

# CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES (COEs) EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS (AASS) EN ESPAÑA

Anna Jurado <sup>a</sup>, Enric Vázquez-Suñé <sup>b</sup>, Jesús Carrera <sup>b</sup>,  
Damià Barceló <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Hydrogeology and Environmental Geology, ArGENCo, University of Liège, Liège, Belgium

<sup>b</sup> Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Barcelona, España

<sup>c</sup> Institut Català de l'Aigua (ICRA), Girona, España



Grupo de  
Hidrología  
Subterránea



Jornadas “Celebración 50 Aniversario CIHS 1966-2016”  
Barcelona – Cornellà de Llobregat, 12 y 13 de mayo de 2016

## ÍNDICE

1. Introducción
  - Qué son
  - Porqué estudiarlos
  - Objetivos
2. Fuentes de contaminación
3. Presencia y concentración de los COEs en las AASS
4. Comportamiento de los COEs en las AASS
5. Comparación AASS España Vs Europa
6. Conclusiones

## QUÉ SON LOS COEs?

Nuevas métodos analíticos más sensibles

Los COEs han sido identificados como nuevos contaminantes o bien no reconocidos como tal

## QUÉ SON LOS COEs?

Nuevas métodos analíticos más sensibles

Los COEs han sido identificados como nuevos contaminantes o bien no reconocidos como tal

Productos farmacéuticos



Productos de cuidado personal

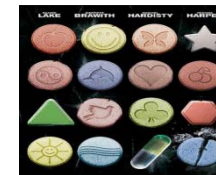


Productos industriales



Hormonas

Drogas de abuso



## PORQUÉ ESTUDIAR LOS COEs?

### Los COEs son motivo de especial preocupación...

1. Los COEs no son totalmente eliminados en las EDARs
  - ✓ Continuamente introducidos en el medio ambiente
2. **Algunos** COEs pueden ser **tóxicos y persistentes**
  - ✓ Además, los **productos de degradación** de algunos de estos compuestos (p.ej.: alquilfenoles) son aún más tóxicos que los productos de los que proceden.
3. Muchos COEs son “**disruptores endocrinos**” (EDC) (Liu et al., 2008)
  - ✓ parece que pueden afectar a la capacidad y desarrollo reproductivo en los seres humanos y la vida silvestre.
4. No están legislados
  - ✓ Ausencia de normas de calidad ambiental

## COEs EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

Las AASS han sido menos caracterizadas que las aguas superficiales y las aguas residuales.

**Es necesario** definir estándares de calidad en las AASS:

Productos farmacéuticos  
Drogas de abuso (DAs)  
Productos industriales  
Productos de cuidado personal (PCPs)  
Estrógenos/hormonas

No legislados  
Datos insuficientes

---

Pesticidas (polares)  
(Directiva 2006/118/CE)

0,1 µg / L → sustancias individuales  
0,5 µg / L → suma de sustancias



## OBJETIVOS

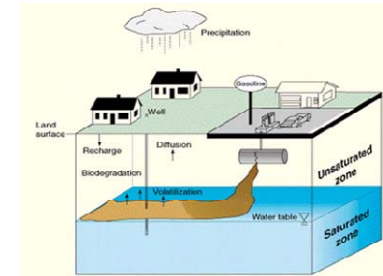
Se han revisado más de **39 estudios** (publicados en revistas científicas) sobre COEs en las AASS en España.

- Fuentes de contaminación
- Niveles en las AASS
- Comportamiento en las AASS

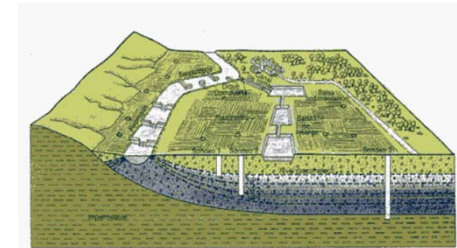


### FUENTES DE CONTAMINACIÓN

**F. Puntuales:** p. ej.: vertederos; plantas de tratamiento de residuos; vertidos industriales, vertidos accidentales, ...



**F. Difusas:** p. ej.: Agricultura (aplicación de fertilizantes y agroquímicos); recarga desde aguas superficiales contaminadas; pérdidas en las redes de saneamiento urbano; ...



Jornadas “Celebración 50 Aniversario CIHS 1966-2016”  
Barcelona – Cornellà de Llobregat, 12 y 13 de mayo de 2016



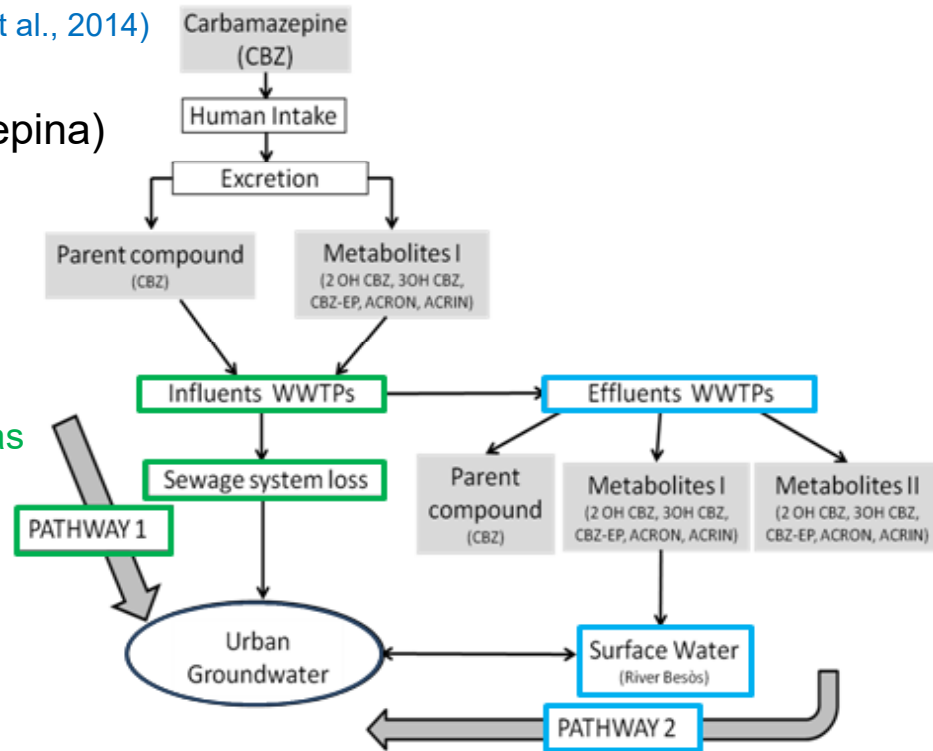
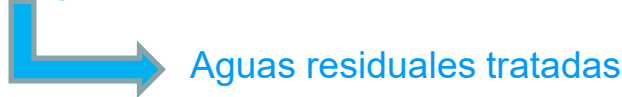
AASS urbanas de Barcelona (Jurado et al., 2014)

