halogenados en *Chlorella vulgaris* i *Scenedesmus subspicatus*. En: Ladin, A. i Cerviño, A. (ed) *Actas III Congreso Nacional de Acuicultura. Conselleria de pesca, marisqueo e acuicultura*. Santiago de Compostela (España): Xunta de Galicia i Centro Experimental de Vilaxoán (Pontevedra). p. 633-637.
- Roets, S. (1984). The development of a simplified flotation system for the treatment of tannery wastes. *JALCA*, **79**, 297-311.
- Rodríguez Vidal, F. J., Arranz, J., Bustillo, J. M. i Marcos, L. A. (1996). Evaluación del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050. *Química e industria*, **43**, 3. 22-30.
- Ros, M. i Gantar, A. (1998). Possibilities of Reduction of Recipient Loading of Tannery Wastewater in Slovenia. *Water science and technology*, **37**, 8. 145-152.
- Rossini, M., Garcia Garrido, J. i Galluzzo, M. (1999). Optimisation of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, **33**, 8. 1817-1826.
- Ruíz, S., Griful, E., López, D. i Riva, M. C. (1996). Valoración del método de determinación de AOX (estudio preliminar). *Boletín INTEXTER (UPC)*, n. 110. 59-65.
- Sanches, P. S., Sato, M., Clarice, M. R. i Paschoal, M. N. (1988). Toxicity assessment of industrial effluents from S. Paulo State using Short term microbial analysis. *Toxicity assessment int. J.*, **3**. 55-58.
- Schullerer, S. i Frimmel, F. H. (1993). Characterization of organic sulphur compounds in surface water by ion-pair adsorption under different conditions. *Anal. Chim. Acta*, **283**, 1. 251-257.
- Segura, R. (1992). Comportamiento ecológico de los engrasantes. *Jornada técnica: problemática actual del engrase*. XLI Asamblea nacional de AQEIC. Toledo, 30 d'abril, 1 i 2 de maig de 1992.
- Sekaran, G., Chitra, K. i Mariappan, M. (1995). Removal of sulphide in tannery effluent by wet oxidation. *Journal of the Society of Leather Technologies & Chemists*, **79**, 4. 123-126.
- Settle, F. (ed.). (1997). Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. 1a edició. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Shabbir Hussaini Gheewala, Mukand Singh Babel, Ashim Das Gupta i Sandhya Babel (2003). Rapid assessment techniques for chemicals in raw water sources. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, **52**, 7. 521-528.
- Shane, B. S. (1994). Introduction to ecotoxicology. In: *Basic environmental toxicology*. Edited by Cockerham, Lorrin G. and Shane, Barbara S. CRC Press.
- Shimadzu TOC-5050. Instruction manual total organic carbon analyser model TOC-5050. Shimadzu Corporation. Industrial and environmental instruments division.
- Siepak, J. (1999). Total organic carbon (TOC) as a sum parameter of water pollution in selected Polish rivers (Vistula, Odra, and Warta). *Acta Hydrochim Hydrobiol*, **27**, 5. 282-285.
- Sinha, S., Saxena, R. i Singh, S. (2002). Comparative studies on accumulation of Cr from metal solution and tannery effluent under repeated metal exposure by aquatic plants: its toxic effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, **80**. 17-31.
- Smith, W. L. (1994). Human and environmental safety of hypochlorite. Third World Conference and Exhibition on Detergent, Global Perspectives. (Ed. by Cahn, A.) 183-192, IL.
- Song, Z., Williams, C. J. i Edyvean, R. G. J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater. *Water Research*, **34**, 7. 2171-2176.
- Sponza, D. T. (2002). Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents). *Environmental Monitoring and Assessment*, **73**. 41-66.
- Sponza, D. T. (2003). Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **54**. 74-86.

- Sprague, J. B. i Ramsay, B. A. (1965). Lethal levels of mixed copper-zinc solutions for juvenile salmon. *Journal of fisheries research board (Canada)*, **13**, 425-432.
- Srithar, K. i Mani, A. (2003). Comparison between simulated and experimental performance of an open solar flat plate collector for treating tannery effluent. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **30**, 4, 505-514.
- Stenco (2003). Aguas residuales. En: Stenco (ed) *Water treatment. Tratamientos de aguas. Tractaments d'aigües*. 2a edició. Barcelona: TINGS, p. 343-444.
- Stuhlfauth, T. (1995). Ecological monitoring of industrial effluents. En: Richardson, M (ed.) *Environmental toxicology assessment*. London: Taylor & Francis, p. 187-198.
- Sullivan, J. i Douek, M. (1996). Method and sample-related problems in the determination of AOX in effluents. *Tappi journal*, **79**, 8, 145-154.
- Sundar, V. J., Raghava Rao, J. i Muralidharan, C. (2002). Cleaner chrome tanning - emerging options. *Journal of Cleaner Production*, **10**, 1, 69-74.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. i Zilio Grandi, F. (1995). Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research*, **29**, 2, 517-524.
- Szpyrkowicz, L., Rigoni-Stern, S., Grandi i F. Zilio (1991). Pilot plant studies on tannery waste water treatment with the objective to reduce sludge production. *Water Science and Technology*, **23**,10-12, 1863-1871.
- Tadessea, I., Greenb, F. B. i Puhakkaa J. A. (2004). Seasonal and diurnal variations of temperature, pH and dissolved oxygen in advanced integrated wastewater pond systems treating tannery effluent. *Water research*, **38**, 645-654.
- Talinli, I. (1994). Pretreatment of tannery wastewaters. *Water science and technology*, **29**, 9, 175-178.
- Tarazona, J. V., Castaño, A. i Gallego, B. (1990). Detection of organic toxic pollutants in water and wastewater by liquid chromatography and *in vitro* cytotoxicity test. *Analytica Chimica Acta*, **234**, 193-197.
- Tarazona, J. V., Cebrian, M. i Castaño, A. (1993). Development of *in vitro* cytotoxicity test using fish cell lines. En: A. Soares i P. Calow (ed.), *Progress in standardization of aquatic toxicity test*. Lewis publishers, Boca Raton, FL. pp. 119-128.
- Tarkpea, M., Andrén, C., Eklund, B., Gravenfors, E. i Kukulska, Z. (1998). A biological and chemical characterization strategy for small and medium-sized industries connected to municipal sewage treatment plants. *Environmental toxicology and chemistry*, **17**, 2, 234-250.
- Thangapandian, V., Sophia, M. i Swaminathan, K. (1995). Cytological effect of tannery effluents on root meristems of *Allium cepa* Linn test system. *Journal of Environmental Biology*, **16**, 1, 67-70.
- Thanikaivelan, P., Raghava Rao, J., Nair, B. U. i Ramasami, T. (2003). Approach towards zero discharge tanning: role of concentration on the development of eco-friendly liming–reliming processes. *Journal of Cleaner Production*, **11**, 1, 79-90.
- Tisler, T. i Zagorc-Koncan, J. (1999). A simple flow-through system for toxicity testing with daphnids. *Water, Air, & Soil Pollution*, **111**, 1-4, 327-336.
- Tonkes, M., de Graaf P.J. F. i Graansma, J. (1999). Assessment of complex industrial effluents in the Netherlands using a whole effluent toxicity (or wet) approach. *Water Science and Technology*, **39**, 10-11, 55-61.
- Torrades, F., Peral, J., Pérez, M. Domènec, X., Garcia Hortal, J. A., i Riva, M. C. (2001) Removal of organic contaminants in bleached kraft effluents using heterogeneous photocatalysis and ozone. *Tappi journal peer reviewed paper*, **84**, 6, 1-10.
- Torrades, F., Riva, M. C., Torres, S., Garcia Hortal, J. A., Domènec, X., Peral, J., i Pérez, M. (1996a). Eliminación de la componente constante del error y de la interferencia interactiva de la matriz en la determinación de AOX en efluentes de blanqueo de pastas papeleras. *Química analítica*, **15**, 95-98.
- Torrades, F., Riva, M. C., Torres, S., Garcia Hortal, J. A., Domènec, X., Peral, J. i Pérez, M. (1996b). Detection and elimination of the constant error component and the interactive matrix interference in the determination of adsorbable organic halogen (AOX) in bleached kraft pulp mill effluent. *Analytica chimica acta*, **333**, 139-146.
- Trommer, B., Melidonie, U. i Stantcheva, A.V. (1999). The purification of effluents from the wet-dressing process by a combined biological and physico-chemical technique. *XXV congreso de la IULTCS*, Chennai (India). 268-274.
- Tünay, O., Kabdasli, I., Orhon, D. i Ates, E. (1995). Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey. *Water science and Technology*, **32**, 12, 1-9.

- Tünay, O., Orhon, D. i Kabdasli I. (1994). Pretreatment requirements for leather tanning industry wastewaters. *Water Science and technology*, **29**, 9. 121-128.
- Van Groenestijn, J.W. (1999). Sulfur recovery from tannery wastewater. *Leather*, **7**, 19-21.
- Vega, M. M., Fernández, C., Blázquez, T., Tarazona, J. V. i Castaño, A. (1996). Biological and chemical tools in the toxicological risk assessment of Jarama river. Madrid. Spain. *Environmental pollution*, **93**, 2. 135-139.
- Verhagen, F. J. M., Swarts, H. J. i Kuyper, T. W. (1996). The ubiquity of natural adsorbable organic halogen production among basidiomycetes. *Applied microbiology and biotechnology*, **45**, 5. 710-718.
- Vila, M. (1992). Problemas y posibilidades de adecuación de los procesos de curtición al cromo a las exigencias del medio ambiente. *Symposium internacional de curtición al cromo*. 1r. Igualada: Escola Superior d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada (UPC).
- Vitolo, S., Berti, P. i Ansiaati, A. (2000). Recuperación de las proteínas hidrosolubles y los cloruros de los baños agotados de los procesos de ribera. *International Tannery (Technologie concearie)*, **129**. 26-34.
- Wang, T., Waite, T. D., Kurucz, C. i Cooper, W. J. (1994). Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation. *Water research*, **28**, 1. 237-241.
- Wever, R., Tromp, M. G. M. i Krenn, B. E. (1991). Brominating activity of the seaweed *Ascophyllum nodosum*: Impact on the biosphere. *Environmental science and technology*, **25**, 3. 446-449.
- Wiegant, W. M., Kalker, T. J. J., Sontakke, V. N. i Zwaag, R. R. (1999). Full scale experience with tannery water management: An integrated approach. *Water Science and Technology*, **39**, 5. 169-176.
- Wulff, F., Rahm, L., Jonsson, P., Brydsten, L., Ahi, T. i Granmo, Å. (1993). A mass-balance model of chlorinated organic matter for the Baltic sea. A challenge for ecotoxicology. *Ambio*, **22**, 1. 27-31.
- Yatribi, A. i Nejmeddine, A. (2000). Ecotoxicity impact of chemical treatment of tannery wastewater: technical-economic analysis. *Rev. Sci. Eau*, **13**, 2. 107-118.
- Ylla, A. i May, J. M. (2000). Eliminación de sulfuros en las aguas residuales de la industria de curtidos. *Tecnología del agua*, **204**, 9. 74-82.

10.2. NORMES

- AFNOR T-90-101 (1971). Demande chimique en oxygène (DQO). Association Française de Normalisation (AFNOR).
- AFNOR T 90-105 (1972). Détermination des matières en suspension (MES). Association Française de Normalisation (AFNOR).
- AFNOR T-90-320 (1991). Détermination de l'inhibition de la luminescence de *Photobacterium phosphoreum*. Association Française de Normalisation (AFNOR).
- ASTM International (American Society for Test and Materials) D 2807. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959.
- CCPA H.6P (1991). Determination of Adsorbable Organic Halogens (AOX) in Waters and Wastewaters.
- DIN 38409 (1985). "Métodos alemanes normalizados para el análisis de agua, agua residual i lodos: H-14 determinaciones de halógenos de compuestos orgánicos adsorbibles (AOX)". Deutsche Industrie Norm (DIN) Method 38 409, Part 14, Institut Für Normung, Beuth Verlag, Berlin, Alemania.

- DIN 53309 (10.68). "Determination of chromium content". Deutsche Industrie Norm (DIN) Method 53 309 (10.68), Institut Für Normung, Beuth Verlag, Berlin, Alemania.
- ISO 9562 (1989). "Determinación de halógenos de compuestos orgánicos adsorbibles (AOX)". International organization for standardization/Draft International Standardization (ISO/DIS), Ginebra, Suïssa.
- IUC-8 (International Union Chemical Test). "Determination of chromium content". Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero (IULTCS).
- Método Normalizado 4500-S²⁻ E (1992). Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA-AWWA-WPCF. 17ed. Ediciones Díaz de Santos, s.a. Madrid (España).
- Método Normalizado 5130 B (1995). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA-AWWA-WPCF. Ediciones Díaz de Santos, SA. Madrid (España).
- Método Normalizado 5220 C (1995). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA-AWWA-WPCF. Ediciones Díaz de Santos, SA. Madrid (España).
- Método Normalizado 5320 B (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA-AWWA-WPCF. 17a ed. Ediciones Díaz de Santos, SA. Madrid (España).
- OECD 201. Guidelines for testing chemicals. Method 201 (Adopted: 1984). *Algal Growth inhibition test*. OECD (Organization of Economic Cooperation and Development), Paris.
- OECD 203. Guidelines for testing chemicals. Method 203 (adopted: 1992). *Fish, Acute Toxicity test*. OECD (Organization of Economic Cooperation and Development), Paris.
- SCAN-W 9:89 (1989). "Organically bound chlorine by the AOX method", Secretariat, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Box 5604, S-11486, Stockholm, Sweden.
- UNE-EN 872 (1996). Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN 1485 (1997). Calidad del agua. Determinación de los halógenos de los compuestos orgánicos adsorbibles (AOX). Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN ISO 11348 (1998). Calidad del agua. Determinación del efecto inhibidor de muestras de agua sobre la luminiscencia de *vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes). Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- U.S. EPA method 625 (1984). United States Environmental Protection Agency. Base/neutrals and acids. EPA Method 625, Washington DC.

10.3 LEGISLACIÓ

Directiva 96/61/EC. Directiva 96/61/CE del consell, de 24 de setembre de 1996, relativa a la prevenció y al control integrats de la contaminació. Diari Oficial L 257 de 10 d'octubre de 1996.

Llei 3/98. Llei d'Intervenció Integral de l'Administració Ambiental, de 27 de febrer de 1998. DOGC 2598 de 13/3/1998 i el reglament general de desplegament Decret 143/2003, de 10/6/2003

11. **GLOSSARI**

Acabament. Conjunt de tractaments complementaris a què se sotmet una pell ja adobada per donar-hi les propietats desitjades segons la seva utilització.

Sin. compl. acabat

es. *acabado*

Acabat. Vegeu acabament.

Adob. (1) Conjunt de processos de l'acte d'adobar les pells.

Sin. adobatge.

Sin. compl. adobament o blanqueig

es. *curtición; curtido; curtimiento*

Adob. (2) Ingredient que serveix per adobar.

Sin compl. adobant

es. *adobo; curtiembre*

Adob al crom. Adob en el qual les pells són tractades en un bany o dos banys amb sals de crom.

es. *curtido al cromo*

Adob en blau. Conservació d'una pell que es realitza mitjançant un adob al crom. Encara en estat humit, el crom hi dóna una coloració blava.

es. *curtido al cromo*

Adobador -a. Vegeu adober –a.

Adobament. Vegeu adob.

Adobar. Acte de sotmetre les pells a un conjunt d'operacions i reaccions per conservar-les i donar-los unes qualitats específiques segons l'aplicació a què es destinin en la manufactura.

Sin. compl. blanquejar

es. *curtir*

Adobatge. Sin. adob.

Adober -a. Persona que adoba pells.

Sin. compl. adobador

Adoberia. Establiment destinat a adobar pells.

es. *adobería; curtiduría; tenería*

Aigua residual. Aigua que es llença.

es. *agua residual*

Albúmina. Substància del grup de les proteïnes simples solubles en aigua i en solucions salines que alliberen les pells quan es renten i/o que s'utilitza en l'acabament de les pells.

es. *albúmina*

Anilina. Líquid bàsic que s'obté per la destil·lació de l'anyil, el carbó, etc., o per reducció del nitrobenzè, usat en la preparació de matèries colorants.

es. *anilina*

Ant. Animal de la família dels cèrvids de la qual procedeix la pell anomenada ant. Pell de cèrvid.

es. *ante*

Assecador. Lloc on s'assequen les pells.

es. *secadero*

Assecar. Conservar les pells eliminant-ne aproximadament un 85 % de l'aigua que contenen. O treure la humitat de la pell fins a establitzar l'equilibri entre la humitat de la pell i la humitat atmosfèrica.

es. *secar*

Assecatge. Acció d'assecar.

es. *secado*

Bany. Quantitat de líquid que hi ha en el licor d'adob de les pells.

es. *baño*

Bany residual. Bany esgotat que es llença.

es. *baño residual*

Batanar. Sotmetre una pell a l'acció d'un bombo utilitzant serradures, salmorra, etc.

es. *abatanar; batanar*

Blanqueig. Vegeu adob.

Blanquejar. Vegeu adobar.

Baumé, grau. Unitat per expressar la densitat d'una dissolució (°Bé, graus Baumé). 10°Bé és la densitat d'una solució de clorur sòdic al 10% a una temperatura determinada. L'aigua pura té 0°Bé.

es. *Baumé*

Bombo. Cilindre buit i gros a l'interior del qual hi pot haver pivots, barres transversals, etc., on s'introdueixen les pells per sotmetre-les a operacions de ribera, d'adob, de tintura, etc.

es. *batán; bombo; bota*

Bombo de batanar. Bombo rotatiu amb la perifèria feta de reixa i que serveix per estovar les pells i treure'ls la pols.

es. *bombo de batanar de reja*

Carnassa. Subproducte de pells no adobades i descarnades que s'utilitza en la manufactura de gelatines i coles.

es. *carnaza*

Carnassa de tripa. Carnassa procedent del descarnatge dels cuirs de tripa.

es. *carnaza en tripa*

Carnassa en verd. Carnassa procedent del descarnatge de les pells en brut.

es. *carnaza en verde*

Coagulant. Substància emprada per coagular.

es. *coagulante*

Coagular. Fer que, per una reacció química, una substància deixi d'estar dissolta.

es. *coagular*

Col·lagen. Substància proteica fibril·lar de la pell que es transforma en cuir després de l'adob.

es. *colágeno*

Colorant. Substància emprada per tenyir la pell.

es. *colorante*

Compostos orgànics volàtils (COV o VOC). Terme que agrupa a tots els compostos orgànics que són gasos a temperatura ambient.

es. *compuestos orgánicos volátiles*

Compostos orgànics halogenats adsorbibles (AOX). Quantitat d'halògens (excepte el fluor), expressada en mil·ligrams de clor per litre, continguda en tots els compostos halogenats presents en una mostra d'aigua, adsorbibles en carbó activat.

es. *compuestos orgánicos halogenados adsorbibles*

Conservació al crom. Vegeu adob en blau.

