

ESTUDIO SOBRE LA PRESENCIA Y DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN LOS ACUÍFEROS DETRÍTICOS DEL RÍO GUADALHORCE

Fidel Denguir Bujanow¹, Iñaki Vadillo Pérez¹, Pablo Jiménez Gavilán¹ y José Luis Aranda²

(1) Grupo de Hidrogeología, Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga.

fbujanow@gmail.com, Vadillo@uma.es, pgavilan@uma.es

(2) IPROMA S.L. Camino de la Raya no 46, Castellón. jl.aranda@iproma.com

RESUMEN

Los contaminantes emergentes son compuestos que se utilizan de forma muy común en la sociedad actual y que están siendo constantemente liberados al medio ambiente. En la actualidad, a consecuencia de una falta de investigación y regulación legal, se sabe relativamente poco sobre los efectos que pueden tener estos contaminantes a largo plazo sobre la salud humana y ambiental. Algunos de los contaminantes emergentes que generan mayor preocupación son los fármacos (especialmente los antibióticos), las drogas de abuso, los pesticidas y los productos de higiene personal. El objetivo del presente estudio fue detectar la presencia de contaminantes emergentes, tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas de acuíferos aluviales de la cuenca del río Guadalhorce. Para ello se seleccionaron 32 puntos de muestreo (20 subterráneas y 12 superficiales) distribuidos a lo largo de las subcuencas que componen la zona de estudio. Los resultados revelan la presencia de contaminantes emergentes en todas las muestras analizadas. En las aguas superficiales se detectaron 19 contaminantes emergentes diferentes, principalmente fármacos, mientras que en las aguas subterráneas se hallaron 25 contaminantes emergentes diferentes, mayoritariamente plaguicidas.

Palabras clave: Contaminantes Emergentes, Contaminación de Recursos Hídricos, Acuíferos Detríticos, Cuenca del Río Guadalhorce.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Además de los contaminantes procedentes de actividades industriales y ganaderas como nitratos, sulfatos, fosfatos, etc. existen contaminantes emergentes que diariamente se vierten a las masas de agua superficiales y subterráneas. El uso generalizado de estos compuestos y la falta de regulación legal de los mismos está generando una situación alarmante que hasta ahora ha pasado desapercibida. Se consideran contaminantes emergentes aquellos compuestos químicos, sintéticos o naturales que no son comúnmente monitoreados y de

los que se conoce relativamente poco sobre sus efectos adversos y/o persistencia en el medio ambiente (Barceló y López de Alda, 2007; Geissen *et al.*, 2015). Son compuestos que pueden ser candidatos para una regulación futura y que, por tanto, precisan ser investigados (Barceló y López de Alda, 2007). Los contaminantes emergentes son compuestos con los cuales estamos todos muy familiarizados. Sin embargo, ha habido una falta de regulación legal de los mismos al no estar incluidos en las listas de vigilancia de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) y la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) de la Unión Europea. Las sustancias prioritarias están definidas por la Directiva 2000/60/CE mediante la Decisión 2455/2001/CE que establece la primera lista de 33 sustancias y la Directiva actualizada 2013/39/UE añade otras doce más. Esta directiva actualiza las normas de calidad ambiental establecidas en la Directiva 2008/105/CE de 7 de las 33 sustancias prioritarias. Pero además, en el 2015, mediante la decisión 2015/495/CE se estableció una lista de observación de 10 sustancias sobre las que deben recabarse datos de seguimiento a nivel de la Unión Europea, para que sirvan de base a futuros ejercicios de asignación de prioridad. En esta lista de observación aparecen algunos contaminantes emergentes como el diclofenac (analgésico), 17-beta-estradiol y 17-alfa-etinilestradiol. Estas dos últimas son hormonas que pueden alterar el sistema endocrino en seres humanos (Corada, 2014; Biel-Maeso, 2018). Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua, los más importantes son: productos de higiene personal (PCP's) que incluyen fragancias, agentes de protección solar, antisépticos, surfactantes y retardantes de llama entre otros (Pintado-Herrera *et al.*, 2014). Otros compuestos emergentes importantes son los fármacos (antibióticos, analgésicos, hormonas), las drogas de abuso (cocaína, MDMA, etc.), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HPA) y todos los metabolitos de los productos anteriores. Estos contaminantes están siendo continuamente introducidos en el ambiente por fuentes como aguas residuales domésticas e industriales (Daughton, 2004), aguas procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) que no son capaces de eliminar ciertos componentes (Martínez-Bueno *et al.* 2012), y por actividades tales como la agricultura y la ganadería (Vadillo *et al.* 2015). Además, la introducción de algunos de estos compuestos al medio ambiente (en especial los surfactantes) se ve acentuada por eventos de precipitación extrema al desbordarse las redes de alcantarillado urbano (Corada-Fernández *et al.* 2017).