Vías de contaminación (p.ej. Carbamezepina)

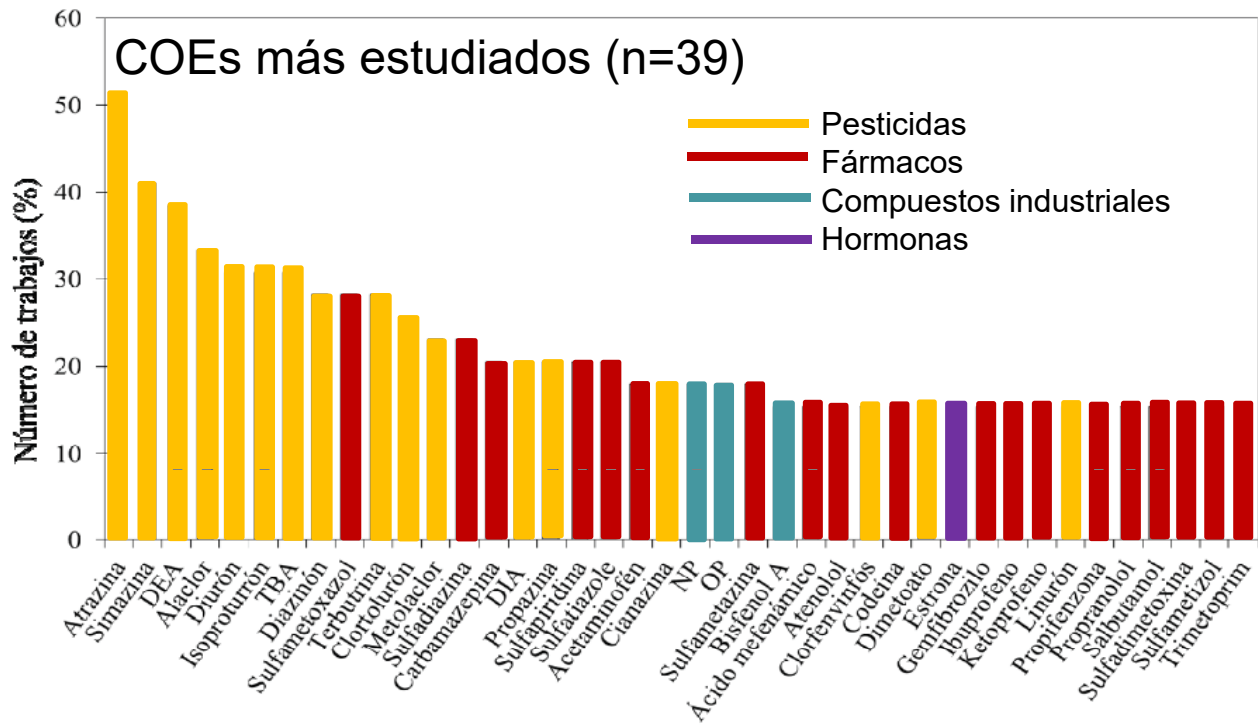
VIA 1: Pérdidas del sistema de alcantarillado



VIA 2: Aguas superficiales



## PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE LOS COEs EN LAS AASS



## Productos farmacéuticos (PFs)

Diversos grupos: Analgésicos y anti-inflamatorios, antibióticos, psiquiátricos, barbitúricos, entre otros.

Se han estudiado más de 190 fármacos y metabolitos:

- ✓ 72 no se han detectado en las AASS
- ✓ Máximas concentraciones : 3.5µ/L Sulfacetamida (Más de 40 compuestos > 100 ng/L).

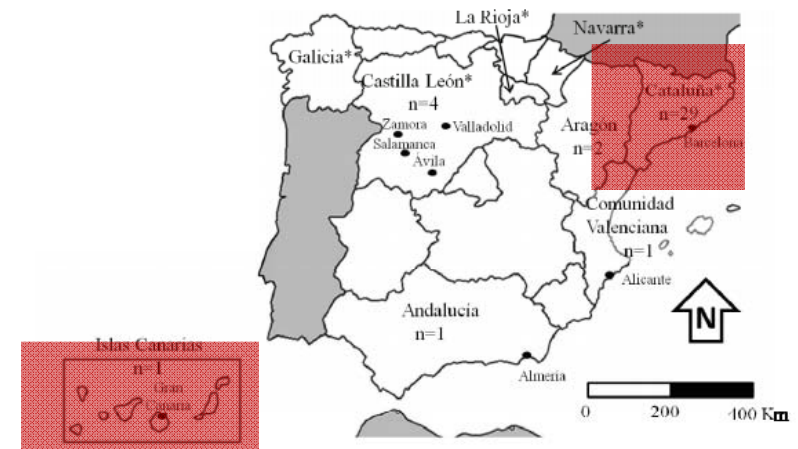
### Zonas urbanas: Barcelona, Gran Canaria

P.ej: AASS urbanas de Barcelona se analizaron 95 PFs.

Los más detectados fueron algunos analgésicos y el ácido salicílico (López-Serna et al., 2013).

### Zonas rurales de Cataluña:

Sulfonamidas (antibióticos) (García-Galán et al., 2010)



## Drogas de abuso (o ilícitas, DAs)

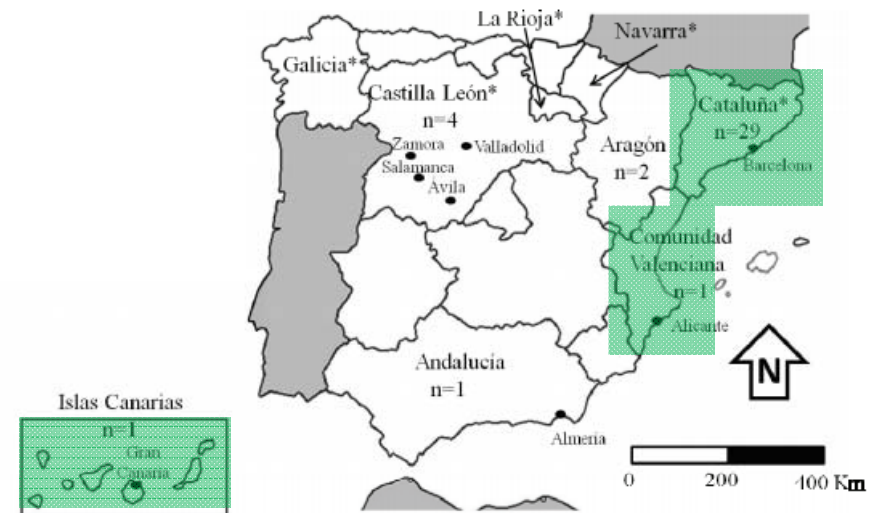
Este grupo incluye una larga lista de productos que “**no son de uso terapéutico**”.