Corró. Peça cilíndrica de fusta, de metall, de vidre o d'una altra matèria dura, component de moltes màquines d'adoberia (d'escórrer, de rebaixar, de descarnar, de desllanar, etc.).

es. *cilindro; rodillo*

Cubeta. Dipòsit semicilíndric de fusta, obra, plàstic o fibra de vidre, amb unes pales en forma d'aspa que giravolten accionades per un motor.

Sin. compl. molineta

es. *molineta*

Cuir. Pell d'un animal gros, adobada o en procés d'adob.

Sin. compl. couro

es. *cuiro*

Cuir de tripa. Cuir ja pelat.

es. *cuero en tripa*

Cuiro. Vegeu cuir.

Decantació. Separació per gravetat de dues o més substàncies immiscibles entre si, de diferents densitats i en què almenys una de les quals és líquida.

es. *decantación*

Depilació. Acció de treure el pèl d'una pell.

es. *depilado; pelado*

Depilar. Eliminar el pèl d'una pell.

es. *depilar*

Descarnatge. Acció de treure els residus de carn i teixit subcutani de les pells.

es. *descarnar*

Desencalçament. Acció d'eliminar la calç o el sulfur sòdic d'una pell per mitjà de substàncies àcides.

es. *desencalar*

Desgreixar. Treure el greix d'una pell per evitar una absorció irregular de l'adob i un acabat poc homogeni.

es. *desengrasar*

Desgreixatge. Procés de desgreixar.

es. *desengrase*

Desllanatge. Operació d'extreure, sense destruir-la, la llana d'una pell. En pells ovines es fa un desllanatge químic pintant les pells amb una solució de calç i sulfur sòdic.

es. *deslanar*

Dissolució. Sin. solució.

Ecotoxicologia. L'ecotoxicologia és una branca de la toxicologia que estudia la procedència, la naturalesa (biològica o química), les propietats biològiques, físiques i químiques, les vies de penetració en el medi i les rutes tròfiques i analitza qualsevol substància present en el medi ambient. Representa l'estudi del destí i l'efecte d'un compost tòxic en un ecosistema (Shane 1994, Mas, Riva i Verdú, 1998).

es. *ecotoxicología*

Efluent. Matèria i/o energia residual (sòlid, líquid, gas o mescla o combinació de tots els estats), tal qual o tractada, que pot portar contaminants i que es troba en qualsevol punt del procés productiu abans de la seva descàrrega o emissió.

es. *efluente*

Encalcinament. Acció d'encalçar.

es. *encalado*

Encalçar. Submergir una pell en una solució de calç o sulfur sòdic perquè s'afluixin les arrels del pèl.

es. *apelambrar, encalar, pelambrar*

Emmascarant. Compost d'àcids o sals que formen complexos amb el crom i que l'ajuden a penetrar dins de la pell i permeten una distribució més uniforme del crom a través del gruix de la pell.

es. *enmascarante*

Entrefi –na. Tipus de corder. Pell ovina, amb casc, de la millor qualitat i llana de qualitat acceptable.

es. *entrefino –a*

Erlenmeyer. Flascó de vidre cònic utilitzat per fer anàlisis.

es. *Erlenmeyer*

Escórrer. Sotmetre una pell a l'acció d'una màquina per treure-hi l'aigua.

es. *escurrir*

Escorriment. Procés d'escórrer.

es. *escurrido*

Esmerilar. Polir la superfície d'una pell amb tela o paper esmeril.

es. *esmerilar*

Floculació. Operació de precipitació de la matèria col·loidal en suspensió, per l'addició de certs compostos químics de tipus polimèrics amb càrregues.

es. *floculación*

Flor. Capa superior del derma d'un animal, que apareix quan la pell s'ha depilat i se n'ha eliminat l'epidermis.

es. *flor*

Greixar. Untar una pell amb greix després de l'adob.

es. *engrasar*

Greixatge. Acció de greixar.

es. *engrase*

Halogen. Element químic del grup VIIA format per fluor, clor, brom i iode.

es. *halogeno*

Halogenat. Compost químic que porta un halogen.

es. *halogenado*

Napa. Pell generalment ovina acabada per la flor, de tacte suau, utilitzada normalment en confecció.

es. *napa*

Neutralitzar. Elevar el pH d'una pell d'adob mineral amb una solució d'una sal alcalina, com ara bicarbonat sòdic.

es. *neutralizar*

Neutralització. Procés de neutralitzar una pell.

es. *neutralización*

Nubuc. Pell ovina o bobina apelfada pel costat de flor.

Es. *nubuc*

Pelar. Sin. depilar

Pell. Coberta flexible més o menys prima i forta del cos dels animals, constituïda per l'epidermis i el derma.

es. *piel*

Pell en brut. Pell sense elaborar.

es. *pellejo, piel en bruto*

Pell en tripa. Pell després de l'encalçament.

es. *piel en tripa*

Pell ovina. Pell d'un animal mamífer de la família dels bòvids, de pelatge llanós, utilitzada en pelleteria, confecció, guanteria, marroquineria i sabateria.

es. *piel ovina*

Pigmentadora. Equipament amb què s'aplica un acabat líquid a la pell per polvorització.

es. *instalación de pulverización, pigmentadora*

Píquel. Tractament d'una pell amb àcids.

es. *píquel*

Piquelar. Acidificar una pell per preparar-la per a l'adob.

es. *piquelar*

Preadobar. Fer una preparació preliminar lleugera d'adob en la superfície de la pell, d'un color adequat, amb licors adobants fluïxos.

es. *precurtir*

Readobant. Material adobant que s'aplica a la pell adobada amb un material semblant o de diferent tipus, en què qualsevol dels dos completa l'adobament o modifica les propietats de la pell.

es. *recurtiente*

Readobar. Sotmetre una pell ja adobada a un nou tractament d'adob per modificar-ne les propietats.

es. *recurtir*

Readobatge. Acció de readobar.

es. *recurtición, recurtido*

Rebaixar. Igualar la pell a un gruix determinat.

es. *rebajar*

Rebaixadures. Trossos de pell que s'obtenen com a rebuig en sotmetre les pells o els cuirs al rebaixatge, que s'utilitzen com a matèria primera en l'elaboració de planxes de fibra de cuir.

es. *rebajaduras, virutas de rebajado*

Remull. Acció de remullar.

es. *remojo*

Remullar. Tractar una pell amb aigua per humectar-la.

es. *remojar*

Rendent. Matèria natural o semisintètica que per acció enzimàtica o microbiològica modifica els components proteïnics de la pell i n'elimina la calç o sulfur.

es. *rindente*

Rendiment. Tractament de les pells amb un rendent, per netejar-les de les restes d'epidermis, de pèls o de greix.

Sin. compl. rendit

es. *rendido*

Rendit. Vegeu rendiment.

Ribera. 1. Secció d'una adoberia on les pells són preparades per adobar.

Sin. compl. marina

2. Conjunt de processos químics, fisicoquímics i enzimàtics i d'operacions mecàniques que tenen per objecte eliminar de la pell tots els components que no siguin adequats per a la fabricació del cuir i preparar l'estructura fibrosa del col·lagen per a l'adob.

es. *ribera*

Sal comuna. Clorur sòdic.

es. *sal común*

Sal de crom. Sulfat bàsic de crom que s'utilitza en l'adob al crom.

Sin compl. sulfat bàsic de crom

es. *sal de cromo*

Salar. Posar una quantitat de sal a una pell o un cuir, perquè es conservi.

es. *salar*

Solució. Mescla homogènia (una sola fase) de dues o més substàncies. Una solució està composta pel dissolvent i pel solut o els soluts. El dissolvent està compost per una o més substàncies que tenen el poder de dissoldre les altres (solut).

es. *solución*

Sulfur de sodi. Na_2S ; reactiu depilatori usat en el procés d'encalçament.

es. *sulfuro de sodio*

Tintura. Conjunt d'operacions necessàries per donar al cuir o a la pell adobada una coloració determinada, ja sigui només superficial, en tot el seu gruix o en una part.

es. *tintura*

Wet-blue. Vegeu adob en blau.

12. ANNEXOS

12.1. ANNEXOS DE MATERIAL I MÈTODES

Annex 1. Demanda química d'oxigen (Crespi i Huertas, 1984)

Reactius:

Solució dicromat potàssic 0,25 N: 12,2564 g de $K_2Cr_4O_7$ en 1.000 ml d'aigua destil·lada.

Solució A: dissoldre 6,6 g de sulfat de plata (Ag_2SO_4) en 1.000 ml d'àcid sulfúric (H_2SO_4) concentrat.

Solució B: s'ha obtingut dissolent 16 g de sulfat de mercuri ($HgSO_4$) i 140 ml de la solució A en 400 ml de solució 0,25 N de $K_2Cr_4O_7$.

Sal de Mohr: dissoldre 40 g de sulfat ferrós amònic ($Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$) i 20 ml de H_2SO_4 en 1.000 ml d'aigua destil·lada.

Solució indicadora de ferroïna.

El procediment es basa a oxidar 3 ml de mostra en un tub amb tap al qual s'haurien afegit 2 ml de solució B més 4 ml de solució A. A més a més dels tubs amb les mostres, es preparen 2 tubs testimoni en que se substitueixen els mil·lilitres de mostra per aigua destil·lada. Un cop tapats i agitats els tubs es col·loquen en un digestor a 148 °C durant 2 hores. Passat aquest temps es treuen i es deixen refredar per poder passar a fer-ne la valoració. Primer s'aboca el contingut del tub en un erlenmeyer de 50 ml i es renten els tubs dues vegades amb aigua destil·lada, després aquesta aigua del rentat s'afegeix al contingut de l'erlenmeyer. A continuació afegim una gota de ferroïna que fa d'indicador en la valoració del dicromat no consumit en la digestió. El crom (VI) residual dels tubs es valora amb sal de Mohr. La sal de Morh es normalitza cada vegada que es fa l'anàlisi. I finalment mitjançant uns càlculs numèrics (14) es coneix el valor de la DQO.

$$DQO (mgO_2/l) = 8.000 (T - M) N 1/v \quad (14)$$

On:

T = valoració del testimoni

M = valoració de la mostra

N = normalitat exacta de la sal de Morh

v = volum de mostra

Annex 2. Procediment per a la determinació de clorurs (4500-Cl B. Métodos normalizados, 1992)

Reactius:

Solució indicadora de cromat potàssic (K_2CrO_4): es dissolen 50 g de K_2CrO_4 en 1.000 ml d'aigua destil·lada.

Solució de nitrat de plata ($AgNO_3$) 0,1 N: es pesen 8,5787 g de $AgNO_3$ al 99 % i es dilueixen en 500 ml d'aigua destil·lada sense clorurs.

Solució estàndard de clorur sòdic ($NaCl$): es dissolen 824,1 mg de $NaCl$ prèviament assecat a 140 °C en 1.000 ml d'aigua destil·lada sense clorurs (Cl^-), per obtenir una concentració de 500 mg/l de Cl^- .

El mètode de determinació de clorurs consisteix a introduir en un erlenmeyer 100ml d'aigua per analitzar, prèviament neutralitzada a un pH entre 7 i 10. A aquesta aigua s'hi afegeixen 2 ml de solució indicadora de cromat potàssic. Finalment es valora amb nitrat de plata 0,1 N fins a l'aparició d'un precipitat vermell marronós, moment en què la valoració es dona per acabada. Per reduir el consum de reactius s'han dividit les quantitats per un factor de 10.

Els grams per litre de clorurs es calculen a partir del producte dels mil·lilitres consumits de nitrat de plata multiplicats per la constant 0,3545, per la normalitat del nitrat de plata, pel factor de correcció del nitrat (f) determinat prèviament, i tot dividit pels mil·lilitres de mostra.

Annex 3. Determinació de les matèries en suspensió (AFNOR T 90-105, 1972)

S'utilitzen prefiltres de 47 mm de diàmetre, compostos de microfibrilles de vidre borosilicatat amb un lligant a base de resines acríliques. Aquest prefiltres es col·loquen en un portafiltres de vidre per a filtració al buit. El portafiltres està compost d'un embut de 300 ml, una base amb un suport de vidre i una presa de buit, i un matràs de recollida d'1 litre amb el coll esmerilat.

Es comença rentant amb aigua bidestil·lada el prefiltre col·locat sobre l'equip de filtració al buit. Es posa sobre un vidre de rellotge a l'estufa a 105 °C \pm 2 °C durant 24 hores i després es passa al dessecador de sílice durant un mínim de 24 hores. En el moment de fer la filtració es tara el prefiltre i es filtra la mostra. Normalment es filtra tanta mostra com admet el prefiltre sense que

arribi a saturar-se, amb un màxim de 500 ml, de manera que quedi almenys 1 mg de matèries retingudes per cm² de prefiltrat. Es treu el filtre de l'equip i es posa a eixugar fins a pes constant, generalment unes 48 hores. Finalment es torna a posar al dessecador 24 hores i es pesa un altre cop. El resultat de les matèries en suspensió es calcula restant els pesos del prefiltrat i dividint entre el volum filtrat.

Annex 4. Anàlisi dels compostos orgànics totals (TOC) (Shimadzu TOC-5050)

Aquest equip utilitza el mètode de combustió i la posterior anàlisi del CO₂ mitjançant un analitzador d'infraroig no dispersiu, i fa dues determinacions:

El carboni total (CT)

En primer lloc cal tenir el tub de combustió calent (680 °C) i ple amb el catalitzador oxidant (platí). Per l'interior del tub flueix contínuament gas portador (aire sintètic ultrapur amb un contingut de CO₂, CO i hidrocarburs inferior a 1 ppm cadascun) amb un flux aproximat de 150 ml/min, que prèviament ha estat humidificat.

La mostra és introduïda per l'injector (100 µl com a màxim amb el catalitzador estàndard) i va directament al tub de combustió, on el component CT es crema i tot el carboni present es descompon en CO₂. El gas portador arrossega els productes de combustió provinents del tub de combustió fins al flascó de reacció de carboni inorgànic (CI), flueix a través del flascó, on es refreda (1 °C), i es deshumidifica en el deshumidificador. Tot seguit s'envia a un rentador d'halògens (*scrubber*) i al final passa al detector d'infraroig no dispersiu (NDIR), on es detecta i es quantifica el CO₂.

El senyal es tradueix en un pic, l'àrea del qual (que és proporcional a la concentració de CT) és mesurada per un processador. Per tant, abans de fer aquesta anàlisi s'haurà realitzat una recta de calibratge amb una solució estàndard d'hidrogenftalat potàssic, perquè el processador de l'equip calculi l'equació que expressa la relació entre l'àrea i la concentració de CT (Rodríguez, 1996).

El carboni inorgànic (CI)

Ara s'injecten com a màxim 250 µl de mostra que s'introdueixen al reactor de CI on el gas portador flueix amb bombolles minúscules a través de la solució acidificada (H₃PO₄ al 25 %). En

aquestes condicions només es descompon en CO₂ el carboni inorgànic que serà detectat pel NDIR. La concentració de CI es determina de la mateixa manera que la del CT.

Calibratge del TOC

Per calibrar l'aparell del TOC cal fer dues rectes de calibratge dins del rang de treball habitual. Una recta és per calibrar les mesures de CT i l'altra és per calibrar les mesures de CI. La recta del CT es prepara amb hidrogenftalat potàssic: se'n fan quatre patrons de concentracions diferents (200 ppm, 100 ppm, 50 ppm i 25 ppm) i s'analitzen. La recta del carboni inorgànic es fa amb una solució patró que conté hidrogencarbonat sòdic i carbonat sòdic a parts iguals (en molaritat). D'aquesta manera, també es preparen quatre patrons de concentracions diferents (100 ppm, 50 ppm, 25 ppm i 10 ppm) i se segueix el mateix procediment que per a la recta del CT. Aquests patrons es poden guardar fins a una setmana a 4 °C (Siepak, 1999). El límit de detecció del TOC i del TOC_d segons Siepak (1999) és de 0,05 mg/l.

Especificacions tècniques de l'equip Shimadzu TOC 5050:

Flux de gas. Aire sintètic ultrapur, 150 ml/min.

Temperatura de combustió: 680 °C

Interval de treball màxim: CT: 50 ppb – 4.000 ppm

CI : 50 ppb – 5.000 ppm

Temps d'anàlisi: 2-3 minuts, tant per al CT com pel CI

Volum injectat: CT: 26 µl

CI : 13 µl

Nombre d'injeccions: 2, com a màxim 3, en el cas de que la desviació superi el 2 % per al TC i el 5 % per al IC).

Sistema de detecció: detector d'infraroig no dispersiu (NDIR).

Annex 5. Determinació volumètrica del contingut d'òxid de crom (III) (ASTM D 2807)

Reactius:

Àcid nítric (HNO₃) concentrat al 60 % (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Àcid sulfúric concentrat al 96 % (H₂SO₄) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Àcid perclòric concentrat al 70 % (HClO₄) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Iodur potàssic (KI) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Midó soluble ((C₆H₁₀O₅)_n) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Tiosulfat sòdic 0,1 N (Na₂S₂O₃·5H₂O) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Es posen 100 ml de mostra filtrada en un matràs aforat de 250 ml i s'acaba d'omplir amb aigua destil·lada fins als 250 ml. S'agita i se n'agafen 25 ml per col·locar-los en un matràs d'Erlenmeyer de 500 ml de boca ampla. S'hi afegeixen 5 ml d'àcid nítric concentrat. Es remena suaument el matràs d'Erlenmeyer. A continuació s'addicionen 15 ml d'una mescla àcida sulfoperclòrica (3 parts de HClO₄ i 1 part de H₂SO₄). Es cobreix el matràs d'erlenmeyer amb un embut, de forma que l'aigua es pugui evaporar i no es perdi líquid per esquitxos. S'escalfa i es porta a ebullició. Quan la mescla reaccionant comença a virar a taronja, es redueix l'escalfor i s'espera d'1 a 2 minuts més. Es treu de l'escalfor i es deixa refredar lentament a l'aire fins que es pot posar sota un raig d'aigua freda per refredar-la ràpidament. Es dilueix el contingut del matràs amb 100 ml d'aigua destil·lada. S'hi posen uns trossets de porcellana porosa i es fa bullir uns 10 minuts. Un cop fred, s'hi afegeix 1 gram de iodur potàssic. Es remou i es deixa a la foscor durant 10 minuts. Finalment es valora amb tiosulfat sòdic 0,1 N, utilitzant 4 ml d'una solució de midó com a indicador.

Els grams per litre de crom es calculen a partir del producte dels mil·lilitres consumits de tiosulfat sòdic multiplicats per la constant 0,2534.