A raíz de la Directiva Marco de Aguas y la problemática que suponen los contaminantes emergentes en los recursos hídricos que abastecen a la población de nuestro país, se ha planteado un estudio conjunto entre Investigación y Proyectos Medio Ambiente S.L. (IPROMA) y la Universidad de Málaga con el objetivo principal de estudiar la presencia de contaminantes emergentes, tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas, de los acuíferos aluviales de la cuenca del río Guadalhorce. Se ha estudiado la presencia de compuestos farmacéuticos, plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros contaminantes.

2. ZONA DE ESTUDIO Y METODOLOGIA

La cuenca del río Guadalhorce se localiza en la provincia de Málaga (España) y tiene una superficie aproximadamente de 3200 km² (Figura 1). El río Guadalhorce es el curso hidrográfico más largo de la provincia. Nace en la parte noreste de la cuenca (Sierra de San Jorge en Villanueva del Trabuco) y desemboca en la parte sur de la cuenca, al oeste de la ciudad de Málaga.

El estudio se ha centrado, dentro de la cuenca del río Guadalhorce, en las masas de agua subterránea y superficial de tres acuíferos detríticos: el acuífero aluvial del bajo Guadalhorce (detrítico), el acuífero detrítico de los Llanos de Antequera-Vega de Archidona y el acuífero mixto de Sierra de Teba-Almargen-Campillos (Figura 1). El Punto de muestreo EM-1 se corresponde al acuífero carbonático de la Sierra de San Jorge, en concreto al nacimiento del río Guadalhorce (Fuente de los 100 caños) localizado en Villanueva del Trabuco (Málaga).

El acuífero de Llanos de Antequera-Vega de Archidona se localiza en la parte alta de la cuenca del río Guadalhorce. Aquí se tomaron un total de 9 muestras de agua (2 superficiales y 7 subterráneas). En esta zona cabe destacar que existe una intensa actividad agrícola relacionada con cultivos de secano.

El acuífero de Sierra de Teba-Almargen-Campillos se sitúa al norte de la provincia de Málaga en la vertiente noroeste de la cuenca del río Guadalhorce y en esta zona se tomaron un total de 10 muestras, de las cuales 6 fueron superficiales y 4 subterráneas. En esta área existe una intensa actividad ganadera, como pone de manifiesto la elevada densidad de granjas porcinas y balsas de purines existentes.

Finalmente, en el acuífero aluvial del bajo Guadalhorce (ubicada en el tramo medio y, sobre todo, final de la cuenca) existe una fuerte actividad industrial y urbana, por lo que gran parte de las aguas residuales se vierten de forma directa al cauce del río y en muchos de los casos sin tratamiento previo (Vadillo *et al.* 2015). En este ámbito de estudio se tomaron un total de 12 muestras de agua (8 subterráneas y 4 superficiales).

La campaña de muestreo se llevó a cabo en los meses de enero y febrero del año 2017. Las muestras fueron recolectadas en botellas de vidrio ámbar, estériles y han sido almacenadas inmediatamente al muestreo en contenedores aislados enfriados con paquetes de hielo para ser transportados en oscuridad y refrigeradas. También se llevaron a cabo medidas in-situ de parámetros físico-químicos (conductividad eléctrica, temperatura, pH, Eh y O₂ disuelto). Tras la campaña de muestreo, todas las muestras fueron analizadas en laboratorio. Se analizaron parámetros físico-químicos, cationes, aniones e isótopos ($\delta_2\text{H}$, $\delta_{18}\text{O}$ y $\delta_{13}\text{C}$), además

de los contaminantes emergentes. El análisis de contaminantes emergentes se llevó a cabo en los laboratorios de la empresa IPROMA ubicados en Castellón.