Pocos estudios hechos en las AASS:

Islas Canarias (Estevez et al., 2012)

Alicante (Valdés-Abellán et al., 2013)

Barcelona (Boleda et al., 2009, Jurado et al., 2012)



## Drogas de abuso (o ilícitas): AASS urbanas de la ciudad de Barcelona

- **Compuestos cocaínicos:** cocaína (CO, Producto original), benzoylecgonina (BE, principal metabolito CO), cocaetileno (CE, metabolito)
- **Cannabinoides:**  $\Delta$ 9-tetrahidrocannabinol (THC), cannabinol (CBN), cannabidiol (CBD), 11-nor-9-carboxi $\Delta$ 9-tetrahidrocannabinol (THC-COOH, metabolito), 11-hidroxi- $\Delta$ 9-tetrahidrocannabinol (OH-THC, Metabolito).
- **Opiáceos:** morfina (MOR), heroína (HER), metadona (METH) 6-acetilmorfina (6ACM, metabolito HER), 2-etilideno-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidina (EDDP, metabolito HER).
- **Amfetaminas:** Amfetamina (AM), Metamfetamina (MA), Éxtasis (MDMA), efedrina (EPH).
- **Compuestos lisérgicos:** ácido lisérgico dietilamida (LSD).
- **Benzodiazepinas:** alprazolam (ALP), diazepam (DIA), lorazepam (LOR).



### 3. PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE COEs

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=36	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	31	3.8±12.8	60.2
	BE	19	1.5±4.5	19.6
	CE	3	0.05±0.30	1.8
CANNABINOIDS	THC	0	-	-
	THC-COOH	0	-	-
	OH-THC	0	-	-
OPIOIDS	MOP	8	1.4±5.2	27.2
	HER	0	-	-
	6ACM	0	-	-
	METH	86	7.4±15.3	68.3
	EDDP	44	0.7±1.7	8.2
AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS	AM	0	-	-
	MA	0	-	-
	MDMA	64	3.9±6.7	36.8
LYSERGIC COMPOUNDS	EPH	8	0.3±1.3	7.3
	LSD	0	-	-
BENZODIAZEPINES	O-H-LSD	0	-	-
	DIA	39	5.92±7.9	19.4
	ALP	14	0.8±2.1	6.4
	LOR	14	3.1±9.1	39.7

### 3. PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE COEs

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=36	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	31	3.8±12.8	60.2
	BE	19	1.5±4.5	19.6
	CE	3	0.05±0.30	1.8
<del>CANNABINOIDS</del>	<del>THC</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	<del>THC COOH</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	<del>OH THC</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
OPIOIDS	MOP	8	1.4±5.2	27.2
	<del>HER</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	<del>6ACM</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	METH	86	7.4±15.3	68.3
	EDDP	44	0.7±1.7	8.2
<del>AMPHETAMINE LIKE</del>	<del>AM</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
<del>COMPOUNDS</del>	<del>MA</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	MDMA	64	3.9±6.7	36.8
	EPH	8	0.3±1.3	7.3
<del>LYSERGIC COMPOUNDS</del>	<del>LSD</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
	<del>OH LSD</del>	<del>0</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
BENZODIAZEPINES	DIA	39	5.92±7.9	19.4
	ALP	14	0.8±2.1	6.4
	LOR	14	3.1±9.1	39.7

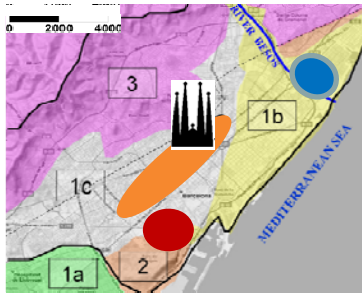
### 3. PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE COEs

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=36	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	31	3.8±12.8	60.2
	BE	19	1.5±4.5	19.6
	CE	3	0.05±0.30	1.8
<del>CANNABINOIDS</del>	<del>THC</del>	<del>0</del>		
	<del>THC COOH</del>	<del>0</del>		
	<del>OH THC</del>	<del>0</del>		
OPIOIDS	MOP	8	1.4±5.2	27.2
	HER	0		
	GACM	0		
	METH	86	7.4±15.3	68.3
	EDDP	44	0.7±1.7	8.2
<del>AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS</del>	<del>AM</del>	<del>0</del>		
	MA	0		
	MDMA	64	3.9±6.7	36.8
<del>LYSERGIC COMPOUNDS</del>	<del>EPH</del>	<del>8</del>	<del>0.3±1.3</del>	<del>7.3</del>
	<del>LSD</del>	<del>0</del>		
	OH LSD	0		
BENZODIAZEPINES	DIA	39	5.92±7.9	19.4
	ALP	14	0.8±2.1	6.4
	LOR	14	3.1±9.1	39.7