Annex 6. Determinació de sulfurs (Método Normalizado 4500-S²⁻ E. Método yodométrico)

Reactius:

Iode 0,05 mol/l (0,1N), solució valorada (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Àcid acètic glacial (CH₃COOH) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Etanol 96 % v/v (CH₃CH₂OH) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Sulfat de zenc heptahidratat (ZnSO₄ · 7H₂O) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Carbonat sòdic anhidre (Na₂CO₃) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Midó soluble ((C₆H₁₀O₅)_n) (Panreac, SA, Espanya)

Tiosulfat sòdic 0,1 N (Na₂S₂O₃·5H₂O) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

En un erlenmeyer de 100 ml es posen 40 ml d'aigua destil·lada, 5 ml de solució de iode 0,1 N, 2,5 ml d'àcid acètic glacial al 6 % i 2,5 ml de mostra d'aigua residual. L'excés de iode es valora amb

tiosulfat sòdic 0,1N, fent servir engrut de midó com a indicador, i amb una microbureta de 5 ml. A part, en un matràs aforat de 50 ml es posen 2,5 ml d'alcohol etílic i 25 ml de mostra d'aigua residual. Agitant, s'afegeixen al matràs 10 ml d'una suspensió de carbonat de zenc acabada de preparar per fer precipitar el sulfur. Aquesta suspensió de carbonat de zenc es prepara fent reaccionar 5 ml de sulfat de zenc al 20 % amb 5 ml de carbonat sòdic al 10 %. El matràs aforat de 50 ml s'acaba d'omplir amb aigua destil·lada fins als 50 ml i es filtra. S'agafen 5 ml de filtrat que es posen en un erlenmeyer de 100 ml que ja porta 40 ml d'aigua destil·lada, amb 5 ml de solució de iode 0,1 N i amb 2,5 ml d'àcid acètic al 6 %. El contingut del matràs d'erlenmeyer es valora amb tiosulfat sòdic 0,1 N i amb la presència de midó com a indicador.

La concentració de sulfur de la mostra en mil·ligrams per litre es calcula multiplicant la diferència entre el resultat de la segona i de la primera valoració per 156.

Annex 7. Anàlisi dels compostos orgànics halogenats per microcoulombimetria (DIN 38409-H14)

Reactius:

Carbó actiu per a AOX (Thermo Euroglas, The Netherlands)

Àcid nítric (HNO₃) concentrat al 60 % (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Solució de nitrat sòdic: 17 g de NaNO₃ (PA) (Panreac, SA, Espanya) en 1 litre d'aigua amb 1,4 ml d'àcid nítric (HNO₃) concentrat al 60 % (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Solució de rentat: solució de nitrat sòdic (NaNO₃) al 10 % (v/v)

Electròlit de detecció: àcid acètic glacial (CH₃COOH) (PA) (Panreac, SA, Espanya) al 75 % (v/v)

Àcid sulfúric concentrat al 96 % (H₂SO₄) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Aigua bidestil·lada

Patrons:

Hidrogen ftalat potàssic (C₆H₄(COOH)(COOK)) (qualitat d'anàlisi) (Scharlau, Espanya)

p-clorofenol (C₆H₅ClO) solució comercial 750 mg/l (Fluka, Chemie, Switzerland),

Sinònims: 4-clorofenol, p-hidroxiclorobenzè, àcid p-clorofènic, 4-hidroxiclorobenzè

2-feniletanol (C₈H₁₀O) (Sigma-Aldrich Chemie, Germany)

Fenol, qualitat d'anàlisi (C₆H₅OH) (Scharlau, Espanya)

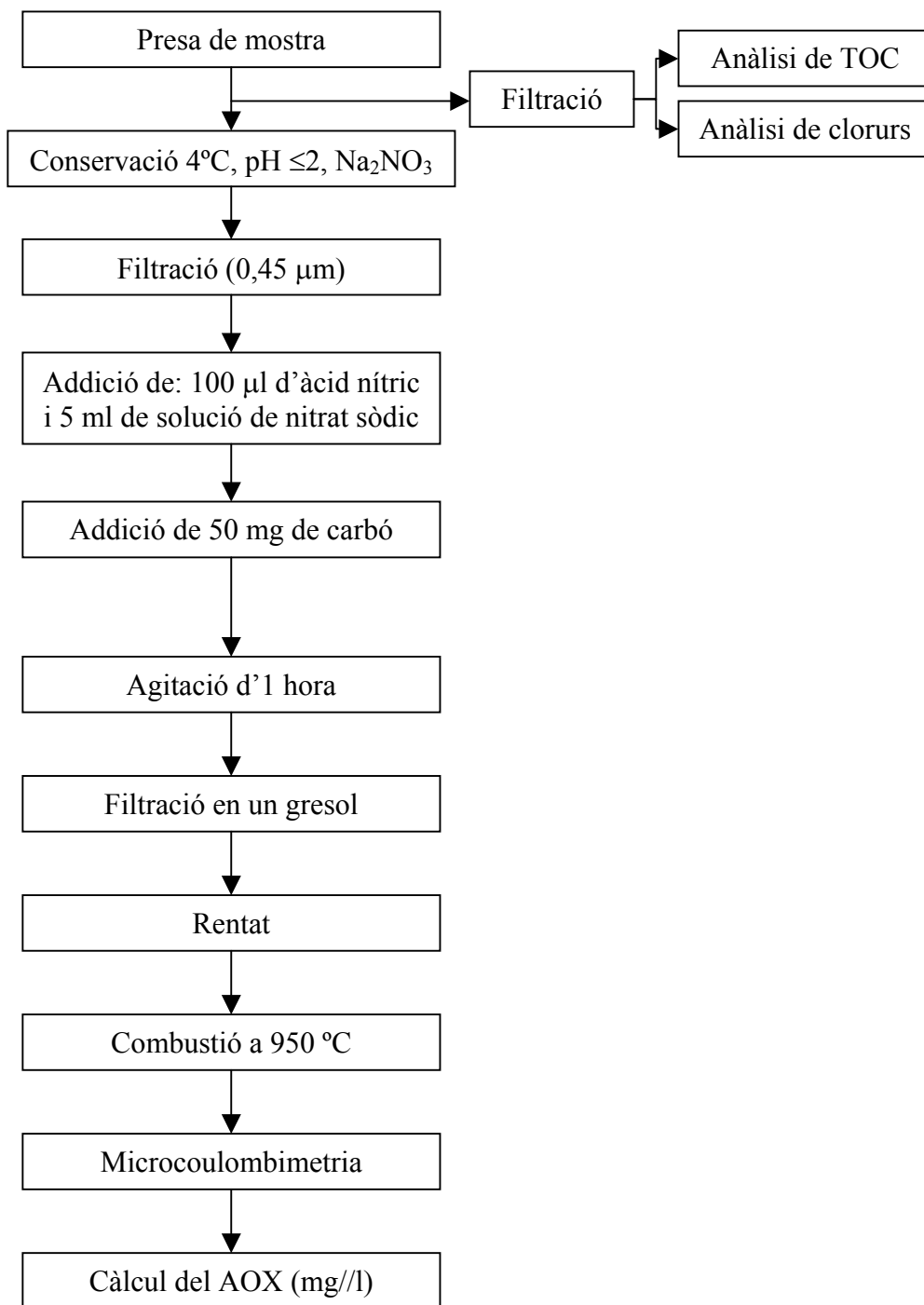


Figura 31. Protocol de la preparació i quantificació dels AOX (Euroglas, 1992; Kampert, 1990)

Especificacions tècniques de l'equip Euroglas ECS 2000

Flux d'oxigen: Injector de derivació (*bypass*): 40 ml/min

Portador (*carrier*): 200 ml/min

Temperatura de combustió: 950 °C

Temps de combustió: 4 minuts

Velocitat d'entrada de la mostra en el forn: 0,12 mm/s.

Rang de treball (senyal analític): 3 mC - 70 mC

Límit teòric de detecció: 10 ppb

Recuperació d'AOX: 95 % - 100 %

Elèctrodes: Ànode de Ag

Cànode de plati

Elèctrode indicador de plata

Elèctrode de referència de Ag/AgCl

El patró d'AOX, quan no s'ha comprat ja dissolt, es prepara fent una dilució mare de 250 ppb de clor orgànic de p-clorofenol.

El patró d'hidrogenftalat potàssic i p-clorofenol (amb 100 ppm de TOC i 150 ppb d'AOX) es prepara dissolent 106,8 mg d'hidrogen ftalat potàssic en 0,5 litres d'aigua bidestil·lada més 375 µl de solució comercial de p-clorofenol.

El patró de fenol i p-clorofenol (amb 100 ppm de TOC i 150 ppb d'AOX) es prepara dissolent 69,5 mg de fenol en 0,5 litres d'aigua bidestil·lada més 375 µl de solució comercial de p-clorofenol.

El patró de 2-feniletanol i p-clorofenol (amb 100 ppm de TOC i 150 ppb d'AOX) es prepara dissolent 0,124 ml de 2-feniletanol en un litre d'aigua bidestil·lada més 375 µl de solució comercial de p-clorofenol.

L'anàlisi dels AOX amb una doble adsorció es fa com una anàlisi normal (**figura 31**) amb la diferència que es recull el líquid resultant de la filtració després de l'adsorció amb el carbó, se'n determina el TOC i els clorurs, i es torna a posar a adsorbir amb carbó després d'haver fet una dilució en el cas que s'hagi necessitat per no tenir interferències del TOC o clorurs. Els resultats

de les dues adsorcions se sumen i s'obté la concentració d'AOX de la mostra o patró.

Annex 8. Assaig amb bacteris bioluminescents (AFNOR T 90-320)

Reactius:

Solució reconstituent de bacteris, preparada a partir d'aigua ultrapura (*microbiotics reconstitution solution*)

Solució diluent, corresponent a una solució al 2 % de clorur sòdic

Solució d'ajustador osmòtic. Solució de clorur sòdic al 22 % (*microbiotics osmotic adjusting solution*, MOAS)

Bacteris liofilitzats de l'espècie *Vibrio fischeri*, soca NRRL B-11177

Equip:

S'utilitza l'aparell Microtox[®], model 500 (Microbiotics Cooperation, USA).

Procediment:

Els bacteris guardats al congelador en vials són reconstituïts per rehidratació amb 1 ml de solució reconstituent i es guarden a 5 °C de temperatura. S'afegeixen 10 µl d'aquesta suspensió bacteriana a cada una de les cubetes prèviament col·locades en el bloc d'incubació (dues per concentració i dos blancs), les quals contenen diluent. Les cubetes s'incuben a 15 °C de temperatura durant 15 minuts, i llavors es determina l'emissió de llum de cada una de les cubetes a temps 0 (abans d'afegir-hi la mostra). Les dilucions de les mostres es preparen sempre afegint-hi un 10 % de solució MOAS, per donar protecció osmòtica als bacteris, i fent una dilució seriada de les mostres traspasant 1ml d'una cubeta a una altra. La segona lectura de la llum es fa després de 15 minuts d'haver posat en contacte les dilucions de la mostra amb la suspensió bacteriana.

Annex 9. Determinació de la inhibició del creixement algal (OECD 201, 1984)

Reactius:

Medi de cultiu per a algues

Solucions base:

Solució 1. Nitrat de calci ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,4 g / 100 ml H₂O dest.

Solució 2. Nitrat potàssic (KNO_3) 10 g / 100 ml H₂O dest.

Solució 3. Sulfat de magnesi ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 3 g / 100 ml H_2O dest.

Solució 4. Monohidrogenfosfat potàssic (K_2HPO_4) 4 g / 100 ml H_2O dest.

Solució 5. :

Sulfat de coure ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 mg / 100 ml H_2O dest.

Heptamolibdè amònic ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Sulfat de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Clorur de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Nitrat de manganès ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Àcid cítric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Àcid bòric (H_3BO_3) 60 mg / 100 ml H_2O dest.

Solució 6. :

Citrat de ferro (III) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1,62g/100ml H_2O dest.

Sulfat de ferro (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,62 g/100 ml H_2O dest.

Clorur de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,62 g/100 ml H_2O dest.

Solució final per al medi de cultiu i assaig

En 1.000 ml d'aigua destil·lada es dissol:

1 ml de solució 1

1 ml de solució 2

1 ml de solució 3

1 ml de solució 4

0,5 ml de solució 5

0,5 ml de solució 6

Cal ajustar a $\text{pH} = 7,1 \pm 0,1$ i esterilitzar en autoclau a $121 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 20 minuts.

Espècie.

Scenedesmus subspicatus (classe de les clorofícies, ordre dels clorococals, família de les scenedesmàcies). The Culture Collection of Algae and Protozoa (CCAP), codi 276/20, Oban, Scotland (UK).

Procediment:

Tant en l'assaig preliminar com en les porves definitives es van utilitzar tubs d'assaig de 18 mm x 180 mm tapats amb cotó com a flascons d'experimentació. Amb el medi de cultiu es fa una sèrie

de dilucions per tenir una bateria de concentracions de la mostra a assajar i es preparen uns patrons amb aigua sola (blancs). A cada tub s'inoculen 0,5 ml de cultiu mare d'alga. Es fa una lectura espectrofotomètrica a 665 nm i es deixen incubant 72 hores. Passat aquest temps es fa una segona lectura i es calculen els valors de toxicitat.

Annex 10. Valoració de la citotoxicitat i viabilitat sobre la línia cel·lular RTG-2 derivada del teixit gonadal de truita arc iris

Reactius:

— Composició del medi de cultiu:

Medi mínim essencial Eagle amb 0,85 g/l de bicarbonat sòdic (MEM)

Solució d'aminoàcids no essencials

Penicil·lina 200 IU/ml, estreptomicina 100 µg/ml i Fungizona 1,25 µg/ml

L-glutamina 2 mM

Sèrum fetal boví (un 10 % per al medi de cultiu i un 1 % quan es formula el medi d'assaig

(Tot de Biochrom AG, Berlín)

— Sulfòxit de dimetil (DMSO). Utilitzat en el procés de conservació de les cèl·lules per congelació.

— Tampó fosfat salí (PBS) (Dulbecco's, Biological Industries, Israel). És una solució salina composta per KCl, NaCl, NaHCO₃, NaH₂PO₄·H₂O i D-glucosa.

— Solució de tripsina-EDTA (Biochrom AG, Berlín).

— Solució de vermell neutre: 0,4 g de vermell neutre (3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazina hidroclore) (Fluka, Chemie, Switzerland) en 50 ml de medi MEM.

— Solució de blau de Coomassie: 13,5 % d'acètic, 28 % d'etanol i 0,045 % de blau de Coomassie (Fluka, Chemie, Switzerland).

— Solució 1M d'acetat potàssic i 70 % d'etanol.

— Solució 0,5 % de formaldehid i 1 % de clorur càlcic.

— Solució 1 % d'àcid acètic i 50 % d'etanol.

— Solució 10 % d'etanol i 5 % d'àcid acètic.

(Scharlab, Espanya).

Línia cel·lular i espècie:

Línia cel·lular fibroblàstica RTG-2 derivada del teixit gonadal de la truita arc iris (*Oncorhynchus mykiss*) (American Type Culture Collection (ATCC), codi: CCL55. Promochem. Barcelona, Espanya).

Procediment:

Conservació i inici del cultiu cel·lular

Les cèl·lules es conserven congelades en nitrogen líquid. La descongelació es fa col·locant directament el criotub en un bany a una temperatura constant de 37 °C. S'hi va afegint medi de cultiu escalfat a 37 °C per tal d'eliminar el DMSO. Després es centrifuga el contingut del tub i s'elimina el sobrenedant. Les cèl·lules es passen a un tub de Roux que es col·loca en l'incubador a 37 °C.

Manteniment del cultiu

Periòdicament es canvia el medi de cultiu i s'observa l'estat de les cèl·lules al microscopi.

Procés de sembra i exposició

Tot el material que entra en contacte amb les cèl·lules s'esterilitza i els treballs es realitzen dins d'una campana de seguretat biològica de flux vertical. El primer pas és fer un recompte de les cèl·lules. S'extreu el medi per aspiració i es renta el cultiu amb solució salina PBS per eliminar-ne residus i netejar-lo. S'extreu el PBS i s'afegeixen 0,5 ml de tripsina-EDTA. La tripsina desenganxa les cèl·lules de la base del recipient. Quan es veuen desenganxades al microscopi s'afegeix el medi de cultiu que porta un inhibidor de la tripsina. Les cèl·lules es passen a un tub i se centrifuguen 10 minuts a 1.500 rpm a 4 °C. S'elimina el sobrenedant i es tornen a suspendre en medi de cultiu nou. El comptatge es fa agafant 10 µl de suspensió de cèl·lules que es posen en una cambra de Fuch-Rosenthal sota el microscopi amb contrast de fase. El nombre de cèl·lules obtingut es multiplica per 2×10^4 i s'obté el nombre total de cèl·lules.

Se sembren els pous de les microplaques amb la suspensió de cèl·lules amb més de 15.000 cèl·l./pou. Al cap d'un dia es retira el medi de les plaques i es preparen dilucions de la mostra amb el medi de cultiu per tenir una sèrie de concentracions. D'aquestes dissolucions s'inoculen 0,2 ml per pou, per cada concentració de mostra s'inoculen 8 pous, i finalment es posa a incubar a 20 °C amb un 5 % de CO₂ durant 48 hores.

Determinació de la viabilitat cel·lular amb el vermell neutre (Invitox 54, 1992).

Passat el temps d'exposició s'elimina el medi dels pous i després de rentar-ho dues vegades amb PBS s'hi afegeixen 0,2 ml de solució de vermell neutre. S'incuben durant 3 hores a 20 °C, s'elimina el medi i es fixen les cèl·lules amb una solució del 0,5 % de formaldehid amb un 1 % de clorur càlcic durant 2 minuts. Es treu i s'allibera el colorant amb 0,2 ml de solució a l'1 % d'acètic i el 50 % d'etanol. Es llegeix l'adsorbància a 550 nm.

Determinació de l'adhesió cel·lular amb l'assaig de proteïnes amb blau de Kenacid (Kenacid blue protein assay, KBP assay) (Knox *et al.*, 1986, Invitox 3b, 1992).

S'elimina la solució acètic-etanol i es renten els pouets 3 vegades amb PBS durant 30 minuts. S'afegeixen 0,1 ml de solució de blau de Coomassie. Passats 30 minuts es treu el colorant i es renten les plaques amb una solució del 10 % d'etanol i el 5 % d'acètic, fins que s'ha eliminat tot el colorant. S'afegeixen 0,2 ml de la solució d'acetat potàssic 1 M i un 70 % d'etanol per pou i es soniquen les cèl·lules en un bany d'ultrasons durant 2 minuts. Finalment se'n llegeixen les adsorbàncies a 570 nm.

Annex 11. Assaig de toxicitat aguda amb peixos (OCDE 203, 1992)

Reactius i equips

Hidròxid sòdic (NaOH) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Àcid clorhídric (HCl) (PA) (Panreac, SA, Espanya)

Aquaris de 500 litres

Peixeres de 6 litres

Oxímetre-termòmetre. CyberScan DO 300 (Eutech Instruments, Singapur)

pH-metre. Crison MicropH-2001 (Crison, SA, Alella, Espanya)

Espècie:

Brachydanio rerio (subclasse dels teleostis, família Ciprínids). La mida del peix utilitzat és de 2,5 cm \pm 0,5 cm i el pes és 0,4 g \pm 0,1 g.