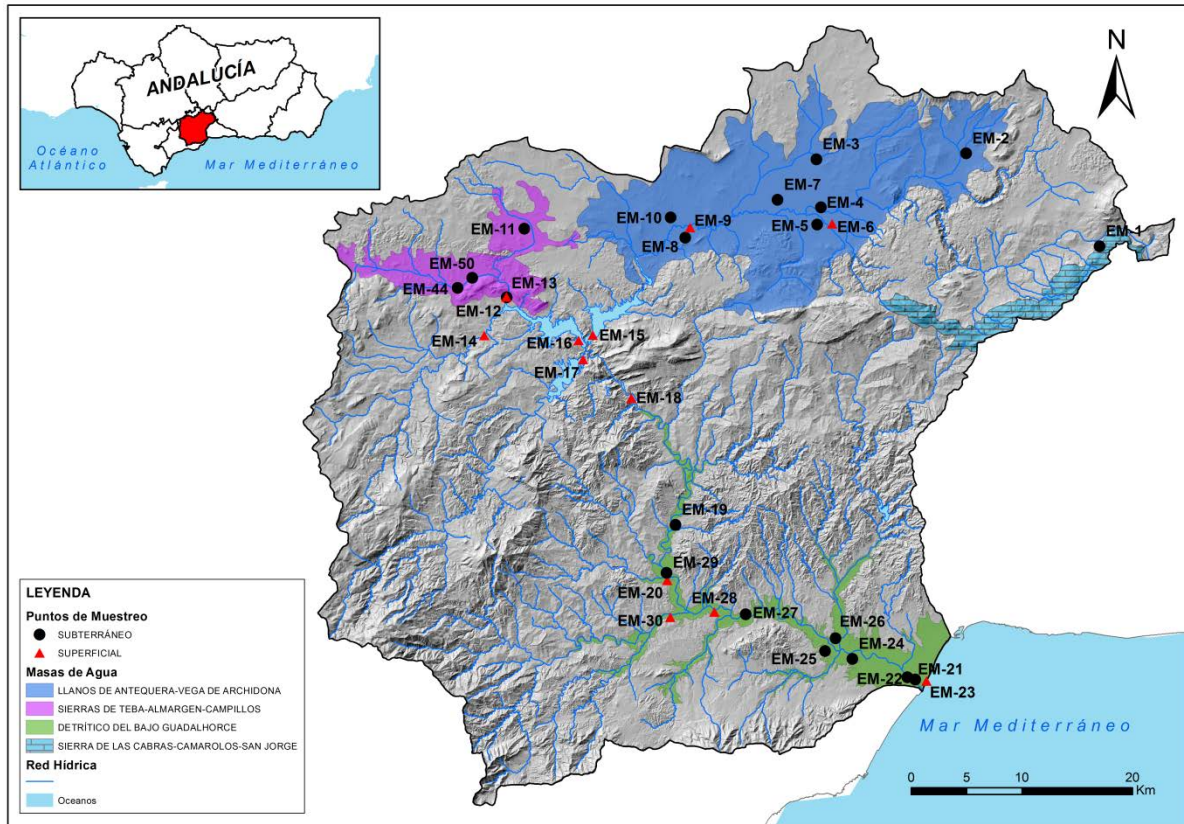


Figura 1. Mapa de la ubicación de los puntos de muestreo en los tres acuíferos detriticos estudiados

Se analizaron más de 130 compuestos de diferente naturaleza (fármacos, productos de higiene personal (PCP's), drogas de abuso y plaguicidas). Las técnicas analíticas utilizadas fueron dos, dependiendo de los compuestos a determinar y su naturaleza:

1 – Cromatografía líquida – Espectrometría de masas/masas (HLPC-MS/MS) con detector de triple cuadrupolo. Con esta técnica se analizaron todos los fármacos, PCP's y drogas de abuso. Este método permite detectar compuestos emergentes como la cocaína, la benzoilecgonina, el naproxeno, el diclofenaco, la eritromicina y el acetaminofen entre otros.

2- Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas/masas (GC-MS/MS). Mediante esta técnica de análisis se determinaron compuestos orgánicos semivolátiles, incluyendo plaguicidas organoclorados, organofosforados, nitrogenados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, difeniléterespolibromados y policlorobifenilos. Con este método se puede determinar más de 100 plaguicidas entre los que destacan el lindano, el alaclor, los cloropirifos, la atracina, la simazina o el antraceno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos emergentes detectados en los puntos de muestreo de la cuenca del Guadalhorce se muestran en la Tabla 1. Se han clasificado por grupos (Verde: fármacos; Azul: plaguicidas; Naranja: hidrocarburos) y por familias (AA: analgésicos y antiinflamatorios; AB: Antibióticos; EST: estimulantes; PN: pesticidas nitrogenados; POC: pesticidas organoclorados; POF: pesticidas organofosforados; HAP: hidrocarburos aromáticos policíclicos). En las aguas superficiales del Guadalhorce se ha detectado la presencia de 19 de los 31 compuestos emergentes, de ellos 11 son fármacos, 7 son plaguicidas nitrogenados y 1 herbicida (Figura 2). El compuesto que más se encuentra en las aguas superficiales es la benzoilecgonina (BEN), el principal metabolito de la cocaína, que se ha detectado en el 100% de las muestras tomadas en la zona del Guadalhorce. Los dos compuestos que le siguen son la cocaína (COC) y el naproxeno (NAP), un antiinflamatorio no esteroideo. Se han detectado en aproximadamente un 70 y 60 % de las muestras, respectivamente.

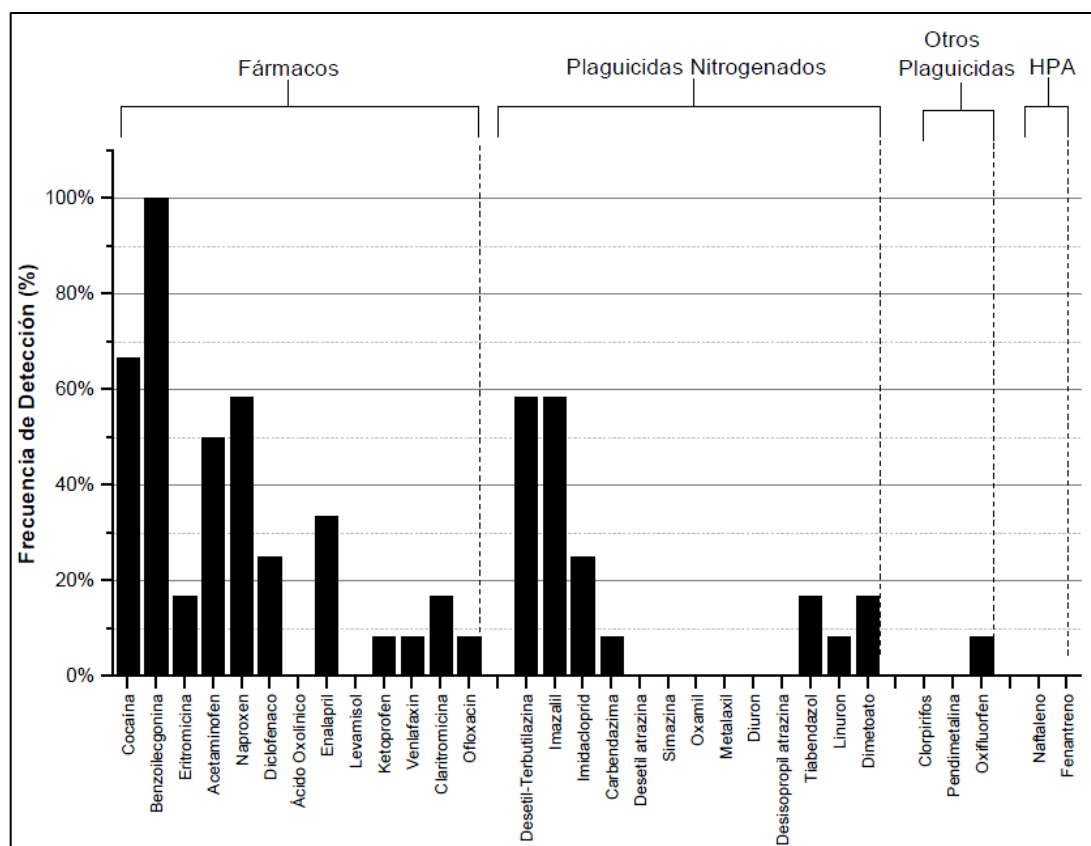


Figura 2. Frecuencia de detección de contaminantes emergentes en aguas superficiales de la cuenca del río Guadalhorce.