### 3. PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE COEs

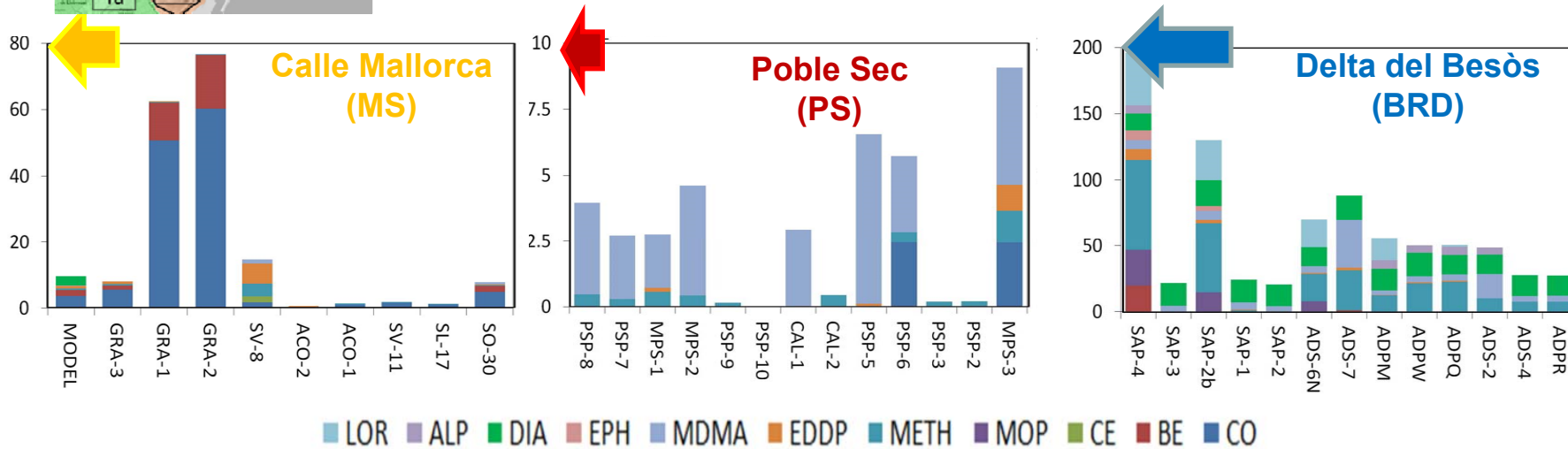
CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=36	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	31	3.8±12.8	60.2
	BE	19	1.5±4.5	19.6
	CE	3	0.05±0.30	1.8
<del>CANNABINOIDS</del>	<del>THC</del>	<del>0</del>		
	<del>THC COOH</del>	<del>0</del>		
	<del>OH THC</del>	<del>0</del>		
OPIOIDS	MOP	8	1.4±5.2	27.2
	<del>HER</del>	<del>0</del>		
	<del>6ACM</del>	<del>0</del>		
	METH	86	7.4±15.3	68.3
	EDDP	44	0.7±1.7	8.2
<del>AMPHETAMINE LIKE</del>	<del>AM</del>	<del>0</del>		
<del>COMPOUNDS</del>	<del>MA</del>	<del>0</del>		
	MDMA	64	3.9±6.7	36.8
<del>LYSERGIC COMPOUNDS</del>	<del>EPH</del>	<del>8</del>	<del>0.3±1.3</del>	<del>7.3</del>
	<del>LSD</del>	<del>0</del>		
	<del>OH LSD</del>	<del>0</del>		
BENZODIAZEPINES	DIA	39	5.92±7.9	19.4
	ALP	14	0.8±2.1	6.4
	LOR	14	3.1±9.1	39.7



**DISTRIBUCIÓN ESPACIAL**

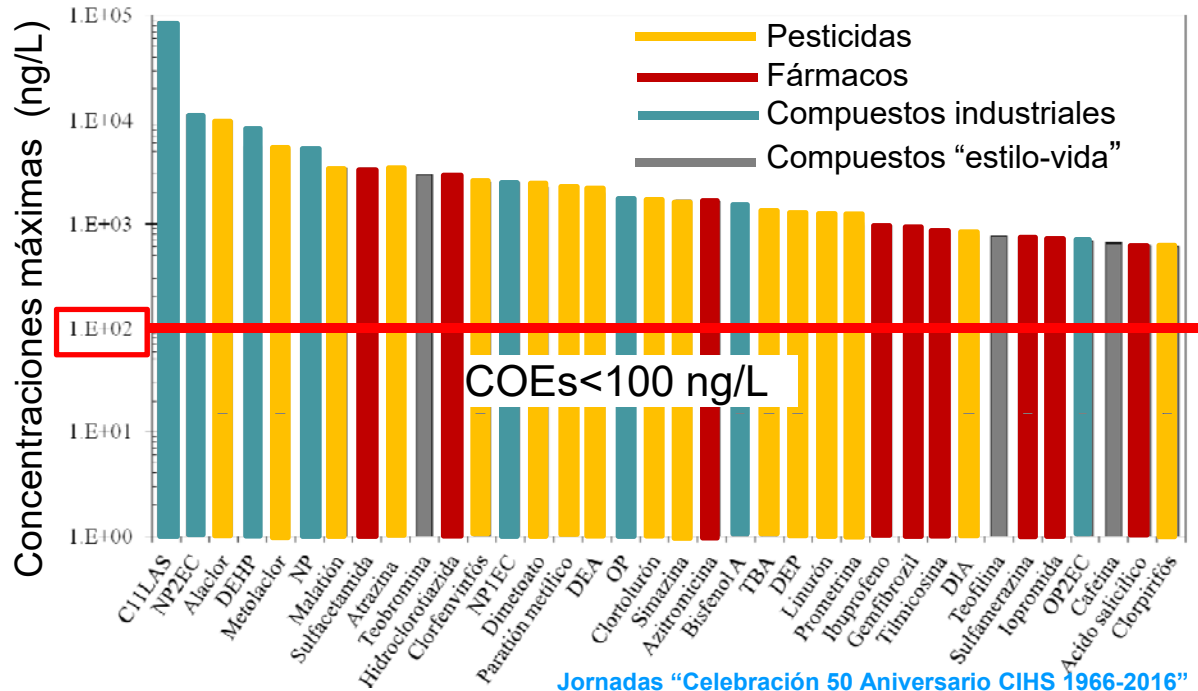
- ✓ **MS: Compuesto más detectado la CO**
- ✓ **PS: Compuesto más de detectado MDMA**
- ✓ **BRD: Mezcla de DAs (DIA, METH, MDMA)**

Efectos de las DAs



## COMPORTAMIENTO DE LOS COEs EN EL ACUÍFERO

Muchos COEs >100 ng/L → Necesario entender su comportamiento en las AASS:



✓ Propiedades físico-químicas (Sw, Log Kw)