Procediment:

Abans de començar l'assaig els peixos es tenen en l'aquari de quarantena durant un període d'aclimatació de dues setmanes. L'aigua de l'aquari és aigua corrent desclorada, amb una duresa

de l'aigua de 300 a 400 mg/l i una concentració d'oxigen del 80 % del valor de saturació de l'aire. La temperatura es manté entre 20 °C i 22 °C. El fotoperíode és de 12 hores de llum i 12 de foscor. El pH de l'aigua està entre 7 i 8.

Les dilucions de la mostra es preparen amb aigua de l'aquari de quarantena dels peixos. Cada peixera s'omple amb la quantitat de mostra necessària per tenir la concentració calculada i després s'hi afegeix l'aigua fins a tenir 6 litres de dilució. Es col·loquen els compressors d'aire amb els seus difusors corresponents dins de les peixeres. Al cap d'una mitja hora es comproven la temperatura, el pH i l'oxigen dissolt. Si són correctes es procedeix a posar set peixos a cada peixera.

Annex 12. Anàlisi dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils per cromatografia de gasos amb detector d'espectrometria de masses

Reactius:

- Hidròxid sòdic (NaOH) (PA) (Panreac, SA, Espanya)
- Diclorometà (CH₂-Cl₂) (Merk, Germany)
- Base Neutral Surrogate Spike Mix (Supelco, Sigma-Aldrich Química, SA, Madrid)
- Alcohol isopropílic (Merck, per a cromatografia, Germany)
- Naftalè (Supelco, Sigma-Aldrich Química, SA, Madrid)
- Tetracloroetilè (SDS, Purex qualitat d'anàlisi)
- Tricloroetilè (SDS, Purex qualitat d'anàlisi)
- 2-butoxietanol (Merck, qualitat de síntesi, Germany)
- 2-etil-1hexanol (Merck, qualitat de síntesi, Germany)
- Toluè (SDS, Pestipur, France)

Preparació dels patrons interns o *surrogates*:

Es prepara una solució de 100 ng/μl a partir de la solució comercial de 1.000 μg/ml. Aquesta solució conté concretament 1.039 μg/ml de nitrobenzè-d5, 1.048 μg/mL de p-terpenil-d14 i 1.041 μg/ml de 2-fluorobifenil.

Programes de temperatura segons els tipus de compostos:

Per als COV (**figura 32**):

Es treballa a pressió constant (12 psi).

Temperatura de l'injector: 220 °C

Temperatura de la línia de transferència CG-EM: 280 °C

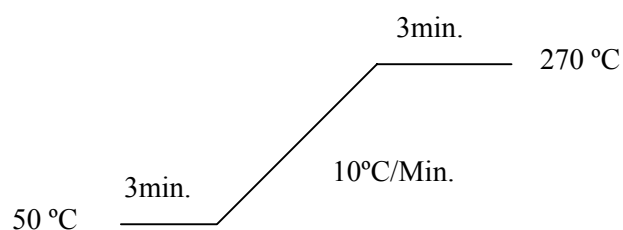


Figura 32. Programa de temperatures del forn per al mètode de COV

Per als COSV (**figura 33**):

Es treballa a un flux constant d'heli de 0,8 ml/min.

Temperatura de l'injector: 250 °C

Temperatura de la línia de transferència CG-EM: 280 °C.

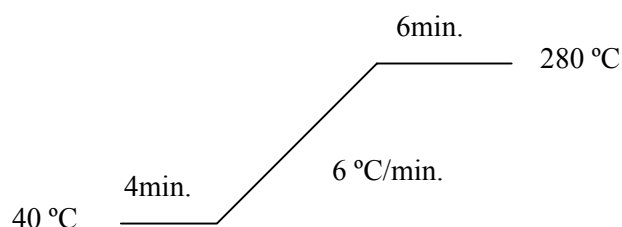


Figura 33. Programa de temperatures del forn per al mètode de COSV.

Procediment:

El procediment s'inicia prenent 250 ml de mostra que es porten a pH = 11 amb NaOH al 10 %. S'introdueixen en un embut de decantació juntament amb 25 ml de diclorometà i 25 µl de la solució de surrogats de 100 ng/µl.

S'agita el conjunt durant 10 minuts i se separen les fases. Es torna la fase aquosa a l'embut i s'addicionen 25 ml més de diclorometà. S'agita durant 10 minuts més. Se separen les fases i

s'ajunta la fase orgànica amb l'anterior. La fase aquosa es torna de nou a l'embut i s'extreu aquesta vegada amb 50 ml de diclorometà. Se separen les fases i s'ajunten totes les fases orgàniques. Habitualment es forma una emulsió entre la fase orgànica i l'aquosa difícil de separar. Per això la majoria de vegades cal prendre la interfase emulsionada i separar-ne les fases per centrifugació.

Finalment, s'asseca el diclorometà amb sulfat sòdic anhidre i s'hi afegeixen entre 1 ml i 2 ml d'isooctà per minimitzar l'evaporació dels analits d'interès. Es concentra amb el rotavapor (Labo Rota SE 320, Resona Technics) fins a 4 ml. L'extracte obtingut és el que s'injecta en el cromatògraf de gasos.

Si la fase aquosa s'acidula amb àcid sulfúric fins a pH inferior a 2 i es repeteix l'extracció amb diclorometà es pot analitzar la fracció àcida, majoritàriament formada per compostos de tipus fenòlic.

12.2. ANNEXOS DE RESULTATS

Annex 13. Resultats de la determinació dels paràmetres fisicoquímics

Taula XXVII. Anàlisi de la DQO, el pH, els clorurs, les MES, els TOC_d i els sulfurs o el crom (III) dels banys residuals. S'hi especifiquen la mostra (en concret el número de lot), la mitjana dels valors per cada paràmetre expressada en mg/l i un resum final amb la mitjana genèrica del bany, la seva desviació estàndard (DE) i el seu coeficient de variació (CV) en tant per cent. En alguns paràmetres es detalla si l'anàlisi s'ha fet sense filtrar la mostra (SF) i si el paràmetre s'ha analitzat després d'haver filtrat la mostra amb una membrana de 0,45 µm de porus (F 0,45). Paràmetre no determinat (-).

1r REMULL

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Sulfurs
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg S ² /l
75885/1	6657	6,89	22831	2600	1778,73	-
75885/2	6321	7,00	26056	1993	1937,51	-
75885/3	6283	7,00	18393	2071	1625,37	-
75885/4	9799	7,45	27769	3470	2309,15	-
75893/1	10947	8,99	13094	3241	2272,62	-
75893/2	7568	9,02	8839	4270	1618,83	-
75893/3	8606	8,69	9124	3770	1511,72	-
37987	9216	8,63	10533	5050	1882,70	-
15972/1	5414	8,41	7469	1950	938,47	-
20017	7016	7,91	14199	6290	1390,93	-
38032	4354	6,78	7684	1890	652,50	-
35040	5699	7,83	11132	3550	1190,15	-
35000	5470	8,00	8892	1617	892,35	-
30066	6273	7,03	8101	3620	1344,47	-
n	14	14	14	14	14	-
Mitjana	7116	7,9	13865	3242	1524	-
DE	1885	0,82	7054	1349	498	-
CV (%)	26	11	51	42	32	-

2n REMULL

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Sulfurs
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg S ² /l
37987	6901	8,56	4040	1061	422,95	-
38027	3578	7,7	4502	1200	429,09	-
35000	3157	7,92	5344	1175	559,97	-
30066	1736	7,08	2658	808	279,79	-
n	4	4	4	4	4	-
Mitjana	3843	7,82	4136	1061	423	-
DE	2186	0,61	1124	179	114	-
CV (%)	57	8	27	17	27	-

3r REMULL

37987	2861	7,82	1068	1793	578,36	-
38027	856	7,65	1530	285	94,70	-
35000	2926	7,92	4443	611	577,36	-
30066	731	7,41	1013	427	95,70	-
n	4	4	4	4	4	-
Mitjana	1843	7,70	2013	776	336	-
DE	1214	0,22	1636	689	279	-
CV (%)	66	3	81	88	83	-

1r RENTAT DE DESSULFURACIÓ DE LA LLANA

35888	8592	10,63	Inter.	2988	442,60	179
30970	8260	8,56	Inter.	6367	571,20	165
15985	15200	9,68	Inter.	4950	1362,27	249
35006	9005	12,04	Inter.	1988	1261,72	278
15008	8225	11,91	Inter.	1950	1205,50	201
18047	3100	10,67	Inter.	864	366,43	114
n	6	6	-	6	6	6
Mitjana	8730	10,58	-	3184	683	197
DE	3850	1,33	-	2079	513	59
CV (%)	44	13	-	65	75	30

ENCALCINAMENT

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Sulfurs
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg S ⁻² /l
15004	56800	12,40	Inter.	7063	12183,70	1176
35045	36112	12,59	Inter.	1462	5187,50	546
35044	8698	12,19	Inter.	2125	2177,90	312
n	3	3	-	3	3	3
Mitjana	33870	12,39	-	3550	6516	678
DE	24129	0,28	-	3060	5133	447
CV (%)	71	2	-	86	79	66

DESENCALCINAMENT

81982/2	8000	7,23	835	467	442,14	251
15977/3	5920	8,84	887	618	1588,96	200
92984	3281	8,94	866	813	712,43	156
16001	1508	7,72	418	292	274,99	140
92056	1090	5,35	468	547	940,99	112
n	5	5	5	5	5	5
Mitjana	3960	8	695	547	792	172
DE	2953	1,46	231	192	513	54
CV (%)	75	19	33	35	65	32

RENDIMENT

15937/3	23400	8,12	587	3133	1658,30	-
20940/3	10480	8,16	1252	1307	743,25	-
15972/3	7040	6,75	515	1365	814,58	-
15977/3	11520	7,64	440	3963	1446,78	-
13066	17440	8,27	316	2750	1417,40	-
99015	17760	7,76	264	3475	1950,76	-
M-60	9904	8,25	323	1783	1251,23	-
n	7	7	7	7	7	-
Mitjana	13935	7,67	698	2441	1166	-
DE	5745	0,54	340	1062	434	-
CV (%)	41	7	49	43	37	-

PIQUELATGE

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Sulfurs
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg S ²⁻ /l
15953/3	3234	1,96	48273	1560	275,27	-
15959/1	4742	2,04	44685	1831	651,39	-
81982/2	1739	1,50	45011	522	172,18	-
15977/3	4713	0,88	48925	2081	662,05	-
35043	2943	1,61	34449	1422	369,30	-
18048	4115	2,37	61587	1130	479,11	-
20017	3227	1,81	49060	765	225,34	-
35052	2833		52789	604	266,20	-
n	8	8	8	8	8	-
Mitjana	3443	1,74	48097	1239	388	-
DE	1026	0,44	7681	579	190	-
CV (%)	30	25	16	47	49	-

DESGREIXATGE

92013	109200	8,73	14718	5764,29	14878,05	-
38027	70534	7,44	18758	4671,26	11874,00	-
15389	119168	7,4	13566	2151,37	13449,20	-
13064	56800	7,25	26266	2006,67	12726,70	-
n	4	4	4	4	4	-
Mitjana	88926	7,71	18327	3648	13231,99	-
DE	29978	0,69	5741	1867	1272	-
CV (%)	34	9	31	51	10	-

DESGREIXATGE DESEMULSIONAT

I	14230	6,65	16667	231	3949,00	-
II	9800	6,64	15526	244	3013,52	-
III	8640	6,67	12525	259	2525,20	-
n	3	3	3	3	3	-
Mitjana	10890	6,65	14906	245	3162,57	-
DE	2950	0,02	2140	14	724	-
CV (%)	27	0,23	14	6	23	-

ADOBAMENT

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Crom (III)
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg Cr ₂ O ₃ /l
15959	1532	3,99	21527	151	662,00	5134
77978	6252	3,95	20222	155	1614,90	4934
39012	6520	3,75	22179	108	1904,90	4682
15378	2580	3,95	32322	169	1363,74	3631
15404	6540	3,85	32595	143	2052,47	5533
15410	6680	3,78	36076	220	2214,50	5794
13064	2690	4,22	29114	142	1491,80	5533
n	7	7	7	7	7	7
Mitjana	4685	3,9	27719	155	1615	5034
DE	2295	0,16	6350	34	520	729
CV (%)	49	4	23	22	32	14

READOBATGE

38027/7	3580	3,76	4848	112	1441,62	1435
35041	2750	4,36	793	100	1247,96	1001
15390/20	3148	3,91	6289	178	1536,10	2689
35045	3160	4,21	1203	212	1168,80	-
n	4	4	4	4	4	4
Mitjana	3160	4	3283	150	1349	1708
DE	339	0,27	2693	54	170	716
CV (%)	11	7	82	36	12	42

GREIXATGE

69228/10	9680	3,37	1050	412	3917,60	-
15211/2	24040	2,88	2362	142	7459,10	-
15211/24	35867	3,07	4260	170	5682,10	-
15313/8	64448	3,4	2322	110	8881,15	-
38032/1	4947	3,5	1423	129	2079,30	-
37372/5	20907	3,37	980	148	2399,43	-
35288/1	7066	3,63	1580	108	2557,20	-
15404	6862	3,58	922	137	2143,18	-
n	8	8	8	8	8	-
Mitjana	21727	3,35	1862	169	4390	-
DE	20332	0,26	1122	339	2651	-
CV (%)	94	8	60	59	60	-

TINTURA

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Crom (III)
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg Cr ₂ O ₃ /l
15002/00	4200	3,03	1044	93	1352,67	-
35256/06	3068	2,99	897	87	1201,68	-
15001/00	2567	3,83	592	52	2427,44	-
51313/18	5190	3,29	693	53	1260,31	-
92019/04	6629	1,87	2020	39	1519,14	-
35288/38	3040	3,63	1887	199	954,20	-
15391/20	6981	3,43	2247	127	3076,85	-
81000/92019	1684	3,30	665	85	1001,06	-
92206/92019	2308	3,19	265	101	878,88	-
n	9	9	9	9	9	-
Mitjana	4331	3,00	1049	93	1519	-
DE	1914	0,56	717	48	745	-
CV (%)	44	19	68	52	49	-

BASSA D'HOMOGENEÏTZACIÓ I AERACIÓ

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Crom (III)
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg Cr ₂ O ₃ /l
28/06/00	1837	7,06	2524	1710	334,70	-
13/10/00	2560	6,57	2755	1871	139,15	95
17/10/00	2624	7,35	1217	2486	177,00	-
18/10/00	5893	7,05	1710	3850	192,00	-
17/11/00	6760	6,93	2361	1543	192,38	110
13/12/00	2240	6,90	3279	2433	167,00	-
09/01/01	4979	7,27	2952	2842	197,87	70
01/03/01	5013	7,05	3313	2700	182,00	-
23/03/01	2907	7,12	2427	696	172,00	-
29/03/01	10000	6,71	3116	2128	168,63	92
07/12/01	4553	7,00	2514	2830	126,65	25
06/02/02	2356	7,00	2120	454	76,81	15
n	12	12	12	12	12	6
Mitjana	4310	7,06	2524	2129	177	68
DE	2412	0,21	629	951	60	39
CV (%)	56	3	25	45	34	58

EFLUENT DEL TRACTAMENT QUÍMIC I LA DECANTACIÓ AMB AJUST DE NEUTRALITZACIÓ A pH = 7 AMB NaOH

\bar{x} (n = 2) Mostra	DQO _(SF) mg O ₂ /l	pH	Clorurs mg Cl/l	MES mg/l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Crom (III) mg Cr ₂ O ₃ /l
21/06/00	1911	7,63	4006	565	299,75	< 10
28/06/00	881	6,81	7208	426	240,55	< 10
13/10/00	548	7,18	3080	138	77,83	< 10
17/10/00	364	6,69	1381	188	76,50	-
18/10/00	853	7,01	1842	482	227,20	-
08/11/00	1004	6,42	4329	155	289,00	-
13/12/00	640	6,23	3935	67	75,10	-
09/01/01	1176	6,59	3280	433	74,19	< 10
01/03/01	712	7,09	3673	70	148,9	-
23/03/01	664	6,4	1705	60	74,91	-
29/03/01	1020	6,5	4756	172	114,28	< 10
07/12/01	463	7,15	2985	148	83,10	< 10
n	12	12	12	12	12	6
Mitjana	853	6,81	3515	242	148	< 10
DE	411	0,41	1579	181	90	-
CV (%)	48	6	45	75	61	-

EFLUENTS DEL TRACTAMENT QUÍMIC I LA DECANTACIÓ AMB AJUST DE LA NEUTRALITZACIÓ A pH = 8,5 AMB CA(OH)₂

\bar{x} (n = 2) Mostra	DQO _(SF) mg O ₂ /l	pH	Clorurs mg Cl/l	MES mg/l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Crom (III) mg Cr ₂ O ₃ /l
28/06/02	752	8,61	1585	80	77,52	< 10
03/09/02	960	8,45	2318	93	110,25	< 10
06/10/02	821	8,52	2251	156	50,47	-
08/10/02	784	8,76	2395	115	60,32	< 10
15/11/02	653	8,55	2250	108	45,30	-
18/12/02	316	8,62	2115	130	25,51	< 10
n	6	6	6	6	6	4
Mitjana	714	8,59	2152	114	61,56	< 10
DE	219	0,11	293	27	29	-
CV (%)	31	1	14	24	48	-

TRACTAMENT BIOLÒGIC

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Crom (III)
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg Cr ₂ O ₃ /l
21/06/00	1105	7,95	3842	540	120,38	-
28/06/00	494	7,50	6755	350	113,17	-
08/07/00	789	7,70	4489	276	148,96	-
13/10/00	393	7,25	3340	127	28,47	-
08/11/00	749	7,50	3738	23	134,54	-
13/12/00	200	7,37	3122	308	30,21	-
09/01/01	762	6,86	3017	173	125,80	-
01/03/01	390	7,27	3969	74	58,70	-
23/03/01	280	7,90	1968	81	41,40	-
29/03/01	773	7,21	3247	190	79,55	-
07/12/01	424	7,00	3079	40	72,32	-
06/02/02	258	7,83	2152	171	39,39	-
n	12	12	12	12	12	-
Mitjana	551	7,47	3560	196	83	-
DE	278	0,35	1233	156	44	-
CV (%)	50	4	35	77	53	-

TRACTAMENT BIOLÒGIC AMB COAGULACIÓ I FLOCULACIÓ DELS FANGS BIOLÒGICS

\bar{x} (n = 2)	DQO _(SF)	pH	Clorurs	MES	TOC _{d(F 0,45)}	Crom (III)
Mostra	mg O ₂ /l		mg Cl/l	mg/l	mg C/l	mg Cr ₂ O ₃ /l
28/06/02	251	7,91	1505	29	35,52	-
03/09/02	340	7,85	2288	40	30,32	-
06/10/02	384	7,92	2220	64	42,85	-
08/10/02	150	7,62	2387	26	20,35	-
15/11/02	212	7,73	2140	21	31,41	-
18/12/02	146	7,88	2085	16	18,89	-
n	6	6	6	6	6	-
Mitjana	247	7,82	2104	32,67	29,89	-
DE	98	0,12	312	17	9	-
CV (%)	40	2	15	53	30	-

Annex 14. Resultats de la determinació dels AOX

Annex 14.1. Linealitat de l'anàlisi dels AOX

A continuació es presenta una sèrie de taules i gràfiques de control corresponents als resultats de l'anàlisi d'alguns patrons obtinguts al llarg del temps que ha durat l'estudi (**taules XXVIII, XXIX i XXX**). Es representa la concentració del patró en funció de la resposta obtinguda (en mC) (**taula XXVIII a i XIX a**). Pel mètode dels mínims quadrats s'ajusta una recta. I el valor de R^2 permet confirmar la linealitat de l'instrumental en el marge estudiat.

Per completar l'estudi de la linealitat es va calcular el coeficient de variació (CV) dels factors de resposta, sent aquests factors el resultat de la relació entre la resposta de l'instrument i la concentració. S'agafen només els factors de resposta dels punts que formen part de la recta de control. Es considera que la linealitat és bona si el CV dels factors de resposta és inferior al 5 %. A les **taules XXVIII b i XXIX b**, i a les **figures 34 i 35** es troben recollits els resultats i les representacions gràfiques corresponents. Es pot comprovar que els CV són del 4,99 % i el 4,55 % respectivament.

Taula XXVIII a. Resultats obtinguts en la recta de control de la determinació d'AOX a partir d'una concentració mare del patró de p-clorofenol de 217,3 mg/l. Senyal de mil·licoulombs (mC).

μl de patró	AOX _{afegits} (ppb)	mC	AOX _{detectats} (ppb)	% recuperació
0	0	2,4791	0	
12	24	8,2900	21,3498	88,9576
12	24	8,3585	21,6015	90,0063
25	50	15,4033	47,4848	94,9696
25	50	15,5438	48,0010	96,0020
50	100	32,1909	109,164	109,1641
50	100	31,8432	107,887	107,8876
75	150	45,9172	159,596	106,3973
75	150	48,3083	168,381	112,2540

Taula XXVIII b. Resultat del càlcul del coeficient de variació (CV) a partir dels factors de resposta dins de la zona lineal de la recta de control de la determinació d'AOX. Senyal de mil·licoulombs (mC).

AOX afegits (ppb)	mC	Factors de resposta
12	8,2900	0,3454
12	8,3585	0,3483
50	15,4033	0,3081
50	15,5438	0,3109
100	32,1909	0,3219
100	31,8432	0,3184
150	45,9172	0,3061
150	48,3083	0,3221
Mitjana dels factors de resposta		0,3226
Desviació estàndard		0,016
CV		4,99

Recta de calibratge de l'anàlisi dels AOX

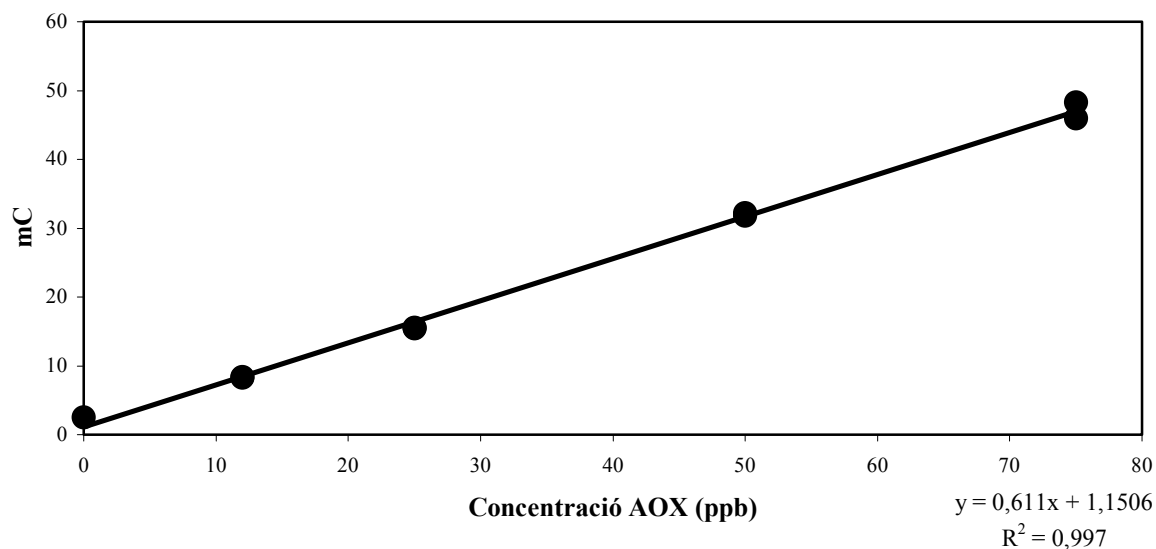


Figura 34. Relació entre els mil·licoulombs (mC) i la concentració d'AOX afegits d'una concentració mare del patró de p-clorofenol de 217,3 mg/l

Taula XXIX a. Resultats obtinguts en la recta de control de la determinació d'AOX a partir d'una concentració mare del patró de p-clorofenol de 217,3 mg/l. Senyal de mil·licoulombs (mC).

μl de patró	AOX _{afegits} (ppb)	mC	AOX _{exper.} (ppb)	% recuperació
0	0	1,8447	0	
12	26,08	8,7423	25,3425	97,1869
12	26,08	9,0195	26,3609	101,0929
25	54,33	16,1793	52,6668	96,9475
25	54,33	15,7449	51,0707	94,0096
50	108,65	32,4135	112,3128	103,3712
50	108,65	30,2817	104,4804	96,1623
75	162,98	45,3921	159,9975	98,1730
75	162,98	47,5219	167,8226	102,9744
100	217,30	56,3421	200,2289	92,1439
100	217,30	59,4325	211,5833	97,3692

Taula XXIX b. Resultat del càlcul del coeficient de variació (CV) a partir dels factors de resposta dins de la zona lineal de la recta de control de la determinació d'AOX. Senyal de mil·licoulombs (mC).

AOX _{afegits} (ppb)	mC	Factors de resposta
26,08	8,7423	0,335
26,08	9,0195	0,346
54,33	16,1793	0,298
54,33	15,7449	0,290
108,65	32,4135	0,298
108,65	30,2817	0,279
162,98	45,3921	0,279
162,98	47,5219	0,292
217,30	56,3421	0,259
217,30	59,4325	0,274
Mitjana dels factors de resposta		0,2949
Desviació estàndard		0,013
CV		4,55

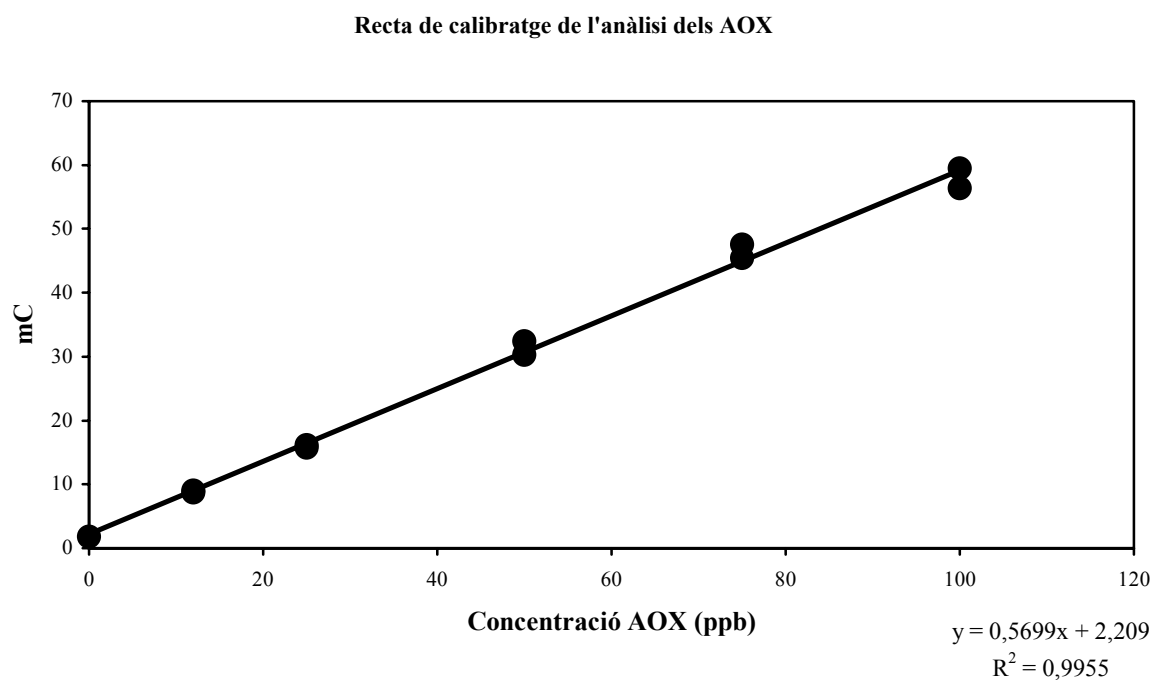


Figura 35. Relació entre els mil·licoulombs (mC) i la concentració d'AOX afegits d'una concentració mare del patró de p-clorofenol de 217,3 mg/l

Taula XXX. Resultats obtinguts en controls periòdics en la determinació d'AOX. Senyal de mil·licoulombs (mC) i de mil·licoulombs corregits amb el blanc corresponent (mC_{corregit}).

AOX afegits (ppb)	mC corregits	AOX llegits (ppb)	% recuperació
49,50	13,2092	48,5319	98,0443
49,50	11,6295	42,7279	86,3190
49,50	13,3432	49,0243	99,0389
49,50	12,0840	44,3978	89,6926
49,50	11,7536	43,1839	87,2402
50,80	13,7861	50,6515	99,7028
53,5	15,0946	55,4591	103,6618
50,9	13,3432	49,0243	96,3148

Annex 14.2. Verificació microcoulombimètrica de l'anàlisi dels AOX

S'anomena verificació de l'anàlisi microcoulombimètrica la verificació del bon funcionament de la cel·la de valoració. Aquesta verificació es fa injectant directament dins de la cel·la diferents volums d'una dissolució de clorurs coneguda i observen la linealitat de la seva resposta. A la **taula XXXI** es presenten els valors de la concentració teòrica i la detectada amb la cel·la de valoració i el càlcul del coeficient de variació dels factors de resposta. El valor del coeficient de variació obtingut està per sota del 5 % i per tant la linealitat es pot considerar bona. A la **figura 36** tenim un diagrama bivariant amb la corresponent equació i el coeficient de correlació.

Taula XXXI. Resultats obtinguts en la verificació microcoulombimètrica de la cel·la de valoració de l'equip d'anàlisi d'AOX a partir d'una concentració mare de patró de clorurs de 0,0999 M. S'expressa com a concentració teòrica injectada amb mil·licoulombs (mC) i la concentració detectada també s'expressa amb mil·licoulombs (mC).

Volum injectat (μ l)	Concentració teòrica (mC)	Concentració detectada (mC)	Factors de resposta
1	9,6391	9,6656	0,997
2	19,2781	21,0209	0,917
3	28,9172	29,6791	0,974
4	38,5562	39,5163	0,976
5	48,1953	51,4799	0,936
6	57,8343	60,9908	0,948
7	67,4733	70,9593	0,951
Mitjana dels factors de resposta			0,9571
Desviació estàndard			0,027
CV			2,83

Verificació del microcoulombímetre

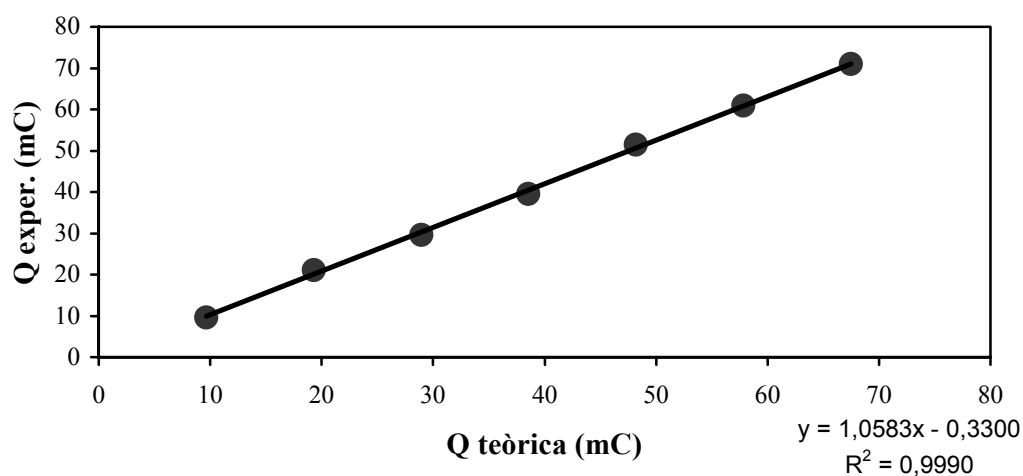


Figura 37. Relació entre els mC teòrics i els experimentals en la verificació microcoulombimètrica de la cel·la

Annex 14.3. Resultats de l'estudi de la doble adsorció i dels nivells d'interferències en l'anàlisi dels AOX, i la presència d'AOX en la sal de conservació i en els banys residuals de l'adob de pells ovines

Taula XXXII. Validació del mètode d'anàlisi dels AOX amb doble adsorció i amb un patró d'hidrogenftalat potàssic més p-clorofenol. El patró de p-clorofenol (patró lab.) utilitzat és el patró amb el qual es valida periòdicament l'aparell d'anàlisi dels AOX al Laboratori de Toxicologia Ambiental. El patró d'hidrogen ftalat potàssic (patró C₈H₅O₄K) és l'utilitzat en el calibratge de l'anàlisi del TOC. No detectat (nd), senyal amb mil·licoulombs (mC).

1a ADSORCIÓ

Entrega	AOX teòrics (ppb)	TOC inicial (ppm)	mC	AOX (ppb)	Recuperació (%)	
I	149,78	103,0	47,5687	157,31	105,0	
II	149,78	103,0	51,6085	172,15	114,9	
III	149,78	103,0	52,1372	174,09	116,2	
Blanc			4,7540			
Patró	I	0,00	100	4,3900	0,00	-
C₈H₅O₄K	II	0,00	100	4,1416	0,00	-
Patró lab.	I	99,85	32,5691	102,20	102,4	

2a ADSORCIÓ

Entrega	TOC 1a ads. (ppm)	mC	AOX (ppb)	Recuperació (%)	TOC 2a ads. (ppm)
I	27,11	2,8036	nd	0	5,277
II	28,28	-	nd	0	4,241
III	30,53	2,8238	nd	0	4,624
Blanc		4,7540			

Taula XXXIII. Validació del mètode d'anàlisi dels AOX amb doble adsorció i amb un patró de fenol més p-clorofenol. El patró de p-clorofenol (patró lab.) utilitzat és el patró amb el qual es valida periòdicament l'aparell d'anàlisi dels AOX al Laboratori de Toxicologia Ambiental. No detectat (nd), senyal amb mil·licoulombs (mC).

1a ADSORCIÓ

Entrega	AOX teòrics (ppb)	TOC inicial (ppm)	mC	AOX (ppb)	Recuperació (%)
I	149,8	93,4	44,2356	152,7	101,9
II	149,8	93,4	41,7817	143,7	96,0
III	149,8	93,4	44,1195	152,3	101,7
Blanc			2,6671		
Patró lab.	149,8		41,8573	141,0	96,1

2a ADSORCIÓ

Entrega	TOC _{1a ads.} (ppm)	mC	AOX (ppb)	Recuperació (%)	TOC _{2a ads.} (ppm)
I	36,47	4,3753	nd	0	7,981
II	38,95	3,7605	nd	0	9,505
III	38,51	3,9017	nd	0	6,217
Blanc		2,6671			

Taula XXXIV. Validació del mètode d'anàlisi dels AOX amb doble adsorció i amb un patró de 2-feniletanol més p-clorofenol. El patró de p-clorofenol (patró lab.) utilitzat és el patró amb el qual es valida periòdicament l'aparell d'anàlisi dels AOX al Laboratori de Toxicologia Ambiental. Concentració d'AOX afegits (AOX_a), detectats (AOX_d) i no detectats (nd), senyal amb mil·licoulombs (mC).

1a ADSORCIÓ

Entrega	AOX _a (ppb)	TOC _{inicial} (ppm)	mC	AOX _d (ppb)	Recuperació (%)
I	142,2516	84,43	46,2116	142,1138	99,9
II	142,2516	84,43	46,4234	142,8919	100,5
Blanc			7,5317		

2a ADSORCIÓ

Entrega	TOC _{1a ads.} (ppm)	Senyal (mC)	AOX (ppb)	Recuperació (%)	TOC _{2a ads.} (ppm)
I	31,32	6,9039	nd	0	2,45
II	31,08	5,9957	nd	0	1,97
Blanc		7,5317			

Taula XXXV. Interferència de la concentració de sulfur sòdic ($[S^{2-}]$) en l'anàlisi dels AOX. Concentració d'AOX afegits ($[Cl]_a$) i detectats ($[Cl]_d$), senyal amb mil·licoulombs (mC) i mil·licoulombs corregits amb el blanc ($mC_{\text{corregits}}$).

Sulfur sòdic (preparat comercial)

$[S^{2-}]$ mg/l	$[Cl]_a$ ppb	Mil·licoulombs		$[Cl]_d$ ppb	Recuperació %
		mC	$mC_{\text{corregits}}$		
6,3	198	55,8593	52,1652	191,7	95,83
63	198	48,3780	44,6839	164,2	82,92
157	198	201,9427	198,2486	729,4	367,90

Taula XXXVI. Interferència de la concentració del sulfat de crom (III) basificat ($[Cr^{3+}]$) en l'anàlisi dels AOX. Concentració d'AOX afegits ($[Cl]_a$) i detectats ($[Cl]_d$), senyal de mil·licoulombs detectats (mC) i mil·licoulombs corregits amb el blanc (mC_{corregits}), valor mig d'AOX de les tres repeticions (AOX_m) i la corresponent desviació estàndard (de).

Sulfat de crom (III) basificat (preparat comercial)

$[Cr^{3+}]$ g/l	$[Cl]_a$ ppb	Mil·licoulombs		$[Cl]_d$ ppb	AOX _m (de) ppm	Recuperació %
		mC	mC _{corregits}			
0,6	198	59,1502	55,4661	203,8	203 (8)	102,7
		61,9247	57,4942	211,2		
		57,4769	53,0464	194,9		
1,5	198	59,9000	55,1506	202,6	211 (7)	106,5
		72,0431	58,6031	215,3		
		71,9324	58,4924	214,9		
3	198	57,4402	54,1193	198,8	204 (9)	103,3
		57,7262	51,4053	199,9		
		61,7322	58,4113	214,6		
6	198	71,5471	66,8306	245,5	260 (29)	131,5
		69,0862	65,7090	241,4		
		83,3696	79,9924	293,9		

Taula XXXVII. Anàlisi dels AOX per coulombimetria d'una dissolució patró de clorur sòdic $[Cl]_i$ amb un patró de p-clorofenol $[Cl]_a$ i sense, i d'una mostra de sal de conservació de les pells dissolta i filtrada a 0,45 µm. S'hi especifiquen la concentració de compostos orgànics halogenats (AOX_m) detectats, expressats en ppm, i el coeficient de variació (CV) expressat en percentatge.