Controlan su movilidad en las AASS

✓ Estado redox



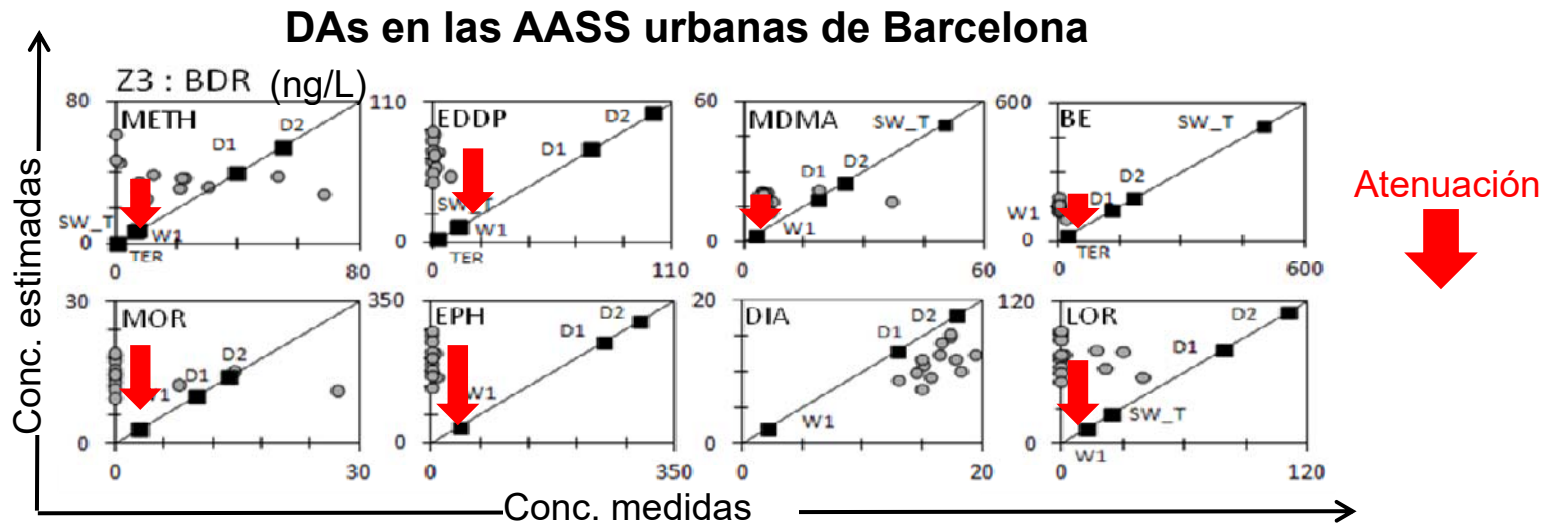
Condiciona su degradabilidad (Christensen et al., 2001; Barbieri et al., 2011)

## Estado REDOX

Los COEs se pueden atenuar en las AASS → se transforman/degradan (Barbieri et al., 2012)

Esta capacidad es mayor si: Cambios estado Redox

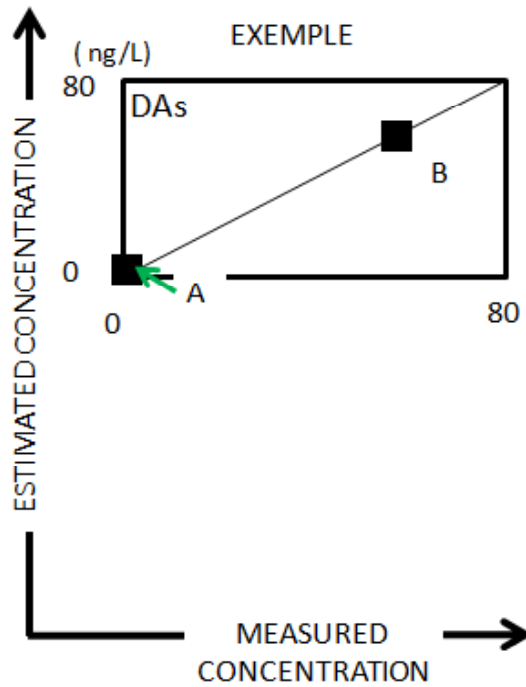
Elevados tiempos de residencia



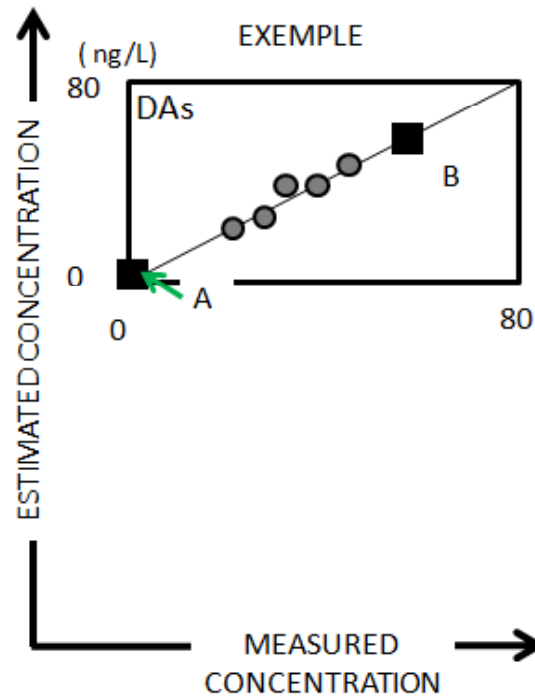
Jurado et al., 2012

Jornadas "Celebración 50 Aniversario CIHS 1966-2016"  
Barcelona – Cornellà de Llobregat, 12 y 13 de mayo de 2016

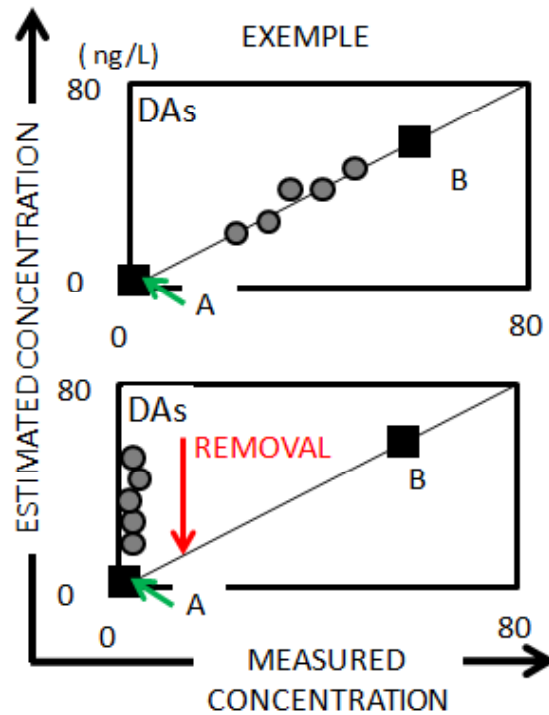
## Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona



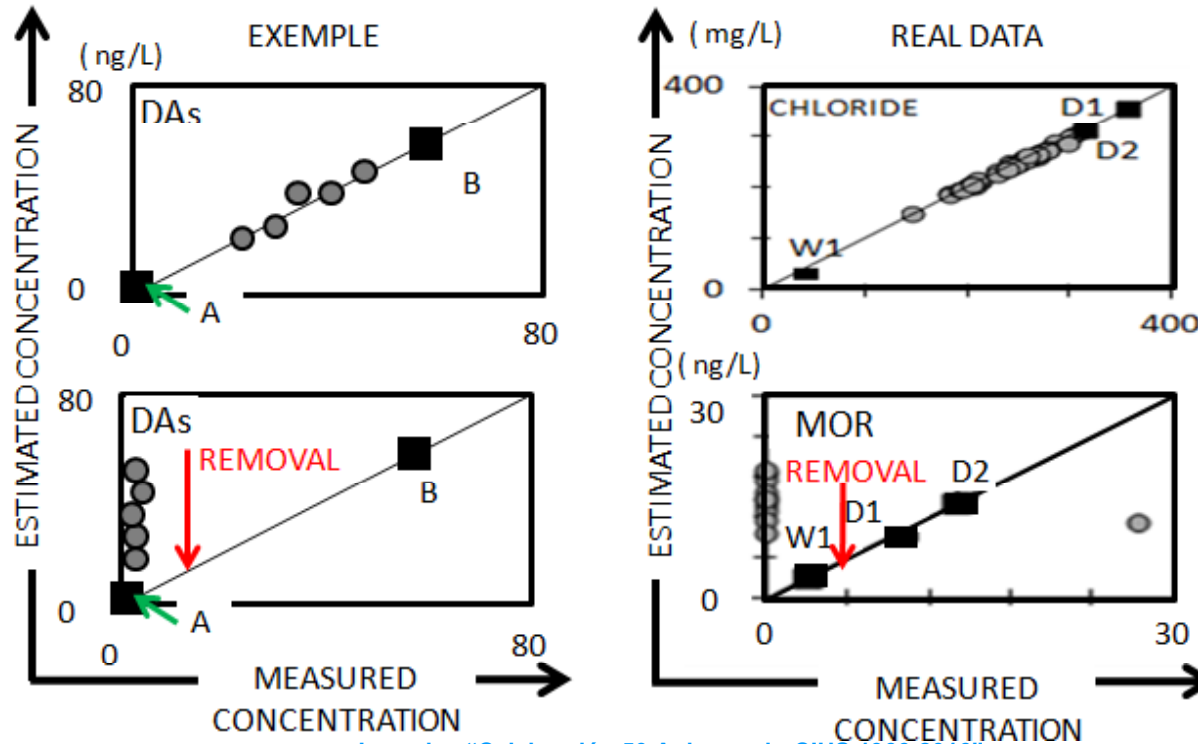
## Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona



## Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona



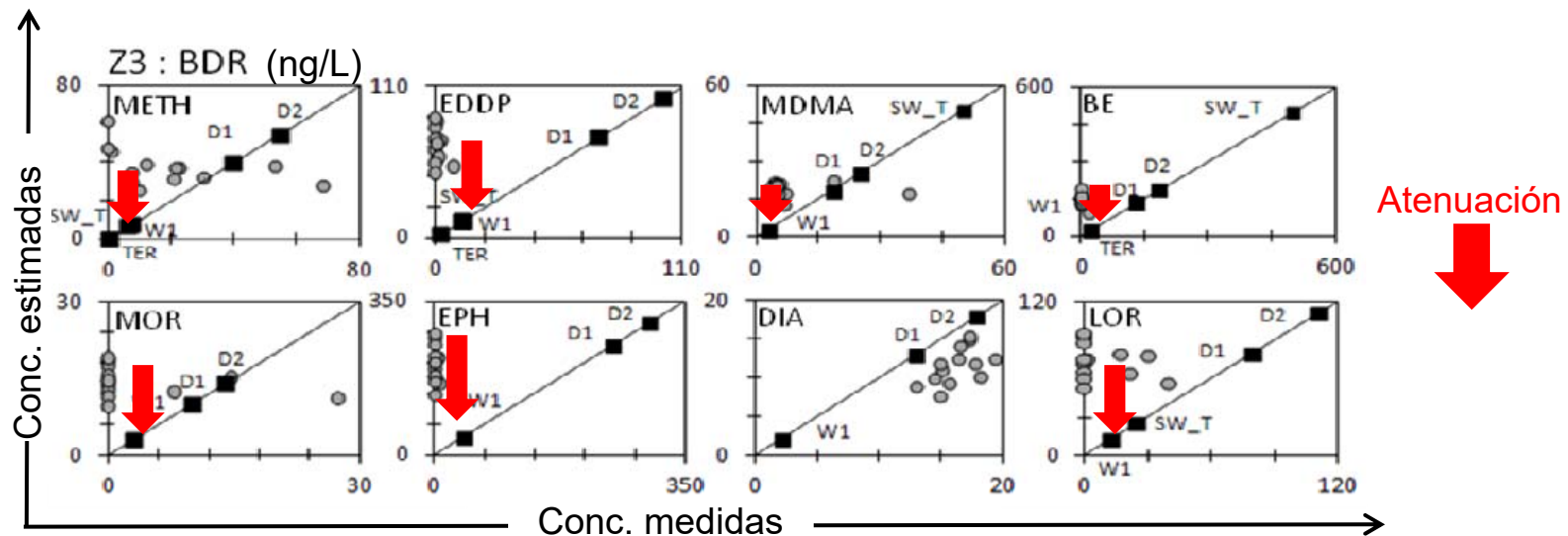
### Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona





### Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona

Las DAs y sus metabolitos presentan una concentración mucho menor en el acuífero que en las fuentes de recarga.



Jurado et al., 2012

Jornadas "Celebración 50 Aniversario CIHS 1966-2016"  
Barcelona – Cornellà de Llobregat, 12 y 13 de mayo de 2016

## Atenuación DAs en las AASS urbanas de Barcelona

Las DAs y sus metabolitos presentan una concentración mucho menor en el acuífero que en las fuentes de recarga.