Patró de clorur sòdic				Sal de conservació de les pells en brut				
$[Cl]_i$ mg/l	$[Cl]_a$ ppb	AOX _m ppm	CV %	Mostra	$[Cl]$ mg/l	TOC mg/l	AOX _m ppm	CV %
104,5	0	< 0,014	1,61	I	106,9	0,443	< 0,014	25,51
105,0	50	0,0498	1,25					

Taula XXXVIII. Anàlisi dels AOX per coulombimetria d'uns productes auxiliars halogenats. S'hi especifiquen la concentració de compostos orgànics halogenats (AOX_m) detectats, expressats en ppm, i el coeficient de variació (CV) expressat en percentatge.

Engreixant Lipsol (tipus amina sulfonada)				Engreixant SWS (tipus greix de lecitina sulfatada)			
[Lipsol] mg/l	TOC mg/l	AOX _m ppm	V %	[SWS] Dilució	TOC mg/l	AOX _m ppm	CV %
49980	17628	1264	6,25	1/50000	360800	14790,25	5,73

Taula IXL. Anàlisi dels AOX per coulombimetria dels banys residuals filtrats a 0,45 µm. S'hi especifiquen la mostra (en concret, el número de lot), si la concentració de clorurs inorgànics està entre 0,5 g/l i 1,0 g/l (*), la concentració dels compostos orgànics halogenats (AOX_m) detectats, expressats en ppm, i el coeficient de variació (CV), expressat en percentatge, (nd) si no s'ha pogut calcular. En alguns banys residuals es detalla si la pell s'ha processat des de brut a la mateixa empresa (origen: MC) o si pel contrari s'ha comprat semiprocessada (origen: N.).

Ir remull			Ir rentat de dessulfuració de la llana		
Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %	Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %
75885/3 *	3,502	0,27	35888	0,4	31,17
15972/1 *	1,3	7	30970	< 0,8	-
75893/3	1,0	nd	15008	< 0,4	-
38032	< 0,70	-			
35000	0,9	28			
35040	1,0	14			

Desencalçament			Rendiment		
Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %	Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %
81982/2	1,5	9,08	15937/3	< 0,68	-
15977	< 0,27	-	20940/3	< 0,27	-
16001	< 0,14	-	15972/3	1,6	8,07
			15977/3	< 0,27	-
			99015	< 0,97	-

Piquelatge			Desgreixatge desemulsionat i sense (s. d.)		
Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %	Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %
15953/3	3,6	54,01	I	1,6	n.d.
81982/2	2,8	42,94	II	1,1	38,58
15977/3 *	3,0	2,59	III	1,2	12,74
35043	5,4	7,37	15389 (s. d.)	1,7	12,87
18048	4,5	44,97			
35052	4,0	31,96			

Les mostres I, II i III no són un tipus de pell en concret ja que el bany de desgreixatge que s'ha de desemulsionar es recull de diferents lots junts i, per tant, es tracten barrejats.

Adobament				Readobatge			
Mostra Lot	Origen	AOX _m ppm	CV Lot	Mostra Lot	Origen	AOX _m ppm	CV %
15000	MC	< 0,4	-	15003	MC	< 0,7	-
39012	MC	1,7	30,94	38027/7	MC	< 0,7	-
35378	N	16	19,10				
15404	N	2,9	0,5				

Greixatge			Tintura (greixatge fet amb halogenat (Si))		
Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %	Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %
69228/10 (L)	25	6,95	15002	0,44	6,70
15211/2 (S)	184	13,21	35256/6 (Si)	3	41,08
15211/24 (No)	2,2	11,24	15001	0,91	0,66
38032/1 (No)	6,4	n.d.	92019	1,1	17,76
			92206 (Si)	15,5	3,09

Greixatge fet amb greixants halogenats: L = Lipsol i S = SWS

Greixatge fet sense greixants halogenats (No)

Bassa d'homogeneïtzació i aeració			Efluent del tractament fisicoquímic amb pH = 7		
Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %	Mostra Lot	AOX _m ppm	CV %
21/06/00	< 0,7	-	21/06/00	< 0,4	-
28/06/00	0,76	47,82	28/06/00	0,37	nd
13/10/00	< 0,2	-	13/10/00	< 0,14	-
17/11/00	1,21	30,31	09/01/01	0,59	13,19
09/01/01	1,53	4,21	06/02/02	0,8	18,95
29/03/01	0,42	10,21			
06/02/02	0,45	n.d.			

Efluent del tractament biològic		
Mostra	AOX _m ppm	CV %
21/06/00	0,38	nd
28/06/00	< 0,2	-
13/10/00	0,20	49,82
08/07/00	0,7	18,29
29/03/01	0,6	29,16
06/02/02	0,17	3,43

En els tres punts de mostreig de l'estació depuradora de les aigües conjuntes les mostres amb la mateixa data de referència corresponen a l'aigua recollida el mateix dia i a la mateixa hora.

Annex 15. Resultats dels assaigs de toxicitat aguda dels banys residuals de l'adob de pells

Annex 15.1 Toxicitat aguda en bacteris luminescents (*Vibrio fischeri*) (AFNOR T90-320)

Els resultats obtinguts per al *Vibrio fischeri* després d'una exposició de 15 minuts es presenten a la **taula XL**. S'ha determinat el percentatge d'inhibició de la luminescència per a cadascun dels banys residuals i s'ha calculat la EC₅₀ seguint el model lògit.

Taula XL . Assaig d'inhibició de la bioluminescència (*Vibrio fischeri*) dels banys residuals filtrats a 0,45 µm. S'hi especifiquen el percentatge d'efluent utilitzat, la intensitat d'emissió lumínica a temps zero i quan han passat 15 minuts (I. lum.), el percentatge d'inhibició de la llum (Inh. %) i el resultat expressat com a percentatge de la concentració efectiva del 50 % en volum (CE₅₀ % v/v) amb el corresponent interval de confiança (IC 95 %).

1r REMULL									
	Lot 37987			Lot 38032			Lot 35000		
Efluent %	I. lum. t ₀	I. lum.	Inh. %	I. lum. t ₀	I. lum. t _{15 min}	Inh. %	I. lum. t ₀	I. lum. t _{15 min}	Inh. %
Control	95	79		93	58		96	65	
5,625	97	61	24,4	82	30	41,3	98	35	47,3
11,250	94	51	34,8	80	22	55,9	97	16	75,6
22,500	94	31	60,3	75	17	63,7	78	1	98,1
45,000	94	14	82,1	79	6	87,8	81	3	94,5
	α	β	R ²	α	β	R ²	α	β	R ²
	0,7501	1,1870	0,9754	0,8641	0,9743	0,9100	0,4173	0,8473	0,7040
			15,38		CE ₅₀ % (v/v)	9,426		CE ₅₀ % (v/v)	7,036
IC del 95%		10,62	22,27	IC	3,963	22,42	IC	0,898	55,1

2n REMULL						
	Lot 37987			Lot 35000		
Efluent %	I. lum. t ₀	I. lum. t _{15 min}	% Inh.	I. lum. t ₀	I. lum. t _{15 min}	% Inh.
Control	101	94		93	62	
5,625	96	85	4,9	91	38	37,4
11,250	94	73	16,6	84	26	53,6
22,500	95	60	32,1	80	15	71,9
45,000	94	38	56,6	76	5	90,1
	α	β	R ²	α	β	R ²
	0,6493	1,5594	0,9912	0,7531	0,9746	0,9757
			36,25		CE ₅₀ % (v/v)	9,43
IC 95%		26,26	50,05	IC 95%	6,049	14,71

3r REMULL							
Lot 37987				Lot 35000			
Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.	Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.
	t_0	$t_{15 \text{ min}}$			t_0	$t_{15 \text{ min}}$	
Control	104	87		Control	83	67	
5,625	101	68	19,5	2,8125	83	36	46,3
11,250	96	58	27,8	5,6250	65	23	56,2
22,500	100	27	67,7	11,250	64	9	82,6
45,000	97	4	95,1	22,500	60	0,1	-
CE ₅₀ % (v/v)	α	β		CE ₅₀ % (v/v)	α	β	
13,77	0,4359	1,1388	0,9323	3,73	0,7422	0,834	0,9132
IC 95%		7,37	25,71	IC 95%		0,262	53,25

PRIMER RENTAT DE DESSULFURACIÓ DE LA LLANA							
Lot 15985				Lot 18047			
Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.	Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.
	t_0	$t_{15 \text{ min}}$			t_0	t	
Control	94	85		Control	92	82	
0,225	92	72	13,5	0,2812	85	74	-
0,450	89	60	25,4	0,5620	89	69	13
0,900	89	52	35,4	1,1250	78	53	23,8
1,800	88	36	54,8	2,2500	73	18	72,3
CE ₅₀ % (v/v)	α	β		CE ₅₀ % (v/v)	α	β	
1,51	1,036	1,5782	0,9909	1,54	0,4491	1,4890	0,9267
IC 95%		1,0804	2,123	IC 95%		0,163	14,6

ENCALCINAMENT				DESENCALCINAMENT			
Lot 35045				Lot 92984			
Efluent %	I. lum. t_0	I. lum. $t_{15 \text{ min}}$	% Inh.	Efluent %	I. lum. t_0	I. lum. $t_{15 \text{ min}}$	% Inh.
Control	103	82		Control	81	65	
0,225	86	54	21,1	5,625	82	43	34,7
0,450	79	34	45,9	11,250	75	28	53,5
0,900	79	12	80,9	22,500	76	4	93,4
1,800	77	0,1	-	45,000	72	0,1	-
CE ₅₀ % (v/v)	α	β		CE ₅₀ % (v/v)	α	β	
0,45	0,4975	1,0537	0,9911	8,52	0,3852	0,9306	0,9144
IC 95%		0,2296	0,8916	IC 95%		0,802	90,63

RENDIMENT			
Lot 13066			
Efluent %	I. lum. t_0	I. lum. $t_{15 \text{ min}}$	% Inh.
Control	93	84	
0,5625	91	56	31,9
1,1250	93	50	40,5
2,2500	91	43	47,7
4,5000	93	8	90,5
CE ₅₀ % (v/v)	α	β	
1,37	0,5828	1,1376	0,7841
IC 95%		0,448	4,21

PIQUELATGE											
Lot 15977				Lot 35043				Lot 18048			
Efluent %	t ₀	t _{15 min}	Inh. %	Efluent %	t ₀	t _{15 min}	Inh. %	Efluent %	t ₀	t _{15 min}	Inh. %
Control	73	58		Control	88	79		Control	90	80	
5,625	74	46	21,8	0,225	87	44	43,7	0,1125	87	48	37,9
11,250	74	37	37,1	0,450	80	42	41,5	0,225	71	32	49,3
22,500	71	22	61	0,900	73	26	60,3	0,450	64	14	75,4
45,000	74	10	83	1,800	69	15	75,8	0,900	64	10	82,4
α	β	R^2		α	β	R^2		α	β	R^2	
0,7183	1,1842	0,991		1,2012	1,0761	0,857		0,9200	0,9875	0,963	
CE % (v/v)	15,28			CE ₅₀ % (v/v)	0,48			% (v/v)	0,19		
IC	12,35	18,92		IC	0,1828	1,244		IC	0,1138	0,332	

DESGREIXATGE			
Lot 15389			
Efluent %	I. lum. t ₀	I. lum. t _{15 min}	% Inh.
Control	94	69	
0,0375	90	39	41,0
0,0750	88	21	67,5
0,1500	86	9	85,7
0,3000	79	0,3	-
CE ₅₀ % (v/v)	α	β	R^2
0,0472	0,8505	0,6419	0,999
IC 95%		0,0436	0,0513

READOBATGE						
Lot 35041				Lot 15390		
Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.	I. lum.	I. lum.	% Inh.
	t_0	$t_{15 \text{ min}}$		t_0	$t_{15 \text{ min}}$	
Control	105	80		85	74	
0,1125	97	63	14,8	85	27	63,5
0,225	89	46	32,2	78	18	73,5
0,450	87	36	45,7	75	10	84,7
0,900	72	22	59,9	63	3	94,5
	α	β	R^2	α	β	R^2
	0,9628	1,4392	0,9777	0,8793	0,6161	0,96111
			0,55	CE ₅₀ % (v/v)		0,08
IC 95%		0,3568	0,847	IC	0,032	0,213

GREIXATGE			
Lot 15313			
Efluent %	I. lum.	I. lum.	% Inh.
		$t_{15 \text{ min}}$	
Control	99	82	
0,5625	97	47	41,5
1,125	96	27	66,0
2,250	95	15	80,9
4,500	94	10	87,2
CE ₅₀ % (v/v)	α	β	
0,07	0,8945	0,8440	0,9750
IC 95%		0,0404	0,121

TINTURA									
	Lot 15001			Lot 35288					
Efluent %	I. lum.		%	I. lum.	I. lum.	Inh.	I. lum.		%
	t ₀	t _{15 min}		t	t _{15 min}		t _{15 min}		
Control	90	93		123	106		118	95	
0,5625	92	86	9,5	118	72	29,2	113	70	23,1
1,125	89	75	18,4	110	54	43	108	48	44,8
2,250	83	13	84,8	106	38	58,4	107	36	58,2
4,500	80	0,1	-	93	26	67,6	100	20	75,2
	β		R^2	β		R^2	β		R^2
	0,3099	1,1415	0,887	1,2536	1,2144	0,990	0,9152	1,1993	0,987
			1,38	CE ₅₀ % (v/v)		1,64	CE ₅₀ % (v/v)		1,58
IC 95%	0,104		18,37	IC	1,306	2,056	IC	1,213	2,064

BASSA D'HOMOGENEÏTZACIÓ I				EFLUENT DEL T. FISICOQUÍMIC			BIOLÒGIC		
AERACIÓ							7/12/01		
Efluent %	I. lum.		Inh.	I. lum.	I. lum.	Inh.	I. lum.		Inh.
	t ₀	t _{15 min}		t ₀	t _{15 min}		t ₀	t _{15 min}	
Control	109	91		72	56		88	54	
5,625	109	82	9,9	71	48	16,1	85	51	-
11,25	102	78	8,4	64	40	31,7	86	47	10,9
22,50	95	55	30,7	72	41	43,5	86	42	20,4
45,00	86	39	45,7	57	19	55,3	78	30	37,3
	α	β	R^2	α	β	R^2	α	β	R^2
	1,6660	0,7653	0,848	1,6022	0,9176	0,919	1,8569	0,8769	0,998
			> 45,00	CE ₅₀		40,02	CE ₅₀		> 45,00
			% (v/v)	%			%		
IC 95%	-		-	IC	13,81	115,97	IC	-	-
			16,04	CE ₂₀		6,798	CE ₂₀		21,33
			% (v/v)	%			%		
IC 95%	6,4		40,21	IC	3,886	11,89	IC	16,13	28,20

Annex 15.2 Reproductibilitat de l'assaig amb bacteris bioluminescents

A més a més de controlar el bon funcionament de l'assaig es va comparar la utilització del diluent del fabricant amb la d'un diluent preparat al laboratori, els quals tenien la mateixa composició. La prova es va fer amb un patró de fenol amb una concentració de 100 ppm i un temps d'exposició de tan sols 5 minuts, ja que el fenol produeix una inhibició molt ràpida (Microbiotics Corporation, 1995b).

Taula XLI. Resultats dels controls periòdics del procediment analític amb un patró de 100 ppm de fenol. S'hi especifiquen el percentatge d'efluent utilitzat, la intensitat d'emissió lumínica a temps zero i després de 5 minuts (I. llum), el percentatge d'inhibició de la llum (Inh. %) i la procedència del diluent utilitzat.

FENOL						
Diluent preparat				Diluent de Microtox®		
Efluent %	I. llum t ₀	I. llum t _{5 min}	% Inh.	I. llum t ₀	I. llum t _{5 min}	% Inh.
Control	95	58		97	62	
5,625	86	42	20,0	88	46	18,2
11,250	82	33	34,1	90	39	32,2
22,500	77	20	57,5	87	24	56,8
45,000	70	12	71,9	79	15	70,3
	α	β	R ²	α	β	R ²
	0,8683	1,2775	0,99457	0,8467	1,3036	0,99049
	% (v/v)	18,95		CE ₅₀ % (v/v)	20,12	
Interval de confiança 95%		15,85	22,64	Int. conf. 95 %	15,82	25,59
FENOL						
Diluent de Microtox®						
Efluent %	I. llum t ₀	I. llum t _{5 min}	% Inh.			
Control	87	54				
5,625	83	39	24,3			
11,250	84	31	40,5			
22,500	78	21	56,6			
45,000	74	13	71,7			
	α	β	R ²			
	1,0111	1,2372	0,99883			
	% (v/v)	17,27				
Interval de confiança 95%		15,92	18,72			

Tal com podem veure a la **taula XLI**, els resultats confirmen que l'assaig es fa correctament, ja que el valor estàndard acceptat d' EC_{50} està entre 13 mg/l i 26 mg/l (Microbiotics Corporation, 1995c).

Annex 15.3 Toxicitat aguda amb alga (*Scenedesmus subspicatus*) (OCDE 201, 1984)

Els resultats de toxicitat aguda obtinguts amb l'alga *Scenedesmus subspicatus* després d'una exposició de 72 hores als banys residuals es presenten a la **taula XLII**, on es dona el percentatge d'inhibició del creixement per a cadascuna de les concentracions assajades.

Per a l'estimació dels paràmetres del model s'haurien d'haver utilitzat només els valors d'inhibició del creixement que estan compresos entre el 10 % i el 90 %, tal com ho recomana la norma 201 OCDE (1984), però la falta de valors per poder fer els càlculs i poder donar un resultat aproximat no s'ha tingut en compte en el càlcul dels resultats d'alguna mostra.

Taula XLII. Assaig d'inhibició del creixement d'una alga (*Scenedesmus subspicatus*) dels banys residuals filtrats a 0,45 μm . S'hi especifiquen el percentatge d'efluent utilitzat, la densitat òptica a temps zero i passades 72 hores (DO t_0 t_{72}), el percentatge d'inhibició del creixement (Inh. %), el resultat estimat, per màxima versemblança, dels paràmetres α i β pel model lògic, els seus errors estàndard (e. e.), i el resultat expressat com a CI_{50} amb el corresponent interval de confiança (IC 95%).

1r REMULL							
Lot 35000				Lot 30066			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t_0				t_0		
Blanc	0,155	0,473	0,000	Blanc	0,0735	0,145	0,000
1	0,145	0,539	0,000	1	0,0735	0,161	0,000
3,5	0,133	0,498	0,000	3,5	0,0735	0,183	0,000
10	0,143	0,499	0,000	35	0,0735	0,125	27,972
35	0,138	0,536	0,000	50	0,0735	0,106	53,981
80	0,189	0,429	24,568	80	0,0735	0,051	100,000
CI_{50}	$\alpha \pm e. e.$	-		CI_{50}	$\alpha \pm e. e.$	-19,8189	2,3036
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	-		% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	5,21851	0,6017
> 80	IC 95%	-	-	44,60	IC 95%	-	-

2n REMULL							
Lot 35000				Lot 30066			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t ₀				t ₀		
Blanc	0,155	0,473	0,000	Blanc	0,078	0,154	0,000
1	0,150	0,496	0,000	10	0,078	0,220	0,000
3,5	0,149	0,453	4,329	35	0,078	0,200	0,000
10	0,147	0,555	0,000	80	0,078	0,134	26,316
35	0,141	0,583	0,000				
80	0,138	0,366	28,257				
CI ₅₀	α ± e. e.	-		CI ₅₀	α ± e. e.	-	
% (v/v)	β ± e. e.	-		% (v/v)	β ± e. e.	-	
> 80	IC 95%	-	-	> 80	IC 95%	-	-

3r REMULL							
Lot 35000				Lot 30066			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t ₀				t ₀		
Blanc	0,191	0,447	0,000	Blanc	0,0235	0,055	0,000
0,01	0,192	0,454	0,000	1	0,0235	0,058	0,000
0,035	0,193	0,436	5,127	3,5	0,0235	0,071	0,000
0,1	0,189	0,427	7,275	10	0,0235	0,072	0,000
1	0,199	0,423	12,598	35	0,0235	0,056	0,000
35	0,187	0,350	36,426	80	0,0235	0,110	0,000
80	0,175	0,250	- ¹				
CI ₅₀	α ± e. e.	-		CI ₅₀	α ± e. e.	-	
% (v/v)	β ± e. e.	-		% (v/v)	β ± e. e.	-	
> 35	IC 95%	-	-	> 80	IC 95%	-	-

Nota: ¹ Hi ha interferència pel color que té la mostra i no es pot calcular el % d'inhibició

PRIMER RENTAT DE DESSULFURACIÓ DE LA LLANA			
Lot 18047			
Efluent %	DO		% Inh.
	t_0		
Blanc	0,069	0,121	0,000
0,035	0,069	0,110	20,388
0,1	0,069	0,107	27,187
3,5	0,069	0,089	62,136
10	0,069	0,078	82,524
35	0,069	0,040	100,00*
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	0,14736	0,1177
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	0,47931	0,05051
0,735	IC 95%	0,45484	1,1994

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀

ENCALCINAMENT							
Lot 35045				Lot 15004			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t_0				t_0		
Blanc	0,105	0,195	0,000	Blanc	0,091	0,171	0,000
0,1	0,105	0,184	12,707	0,1	0,091	0,158	15,72
0,35	0,105	0,146	54,143	0,35	0,091	0,151	24,53
1	0,105	0,117	86,187	1	0,091	0,122	61,01
3,5	0,105	0,014	100,00*	35	0,091	0,093	97,48
				80	0,091	0,082	100,00*
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	1,85768	0,2445	CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	0,26608	0,1481
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	1,63348	0,18104	% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	0,96478	0,10827
0,321	IC 95%	0,26775	0,3823	0,759	IC 95%	0,29156	4,5907

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀

DESENCALCINAMENT							
Lot 81982				Lot 15977			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t ₀				t ₀		
Blanc	0,265	0,579	0,000	Blanc	0,133	0,290	0,000
1	0,265	0,787	0,000	1	0,125	0,339	0,000
3,5	0,265	0,691	0,000	3,5	0,126	0,372	0,000
10	0,265	0,581	0,000	10	0,126	0,392	0,000
35	0,265	0,614	0,000	35	0,119	0,446	0,000
80	0,265	0,452	40,000	80	0,124	0,465	0,000
CI ₅₀	α ± e. e.	-		CI ₅₀	α ± e. e.	-	
	β ± e. e.	-			β ± e. e.	-	
> 80	IC 95%	-	-	> 80	IC 95%	-	-

DESENCALCINAMENT				RENDIMENT			
Lot 92056				Lot 15977			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t ₀				t ₀		
Blanc	0,034	0,084	0,000	Blanc	0,229	0,488	0,000
1	0,034	0,103	0,000	6,2	0,231	0,513	0,000*
3,5	0,034	0,149	0,000	8	0,227	0,484	0,579
10	0,034	0,150	0,000	10	0,228	0,346	54,440
35	0,034	0,122	0,000	17	0,215	0,324	57,915
80	0,034	0,073	21,212	29	0,224	0,281	77,896
				37	0,216	0,266	80,598
				48	0,217	0,251	86,680
				62	0,216	0,237	91,863
				80	0,211	0,213	99,260*
CI ₅₀	α ± e. e.	-		% (v/v)	α ± e. e.	-5,0115	0,4308
	β ± e. e.	-			β ± e. e.	1,83278	0,14188
> 80	IC 95%	-	-	15,400	IC 95%	6,72594	24,647

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀

PIQUELATGE											
Lot 81982				Lot 15977				Lot 35052			
Efluent %	D O		Inh.	Efluent %	D O		Inh.	Efluent %	D O	Inh.	
	t ₀		%		t ₀		%		t ₀	t	
Blanc	0,22	0,466	0,00	Blanc	0,17	0,325	0,00	Blanc	0,03	0,095	0,00
2,9	0,21	0,429	10,8	2,9	0,17	0,501	0,0*	0,035	0,03	0,085	16,6
3,7	0,21	0,411	21,8	3,7	0,16	0,281	25,4	0,1	0,03	0,076	30,8
4,8	0,20	0,404	19,1	4,8	0,16	0,227	57,0	1	0,03	0,062	54,1
6,2	0,21	0,409	22,4	6,2	0,15	0,201	71,5	3,5	0,03	0,052	70,8
8	0,21	0,379	34,0	8	0,16	0,160	100*	10	0,03	0,038	95,0
10	0,21	0,368	37,5					35	0,03	0,026	100*
17	0,21	0,347	46,5								
29	0,21	0,327	56,3								
37	0,20	0,315	56,5								
$\alpha \pm e. e.$	-2,6219	0,226		$\alpha \pm e. e.$	-6,0059	0,9738		$\alpha \pm e. e.$	0,2252	0,1245	
$\beta \pm e. e.$	0,8476	0,089		$\beta \pm e. e.$	3,8707	0,6179		$\beta \pm e. e.$	0,5106	0,6368	
CI ₅₀	% (v/v)	22,05		CI	% (v/v)	4,72		CI ₅₀	% (v/v)	0,643	
IC 95%	18,007	28,806		IC 95%	4,409	5,038		IC 95%	0,4195	1,0422	

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀

DESGREIXATGE			
Lot 13064			
Efluent %	DO		
	t ₀		% Inh.
Blanc	0,078	0,121	0,000
0,10	0,078	0,144	13,636
0,17	0,078	0,140	19,481
0,29	0,078	0,113	54,545
0,37	0,078	0,093	80,519
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	3,61391	0,4192
% (v/v)		2,60806	0,28034
0,2502	IC 95%	-	-

ADOBAMENT							
Lot 77978				Lot 13064			
Efluent %	DO			Efluent %	DO		
	t ₀		% Inh.				% Inh.
Blanc	0,260	0,666	0,000	Blanc	0,093	0,185	0,000
0,01	0,253	0,646	3,079*	0,37	0,093	0,175	10,87
0,035	0,245	0,608	10,468	0,62	0,093	0,161	25,54
1	0,256	0,458	50,246	0,8	0,093	0,152	35,87
3,5	0,258	0,393	66,718	1	0,093	0,138	51,09
80	0,262	0,280	95,413	1,7	0,093	0,117	73,91
				2,9	0,093	0,110	80,98
				3,7	0,093	0,106	85,33
CI ₅₀	α ± e. e.	-0,0189	0,1302	CI ₅₀	α ± e. e.	-0,1644	0,0904
% (v/v)	β ± e. e.	0,65004	0,06603	% (v/v)	β ± e. e.	1,6928	0,1350
1,0295	IC 95%	0,68188	1,5167	1,102	IC 95%	0,9923	1,2235

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀

READOBATGE							
Lot 15345				Lot 15390			
Efluent %	DO			Efluent %	DO		
	t ₀		% Inh.		t ₀		% Inh.
Blanc	0,269	0,675	0,000	Blanc	0,031	0,066	0,000
0,035	0,273	0,650	7,112	0,37	0,031	0,056	28,571
0,1	0,267	0,629	10,868	0,48	0,031	0,051	42,857
3,5	0,266	0,484	46,520	0,62	0,031	0,048	52,857
10	0,244	0,436	52,924	0,8	0,031	0,045	60,000
35	0,251	0,289	90,548	1	0,031	0,042	68,571
80	0,265	0,219	100,00*	1,7	0,031	0,036	87,143
CI ₅₀	α ± e. e.	-0,8199	0,1356	CI ₅₀	α ± e. e.	0,8772	0,1183
% (v/v)	β ± e. e.	0,6158	0,0553	% (v/v)	β ± e. e.	1,7316	0,2005
3,786		0,7397	19,052	0,603	IC 95%	0,53794	0,6664

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀

GREIXATGE							
Lot 35288				Lot 15404			
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t						
Blanc	0,106	0,179	0,000	Blanc	0,069	0,129	0,000
1	0,106	0,177	2,740	0,035	0,069	0,115	22,689
3,5	0,106	0,166	18,493	0,1	0,069	0,110	31,933
10	0,106	0,135	60,274	0,35	0,069	0,100	48,739
35	0,106	0,063	100,00*	1	0,069	0,078	85,714
				3,5	0,069	0,074	92,437
				80	0,069	0,049	100,00*
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	-3,6621	0,4415	CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	1,30309	0,1511
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	1,76638	0,23207	% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	0,85391	0,0782
7,950	IC 95%	6,67957	9,863	0,2174	IC 95%	0,08073	0,5034

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀

TINTURA			
Lot 15001			
Efluent %	DO		% Inh.
	t ₀		
Blanc	0,192	0,750	0,000
10	0,247	0,658	26,478
17	0,271	0,601	40,726
29	0,242	0,568	41,667
37	0,257	0,550	47,446
48	0,256	0,512	54,167
62	0,260	0,474	61,604
80	0,236	0,432	64,830
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	-2,6879	0,4286
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	0,7441	0,1194
37,054	IC 95%	30,0616	46,506

BASSA D'HOMOGENEÏTZACIÓ				EFLUENT DEL T. FÍSICOQUÍMIC			
I AERACIÓ		07/12/01				07/12/01	
Efluent %	DO		% Inh.	Efluent %	DO		% Inh.
	t_0				t_0		
Blanc	0,056	0,100	0,000	Blanc	0,056	0,090	0,000
0,01	0,056	0,109	0,000	0,01	0,056	0,095	0,000
0,035	0,056	0,101	0,000	0,035	0,056	0,100	0,000
0,1	0,056	0,118	0,000	0,1	0,056	0,102	0,000
0,35	0,056	0,122	0,000	0,35	0,056	0,105	0,000
1	0,056	0,112	0,000	1	0,056	0,111	0,000
3,5	0,056	0,132	0,000	3,5	0,056	0,124	0,000
10	0,056	0,119	0,000	35	0,056	0,118	0,000
35	0,056	0,172	0,000	80	0,056	0,131	0,000
80	0,056	0,263	0,000				
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	-	-	CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	-	-
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	-	-	% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	-	-
> 80	IC 95%	-	-	> 80	IC 95%	-	-

EFLUENT T. BIOLÒGIC			
07/12/01			
Efluent %	DO		% Inh.
	t_0		
Blanc	0,056	0,099	0,000
0,01	0,056	0,102	0,000
0,035	0,056	0,098	3,488
0,1	0,056	0,095	10,465
0,35	0,056	0,102	0,000
1	0,056	0,097	4,651
3,5	0,056	0,095	9,302
10	0,056	0,098	2,326
35	0,056	0,125	0,000
80	0,056	0,116	0,000
CI ₅₀	$\alpha \pm e. e.$	-	-
% (v/v)	$\beta \pm e. e.$	-	-
> 80	IC 95%	-	-

Annex 15.4 Toxicitat aguda en cèl·lules de peix *in vitro* (*Oncorhynchus mykiss*) (Tarazona, Cebrian i Castaño (1993))

En la següent **taula XLIII** es presenten les concentracions d'efluent residual, les densitats òptiques i el percentatge de viabilitat i adhesió cel·lular que s'han determinat per calcular la CE₅₀.

Taula XLIII. Assaig de toxicitat aguda en cèl·lules de peix *in vitro* dels banys residuals filtrats a 0,45 µm S'hi especifiquen el percentatge d'efluent utilitzat, la densitat òptica a 550 nm després de 48 hores d'exposició (DO_{550 nm t 48 h}), el percentatge de viabilitat (Viab. %) o d'adhesió cel·lular (AC), el resultat estimat, per màxima versemblança, dels paràmetres α i β pel model lògit, els seus errors estàndard (e. e.), i el resultat expressat com a CE₅₀ amb el corresponent interval de confiança (IC 95 %).

1r REMULL								
Lot 37987			Lot 20017			Lot 35040		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.
	t _{48h}	%		t _{48h}	%		t _{48h}	%
Blanc	0,0905	100,00	Blanc	0,049	100,00	Blanc	0,0350	100
6,56	0,11125	100,0*	2,44	0,05099	104,1*	1,43	0,03016	86,190
10,94	0,06762	74,723	4,07	0,045	91,837	2,4	0,02987	85,357
18,23	0,04725	52,209	6,79	0,032	65,306	3,99	0,02485	71,020
30,39	0,0425	46,961	11,32	0,021	42,857	6,7	0,024	68,571
50,65	0,03637	40,193	18,87	0,01866	38,095	11,1	0,02257	64,490
84,42	0,013	14,364	31,46	0,0196	40,000	18,51	0,01812	51,786
			52,44	0,0155	31,633	30,85	0,01333	38,095
			87,4	0,01328	27,114	51,4	0,01166	33,333
						85,71	0,0095	27,143
	3,7101	0,489	$\alpha \pm e. e.$	-0,8117	0,0851	$\alpha \pm e. e.$	2,14485	0,1764
$\beta \pm e. e.$	-1,1458	0,142	$\beta \pm e. e.$	2,2965	0,2605	$\beta \pm e. e.$	-0,719	0,06147
CI	% (v/v)	25,48		% (v/v)	16,93			19,75
	12,397	42,934		6,7676	37,481	IC 95%	16,089	24,777

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀.

1r REMULL								
Lot 35040			Lot 35000			Lot 35000		
Test d'adhesió cel·lular			Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	AC %	Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	%	Efluent %	550nm	%
Blanc	0,5585	100,00	Blanc	0,0295	100	Blanc	0,1923	100
1,46	0,51102	91,499	2,39	0,02862	97,03*	18,51	0,16849	87,640
2,44	0,47551	85,141	3,99	0,02299	77,960	30,6	0,13786	71,710
4,07	0,47899	85,765	6,66	0,02283	77,400	51,42	0,10512	54,680
6,79	0,40784	73,025	30,85	0,01674	56,770	85,71	0,07500	39,010
11,32	0,35538	63,632	51,42	0,00709	24,040			
18,87	0,28410	50,870	85,71	0,00249	8,470			
31,45	0,23326	41,767						
52,42	0,09181	16,439						
$\alpha \pm e. e.$	2,9932	0,225	$\alpha \pm e. e.$	3,1438	0,3158	$\alpha \pm e. e.$	6,19683	0,8072
$\beta \pm e. e.$	-1,0376	0,083	$\beta \pm e. e.$	-1,0479	0,0960	$\beta \pm e. e.$	-1,509	0,20999
CI ₅₀	% (v/v)	17,89	CI ₅₀	% (v/v)	20,09	CI ₅₀	% (v/v)	60,73
IC 95%	15,208	21,467	IC 95%	3,5134	78,204	IC 95%	52,213	74,123

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

2n REMULL		
Lot 35000		
Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %
Blanc	0,05485	100,00
6,6	0,05475	100,0*
11,01	0,04499	82,191
30,6	0,03599	65,753
51	0,02633	48,097
$\alpha \pm e. e.$	4,0916	0,749
$\beta \pm e. e.$	-1,041	0,217
CI ₅₀	% (v/v)	50,93
IC 95%	39,146	82,174

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

3r REMULL								
Lot 37987			Lot 35000			Lot 35000		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	AC
	t _{48h.}	%		t _{48h.}	%		t _{48h.}	%
Blanc	0,11133	100,00	Blanc	0,0491	100,00	Blanc	0,1927	100,00
2,38	0,0864	77,58	1,43	0,0491	100,0*	1,43	0,1927	100,0*
6,63	0,0744	66,80	2,39	0,0386	78,62	2,39	0,1626	84,40
18,42	0,0596	53,51	3,99	0,0365	74,30	3,99	0,1496	77,64
30,7	0,0576	51,74	6,66	0,0350	71,24	6,6	0,1445	75,00
51,16	0,0398	35,70	11,01	0,0237	48,17	18,51	0,0742	38,49
85,27	0,0318	28,59	18,51	0,0153	31,21	30,85	0,0457	23,72
			30,85	0,0022	4,58*	51,42	0,0434	22,51
			51,42	0,0025	5,08*			
			85,71	0,0025	5,08*			
$\alpha \pm e. e.$	1,8352	0,245	$\alpha \pm e. e.$	2,5375	0,3042	$\alpha \pm e. e.$	2,80127	0,2532
$\beta \pm e. e.$	-0,5898	0,076	$\beta \pm e. e.$	-1,0768	0,1434	$\beta \pm e. e.$	-1,0829	0,09384
CI ₅₀	% (v/v)	22,45	CI ₅₀	% (v/v)	10,55	CI ₅₀	% (v/v)	13,28
IC 95%	16,771	30,471	IC 95%	7,0585	22,796	IC 95%	11,175	15,880

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀.