### AASS de MS y PS

- $\text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$  medio oxidante.
- Fuerte disminución de carbono orgánico

### AASS de BDR

- Medio reductor ( $\text{NH}_4$ )
- Fuerte atenuación

**Atenuación natural de las DAs en los acuíferos bajo condiciones oxidantes y reductoras.**

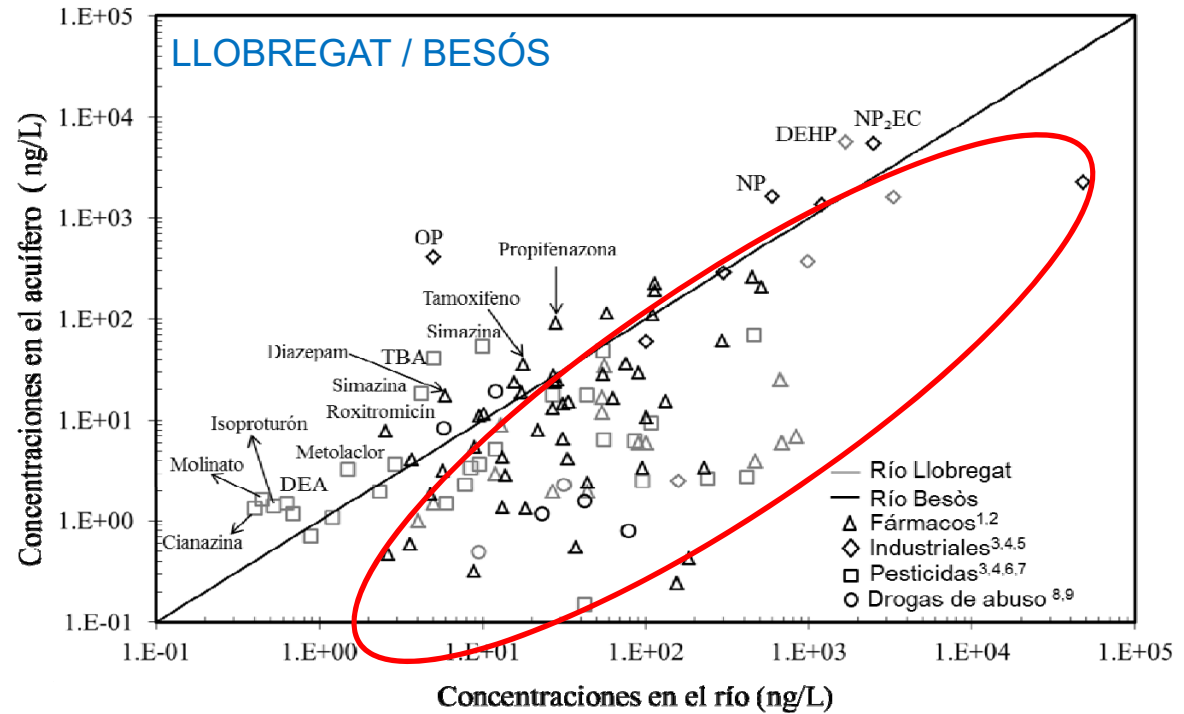
Procesos de Adsorption, Biodegradación, Transformación,...

### Interacción río-acuífero

✓ Agua ríos > AASS



Atenuación natural por procesos de dilución, adsorción, bioquímicos...



### Interacción río-acuífero

✓ Agua ríos > AASS



Atenuación natural por procesos de dilución, adsorción, bioquímicos...