PRIMER RENTAT DE DESSULFURACIÓ DE LA LLANA								
Lot 15985			Lot 18047			Lot 18047		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	AC
	t _{48h.}	%		t _{48h.}	%		t _{48h.}	%
Blanc	0,0363	100,00	Blanc	0,1305	100,00	Blanc		100,00
6,84	0,0363	100,0*	30,85	0,11733	89,910	30,85	0,38114	86,009
11,41	0,0310	85,51	51,42	0,06250	47,890	51,42	0,23185	52,320
19,02	0,0269	74,13	85,71	0,04333	33,200	85,71	0,19808	44,7000
31,7	0,0117	32,31						
52,84	0,0086	23,79						
88,07	0,0050	13,68						
$\alpha \pm e. e.$	6,3597	0,600	$\alpha \pm e. e.$	10,570	1,3823	$\alpha \pm e. e.$	7,70762	1,2755
$\beta \pm e. e.$	-1,908	0,174	$\beta \pm e. e.$	-2,5908	0,3439	$\beta \pm e. e.$	-1,826	0,3166
CI ₅₀	% (v/v)	27,98	CI ₅₀	% (v/v)	59,14	CI ₅₀	% (v/v)	68,03
IC 95%	19,098	39,523	IC 95%	-	-	IC 95%	-	-

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

ENCALCINAMENT								
Lot 15004			Lot 35045			Lot 35045		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	AC
	t _{48h.}	%		t _{48h.}	%		t _{48h.}	%
Blanc	0,0898	100,00	Blanc	0,0357	100,00	Blanc	0,1369	100,00
1,17	0,0898	100,0*	3,24	0,0357	100,0*	1,94	0,1369	100,0*
3,27	0,0875	97,49*	5,4	0,0162	45,470	3,24	0,1279	93,42*
5,45	0,0714	79,520	9	0,0136	38,050	5,4	0,0567	41,435
9,09	0,0412	45,960	15	0,0118	33,010	9	0,0557	40,669
15,15	0,0377	42,06	25	0,0042	11,890	15	0,0357	26,058
25,26	0,0359	39,97				25	0,0133	9,707
$\alpha \pm e. e.$	2,5514	0,474	$\alpha \pm e. e.$	1,6335	0,4829	$\alpha \pm e. e.$	1,73191	0,4963
$\beta \pm e. e.$	-1,0030	0,197	$\beta \pm e. e.$	0,2009	-85,05	$\beta \pm e. e.$	-1,0942	0,20909
CI ₅₀	% (v/v)	12,72	CI ₅₀	% (v/v)	5,167	CI ₅₀	% (v/v)	4,868
IC 95%	-	-	IC 95%	-	-	IC 95%	-	-

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀.

DESENCALCINAMENT								
Lot 15977			Lot 92984			Lot 92984		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	AC
	t _{48h.}	%		t _{48h.}	%		t _{48h.}	%
Blanc	0,0353	100,00	Blanc	0,0593	100,00	Blanc	0,7105	100,00
6,22	0,0323	91,360	18,69	0,0593	100,00	6,22	0,8853	124,595
10,36	0,0349	98,973	31,15	0,0484	81,646	10,36	1,2274	172,748
17,28	0,0295	83,569	51,92	0,0403	67,933	17,28	1,4944	210,327
28,8	0,0303	85,694	86,53	0,0320	54,008	28,80	1,5254	214,690
48	0,0277	78,511				48,00	1,3246	186,436
80	0,0268	75,779				80,00	1,3713	192,998
$\alpha \pm e. e.$			$\alpha \pm e. e.$			$\alpha \pm e. e.$		
$\beta \pm e. e.$			$\beta \pm e. e.$			$\beta \pm e. e.$		
CI ₅₀	% (v/v)	> 80	CI ₅₀	% (v/v)	> 86,5	CI ₅₀	% (v/v)	> 80
IC 95%	-	-	IC 95%	-	-	IC 95%	-	-

RENDIMENT		
Lot 15977		
Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %
Blanc	0,0460	100,00
10,36	0,0460	100,0*
17,28	0,0325	70,65
48	0,0219	47,6
80	0,0220	47,82
$\alpha \pm e. e.$	2,6987	0,722
$\beta \pm e. e.$	-0,6678	0,190
CI ₅₀	% (v/v)	56,88
IC 95%	40,114	105,97

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

PIQUELATGE								
Lot 15977			Lot 20017			Lot 35043		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %	Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %	Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %
Blanc	0,0620	100,00	Blanc	0,03675	100,00	Blanc	0,1404	100,00
1,34	0,0620	100,0*	1,47	0,03567	97,052	1,43	0,1176	83,776
6,22	0,0573	92,39*	2,46	0,02283	62,132	2,37	0,1050	74,800
17,28	0,0410	66,120	4,1	0,01775	48,299	3,96	0,0845	60,196
28,8	0,0097	15,720				11,01	0,0776	55,280
48	0,0082	13,22				18,36	0,0283	20,150
80	0,0072	11,61				30,6	0,0160	11,398
						51	0,0130	9,261*
$\alpha \pm e. e.$	5,8268	0,866	$\alpha \pm e. e.$	3,3561	0,4222	$\alpha \pm e. e.$	2,0923	0,2025
$\beta \pm e. e.$	-1,968	0,256	$\beta \pm e. e.$	-2,591	0,3752	$\beta \pm e. e.$	-1,0816	0,09353
CI ₅₀	% (v/v)	19,29	CI ₅₀	% (v/v)	3,651	CI ₅₀	% (v/v)	6,920
IC 95%	-	-	IC 95%	-	-	IC 95%	3,831	12,694

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀.

DESGREIXATGE					
Lot 15389			Lot 15389		
Test vermell neutre			Test d'adhesió cel·lular		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.	Efluent %	DO _{550nm}	AC
	t _{48h.}	%		t _{48h.}	%
Blanc	0,0988	100,00	Blanc	0,26850	100,00
0,04	0,09233	93,50*	0,04	0,21025	78,305
0,08	0,05933	60,08	0,08	0,14450	53,818
0,13	0,05266	53,33	0,13	0,13225	49,255
0,22	0,04700	47,59	0,37	0,10650	39,665
0,37	0,04050	41,01	0,62	0,09350	34,823
0,62	0,02599	26,32	1,03	0,02433	9,063*
$\alpha \pm e. e.$	-1,1587	0,219	$\alpha \pm e. e.$	-1,0514	0,1998
$\beta \pm e. e.$	-0,6456	0,129	$\beta \pm e. e.$	-0,5947	0,0957
CI ₅₀	% (v/v)	0,166	CI ₅₀	% (v/v)	0,170
IC 95%	0,1145	0,2199	IC 95%	0,0593	0,6093

* Valors no tinguts en compte a l'hora de calcular les CI₅₀.

TINTURA		
Lot 92019		
Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm}	Viab.
	t _{48h.}	%
Blanc	0,04063	100,00
1,01	0,03643	89,67
1,68	0,03555	87,5
2,81	0,03000	73,84
4,69	0,02400	59,07
7,82	0,02165	53,3
13,03	0,01500	36,92
21,73	0,01002	24,66
36,22	0,00975	24
60,37	0,00900	22,15
$\alpha \pm e. e.$	1,9935	0,160
$\beta \pm e. e.$	-0,908	0,066
CI ₅₀	% (v/v)	8,970
	7,5908	10,633

BASSA D'HOMOGENEÏTZACIÓ			EFLUENT DEL T. FISICOQUÍMIC			EFLUENT DEL T. BIOLÒGIC		
I AERACIÓ			7/12/01			7/12/01		
Test vermell neutre			Test vermell neutre			Test vermell neutre		
Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %	Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %	Efluent %	DO _{550nm} t _{48h.}	Viab. %
Blanc	0,05900	100,00	Blanc	0,16613	100,00	Blanc	0,12229	100,00
1,43	0,05575	94,492	18,51	0,16613	100,00	1,43	0,11800	96,495
2,37	0,05620	95,254	30,85	0,15649	94,200	2,37	0,11250	91,998
3,96	0,04600	77,966	51,42	0,12679	76,320	3,96	0,10600	86,682
18,36	0,04533	76,836	85,71	0,08700	52,370	11,01	0,10533	86,137
30,6	0,03700	62,712				18,36	0,07050	57,652
51	0,04150	70,339				30,6	0,06500	53,154
85	0,03050	51,695				51	0,06912	56,520
						85	0,06800	55,607
α	β		α	β	R ²	α	β	R ²
-	-	-	-	-	-	-	-	-
CE ₅₀ % (v/v)		> 85	CE ₅₀ % (v/v)		> 85,71	CE ₅₀ % (v/v)		> 85
IC95%	-	-	IC95%	-	-	IC95%	-	-

Annex 15.5 Toxicitat aguda en peixos (*Brachydanio rerio*) (OCDE 203, 1992)

Els resultats de toxicitat aguda obtinguts amb el peix *Brachydanio rerio* després d'una exposició de 96 hores als banys residuals es presenten a la **taula XLIV**. Es dona el nombre de morts per cadascuna de les concentracions assajades i la concentració letal (CL₅₀).

Taula XLIV. Assaig de toxicitat aguda amb peixos dels banys residuals. S'hi especifiquen la temperatura d'assaig (T.), la concentració d'oxigen dissolt (O₂), el pH al qual s'ha neutralitzat la mostra (pH), el percentatge d'efluent utilitzat (%), el nombres de morts (n. morts) després de 48 hores (t_{48 h}) i 96 hores (t_{96 h}) d'exposició, el nombre total de morts al final de l'assaig (total), el resultat estimat, per màxima versemblança, dels paràmetres α i β pel model lògit, els seus errors estàndard (e. e.), i el valor de CL₅₀ expressat com a concentració letal en % (v/v).

1 ^r REMULL				2 ⁿ REMULL				1 ^r RENTAT DE DESSULF. DE LA LLANA			
Lot 37987				Lot 37987				Lot 18047			
T. 17,4 °C		O ₂ 14,3 mg/l		T. 17,8 °C		O ₂ 14,3 mg/l		T. 17,8 °C		O ₂ 14,3 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 H}	t _{96 H}	total		t _{48 H}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
12	0	5	5	25	0	5	5	25	3	2	5
6	0	0	0	12	0	0	0	12,5	0	1	1
3	0	0	0	6	0	0	0	3	0	1	1
1,5	0	0	0	3	0	0	0	0,1	0	0	0
$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-4,1279	2,2954	
$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	1.6767	0,87571	
CI ₅₀	% (v/v)		8,48	CI ₅₀	% (v/v)		17,32	CI ₅₀	% (v/v)		11,73

ENCALCINAMENT				ENCALCINAMENT				DESENCALCINAMENT							
Lot 35045				pH = 7,75				pH = 7,05				Lot 15977			
T. 14,6 °C		O ₂ 10,4 mg/l		T. 17,0 °C				T. 17,4 °C		O ₂ 14,3 mg/l					
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts				
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total				
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0				
6,25	0	5	5	6,25	5	0	5	12,5	5	0	5				
3	0	5	5	2	3	0	3	6,25	3	2	5				
0,1	0	0	0	1	0	0	0	5	2	3	5				
				0,1	0	0	0	4	1	0	1				
								3	0	0	0				
$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-64,231	218,45					
$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	45,335	157,554					
CI ₅₀	% (v/v)		0,55	CI ₅₀	% (v/v)		1,91	CI ₅₀	% (v/v)		4,123				

RENDIMENT				PIQUELATGE				PIQUELATGE			
Lot 15977		pH = 7,50		Lot 15977		pH = 7,00		Lot 35043			
T. 16,5 °C		O ₂ 11,4 mg/l		T. 17,2 °C		O ₂ 9,2 mg/l		T. 17,4 °C		O ₂ 14,3 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
12,5	5	0	5	12	5	0	5	12,5	5	0	5
6,25	5	0	5	10	1	4	5	6,25	5	0	5
3	5	0	5	9	0	0	0	3	3	2	5
1	0	0	0	7,5	0	0	0	1	0	0	0
								0,1	0	0	0
$\alpha \pm e. e.$	-	-	-	$\alpha \pm e. e.$	-	-	-	$\alpha \pm e. e.$	-	-	-
	-	-	-	$\beta \pm e. e.$	-	-	-	$\beta \pm e. e.$	-	-	-
CI ₅₀	% (v/v)		0,67		% (v/v)		9,49	CI ₅₀	% (v/v)		1,73

PIQUELATGE				PIQUELATGE				DESGREIXATGE			
Lot 18048		pH = 7,40		Lot 35052		pH = 7,62		Lot 15389		pH = 7,40	
T. 12 °C		O ₂ 10,2 mg/l		T. 17,2 °C		O ₂ 9,2 mg/l		T. 12,3 °C		O ₂ 9,06 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
1	5	0	5	1	5	0	5*	3	5	0	5
0,5	4	0	4	0,5	2	3	5	0,1	3	2	5
0,2	0	0	0	0,2	0	3	3	0,01	0	0	0
				0,1	0	0	0	0,001	0	0	0
$\alpha \pm e. e.$	9,4648	29,51		$\alpha \pm e. e.$	16,522	25,900			-	-	-
$\beta \pm e. e.$	11,688	42,54		$\beta \pm e. e.$	9,9961	16,042		$\beta \pm e. e.$	-	-	-
CI ₅₀	% (v/v)		0,444	CI ₅₀	% (v/v)		0,191	CI ₅₀	% (v/v)		0,031

*Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

READOBATGE				READOBATGE			
Lot 35041		pH = 7,02		Lot 15390		pH = 6,99	
T. 12,4 °C		O ₂ 9,55 mg/l		T. 14,6 °C		O ₂ 10,4 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
6,25	5	0	5	3	5	0	5
3	2	3	5	0,1	0	0	0
1	0	0	0				
0,1	0	0	0				
$\alpha \pm e. e.$	-	-			-	-	
$\beta \pm e. e.$	-	-			-	-	
CI ₅₀	% (v/v)		1,73				0,54

GREIXATGE				TINTURA			
Lot 35288		pH = 6,95		Lot 15001			
T. 14,6 °C		O ₂ 10,4 mg/l		T. 17,4 °C		O ₂ 14,3 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}			t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
3	5	0	5	25	5	0	5
0,1	0	0	0	12,5	2	2	4
				6,25	0	0	0
$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-24,611		26,74
$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	10,362		10,64
CI ₅₀	% (v/v)		0,54	CI ₅₀	% (v/v)		10,75

TINTURA				TINTURA				TINTURA			
Lot 35288				Lot 92019				Lot 92206			
pH = 6,99				pH = 6,95							
T. 17,0 °C		O ₂ 9,2 mg/l		T. 16,1 °C		O ₂ 9,08 mg/l		T. 16,1 °C		O ₂ 9,08 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
12,5	4	1	5*	6,25	2	3	5	6,25	2	3	5
6,25	0	5	5	3	0	4	4	3	0	0	0
3	3	1	4	0,1	0	0	0				
0,1	0	0	0								
$\alpha \pm e. e.$	-2,6650	6,305		$\alpha \pm e. e.$	-2,6650	6,305		$\alpha \pm e. e.$	-	-	
$\beta \pm e. e.$	3,7733	5,351		$\beta \pm e. e.$	3,7733	5,351		$\beta \pm e. e.$	-	-	
CI ₅₀	% (v/v)	2,026		CI ₅₀	% (v/v)	2,026		CI ₅₀	% (v/v)	4,33	

* Valor no tingut en compte a l'hora de calcular la CI₅₀.

BASSA D'HOM. I AERACIÓ				EFLUENT T. FÍSICOQ.				EFLUENT T. BIOLÒGIC			
7/12/01											
T. 17,2 °C		O		T. 17,2 °C		O ₂ 9,2 mg/l		T. 17,2 °C		O ₂ 9,2 mg/l	
Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts	Efluent %	N.	de	morts
	t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total		t _{48 h}	t _{96 h}	total
Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0	Blanc	0	0	0
50	5	0	5	50	2	3	5	25	4	1	5
25	0	1	1	25	0	0	0	12,5	0	1	1
12,5	0	0	0	12,5	0	0	0	6,25	0	0	0
$\alpha \pm e. e.$	-42,866	88,59		$\alpha \pm e. e.$	-	-		$\alpha \pm e. e.$	-42,866	88,59	
$\beta \pm e. e.$	12,891	27,50		$\beta \pm e. e.$	-	-		$\beta \pm e. e.$	12,891	27,50	
CI ₅₀	% (v/v)	27,80		CI ₅₀	% (v/v)	35,35		CI ₅₀	% (v/v)	27,80	

Annex 15.6 Valoració de l'associació entre els diferents assaigs de toxicitat aguda aplicats als efluentes d'adoberia a través del càlcul del coeficient de correlació

Taula XLV. Resultats del càlcul del coeficient de correlació de Spearman (r_s) entre els diversos tests de toxicitat aguda en banys residuals d'adoberia. S'especifiquen el número de lot de les mostres dels diferents banys residuals (lot), les unitats de toxicitat de cada test (UT), el nivell de significació bilateral (p) i el nombre de casos (n).

Mostra		Bacteris	Peix		Bacteris		
Bany		UT	UT		Lot	log UT	log UT
1r remull	37987	6,5	11,79	1r remull	37987	1,87	1,37
2n remull	37987	2,76	5,7	1r remull	35000	2,65	1,61
R. llana	18047	64,94	8,53	2n remull	35000	2,36	0,67
Encalcinament	35045	222,22	181,82	3r remull	37987	1,98	1,49
piquelatge	15977	6,54	10,54	3r remull	35000	3,29	2,25
piquelatge	35043	208,33	57,8	R. llana	27/4/01	4,19	1,27
piquelatge	18048	526,32	225,23	R. llana	18047	4,17	0,52
Desgreixat.	15389	2116,4	3162,2	Encalcinament	35045	5,40	2,96
Readobatge	35041	181,82	57,8	Piquelatge	15977	1,88	1,64
Readobatge	15390	1250	185,19	Piquelatge	35043	5,34	2,67
Tintura	15001	72,2	9,3	Desgreixat.	15389	7,66	6,40
T. fisicoq.	7/12/01	2,5	2,83				
r_s	0,928	$p < 0,01^*$	$n = 12$	r_s	0,509	$p < 0,110$	$n = 11$

Mostra	Bacteris			Mostra	Alga		Cèl. V.N.
Bany	Lot	log UT	log UT	Bany	Lot	UT	UT
R. llana	18047	4,17	4,91	R. llana	18047	136,01	1,69
Encalcinament	35045	5,40	5,74	Encalcinament	12/6/01	131,76	7,86
Piquelatge	15977	1,88	3,05	Encalcinament	35045	311,82	19,35
Readobatge	15390	7,13	5,11	Rendiment	15977	6,49	1,76
Tintura	15001	4,28	0,99	Piquelatge	15977	21,19	10,54
r_s	0,600	$p < 0,285$	$n = 5$	r_s	0,300	$p < 0,624$	$n = 5$

Mostra		Alga	Peix	Mostra		Cèl. V.N.	Peix
Bany	Lot	log UT	log UT	Bany	Lot	log UT	log UT
R. llana	18047	4,91	2,14	1 Remull	37987	1,37	2,47
Encalcinat	12/6/01	4,88	3,96	R. llana	18047	0,53	2,14
Encalcinament	35045	5,74	5,20	Encalcinament	02/6/01	2,06	3,96
Rendiment	15977	1,87	5,01	Encalcinament	35045	2,96	5,20
Piquelatge	35052	5,05	6,26	Desgraixat.	15977/3	0,22	3,19
Piquelatge	15977	3,05	2,36	Rendiment	15977/3	0,56	5,01
Readobatge	15390	5,11	5,22	Piquelatge	15977/3	1,65	2,35
Greixatge	35288	2,53	0,62	Piquelatge	35043	2,67	4,06
Tintura	15001	0,99	2,23	Desgreixat.	15389	6,40	8,06
				Tintura	92019/4	2,41	3,90
r_s	0,600	$p < 0,088$	$n = 9$	r_s	0,697	$p < 0,025^*$	$n = 10$

*La correlació és significativa al nivell de 0,05 (bilateral).