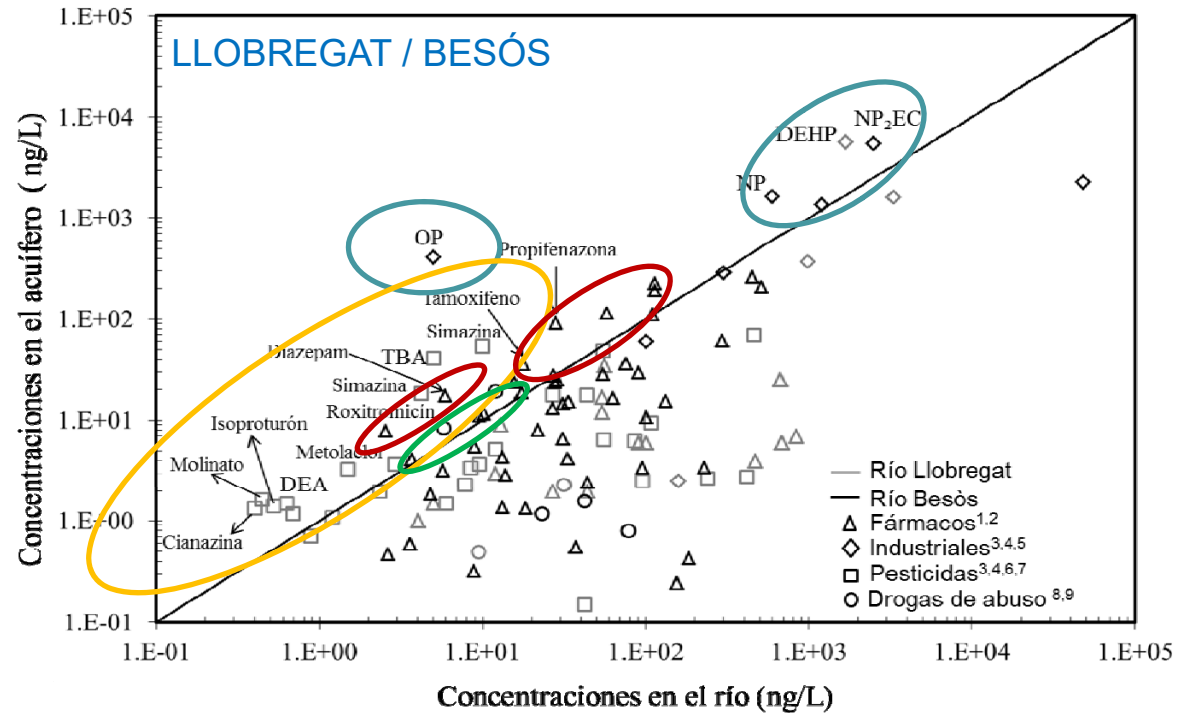
✓ Algunas excepciones

Compuestos industriales

DAs

Pesticidas

Fármacos



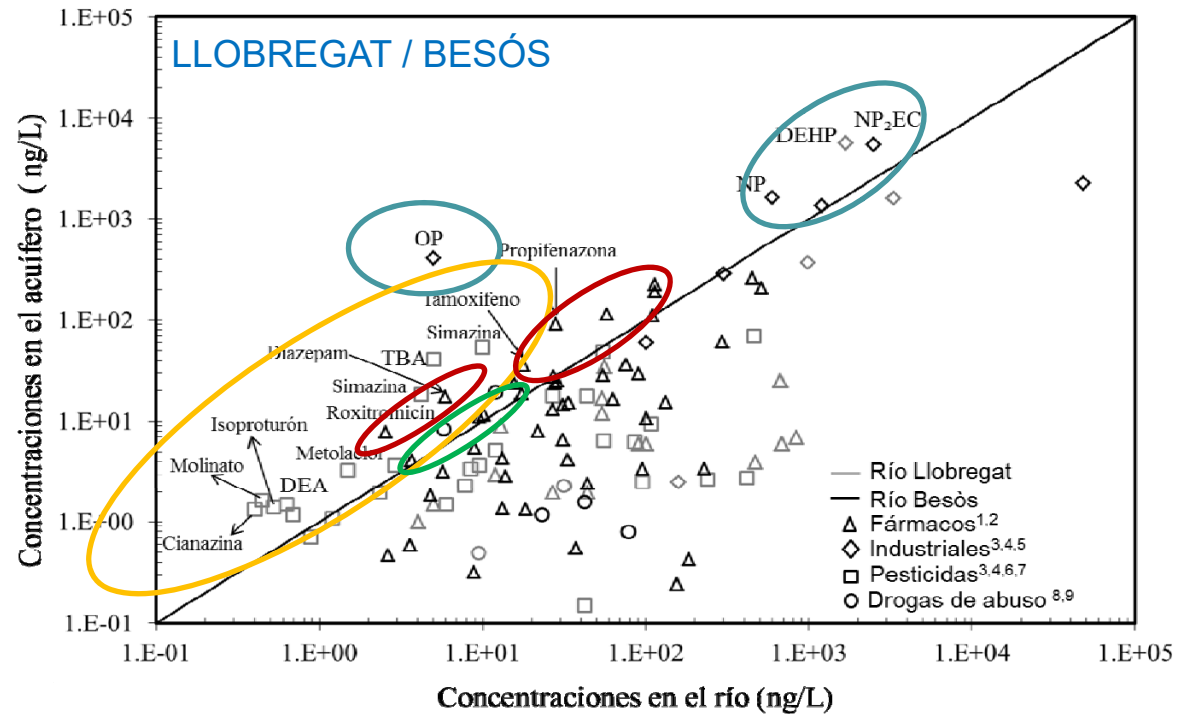
### Interacción río-acuífero

✓ Agua ríos > AASS

Atenuación natural por procesos de dilución, adsorción, bioquímicos...

✓ Algunas excepciones

**Entender mejor su comportamiento en las AASS**



**[AASS España] - [AASS Europa]**

Criterio de comparación



Concentraciones máximas  
(Loos et al.; 2010)

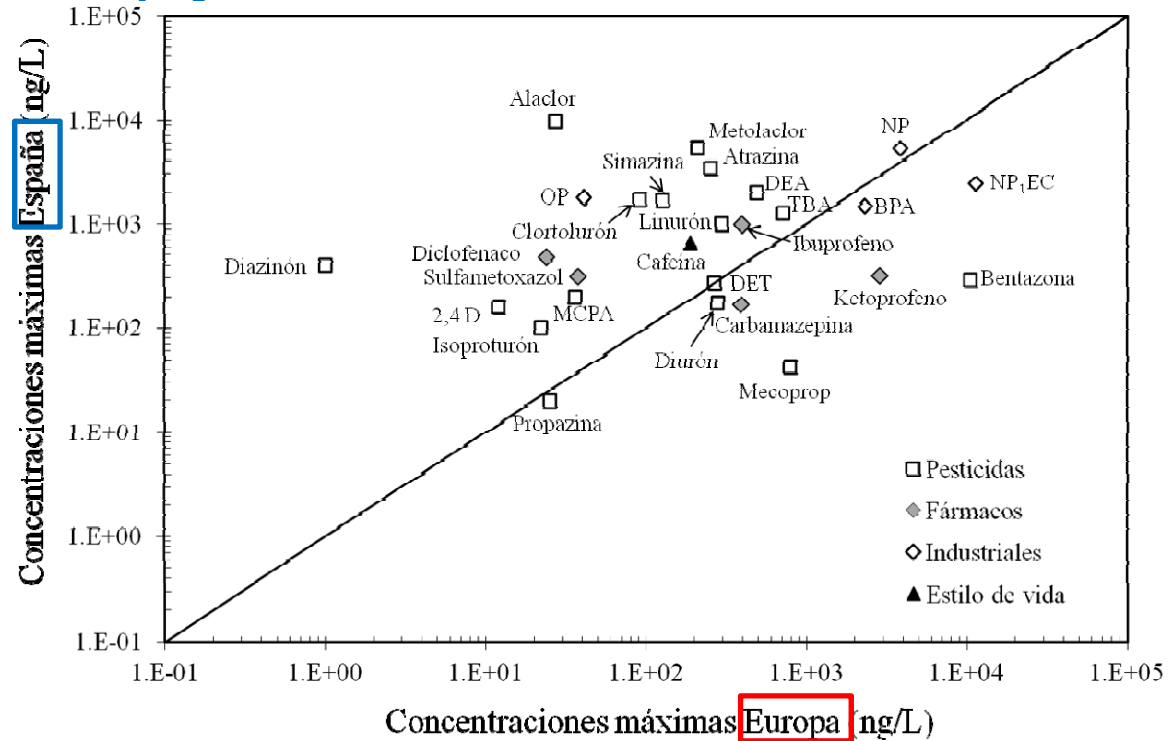
**[ESPAÑA] > [EUROPA]**

Perfil contaminación:

Industriales y pesticidas

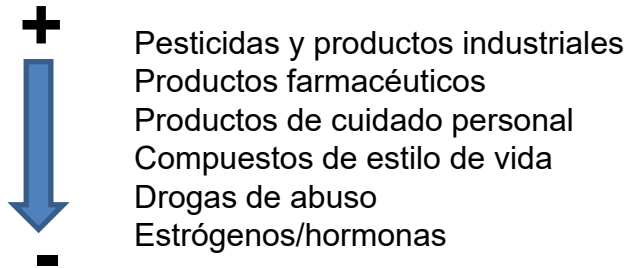
Fármacos

Estilo de vida



## CONCLUSIONES

### 1.- COEs presentes en AASS y perfil contaminación:



### 2.- Fuentes principales de contaminación: Efluentes AARR y prácticas agrícolas

### 3.- Concentraciones más altas que las “permitidas”:

100 compuestos →  $C_{max} > 0,1 \mu\text{g/L}$  (45 Farmacéuticos, 32 pesticidas, 13 prod. industriales, 6 estilo de vida y 4 PCPs)

### 4.- Los COEs en las AASS suelen atenuarse

Algunos compuestos → [acuífero] > [río] → ??