Los plaguicidas que mayor frecuencia de aparición tienen en las aguas superficiales del Río Guadalhorce son imazalil (IMA), un fungicida utilizado para el tratamiento de enfermedades producidas por hongos en frutos y desetil-terbutilazina (DTER), herbicida de la familia de las triazinas. Ambos se detectaron en el 60% de las muestras, seguidos por el imidacloprid (IMI), un insecticida sistémico utilizado en la agricultura, que apareció en el 25% de las muestras.

		Llanos de Antequera - Vega de Archidona								S ^a Teba-Almargen-Campillo								Bajo Guadalhorce																						
		SUB				SUP				SUB				SUP				SUB					SUP																	
[ppt]		1	2	3	4	5	7	10	8	6	9	11	12	44	50	13	14	15	16	17	18	19	21	22	24	25	26	27	29	20	23	28	30							
AA	ACE									110	100											36									27	50						30	130	60
	NAP									80	60					90	18					12															370	60	90	
	DIC										24																										10			
	KET									19																														
AB	ERI		13		16		10				39					11																								
	CLA										10																										13			
	OFL																																				50			
	OXO																																							
EST	BEN						1,9			35	14			2,7		18	8	3,7	1,7	1,6	50								60	60	40	18	24	6						
	COC		3,5		1,1		3,7			3,5	3,4			5	3			1,2				31							80	100	9	5	6	1,3						
Otros	LEV																																			15				
	ENA									150	80		31																							310		150		
	VEN										21																													
PN	DTER		17	50		13	15	25	8	5	4	3	16		35	11		8	12	3	5					8	7													
	IMA		44	4	8	310	15	8	9	10	100		14			18																			19	29	8			
	IMI									68								32,5				23	171	46					32	16,6										
	CAR															12																				70				
	DATR					17	11		10																															
	TIA									25	16																									20				
	SIM		23																																					
	DIM									13	11																													
	DIU											16																												
	DISP								11																															
	MET																																							
	OXA	25																																						
LIN																20																								
POC	OXI								26																															
	PND						14																																	
POF	CPF						15																																	
HAP	NAF				12																																			
	FENT																																		22					

Tabla 1: Contaminantes emergentes detectados en las muestras de agua (ppt). Leyenda: ACE: acetaminofen; NAP: naproxeno; KET: ketoprofeno; ERI: eritromicina; CLA: claritromicina; OFL: ofloxacina; OXO: ácido Oxolínico; BEN: benzoilecgonina; COC: cocaína; LEV: levamisol; ENA: enalapril; VEN: venlafaxina; DTER: terbutilazina; IMA: imzalil; IMI: imidacloprid; CAR: carbendazima; DATR: atrazina; TIA: tiabendazol; SIM: simazina; DIM: dimetoato; DIU: diuron; DISP: desisopropilatrazina; MET: metalaxil; OXA: oxamil; LIN: linuron; OXI: oxifluorfen; PND: pendimetalina; CPF: clorpirifós; NAF: naftaleno; FENT: fenantreno.

En cuanto a las aguas subterráneas de la cuenca del río Guadalhorce, se han encontrado 25 de los 31 compuestos emergentes analizados (Tabla 1): 10 fármacos, 11 plaguicidas nitrogenados, 1 plaguicida organoclorado, 1 plaguicida organofosforado y 2 hidrocarburos aromáticos policíclicos (Figura 3). En este caso, el compuesto más detectado es la cocaína (COC), con una frecuencia de aparición de aproximadamente el 45%. A éste le sigue la benzoilecgonina (BEN) y la eritromicina (ERI) con frecuencias de detección del 30% y 15% respectivamente. La eritromicina es un antibiótico macrólido empleado cuando se sospecha la presencia de Legionella o en infecciones por clamidia durante el embarazo. Con respecto a los plaguicidas, se nota un aumento en la aparición de éstos en las aguas subterráneas. Así, el plaguicida más detectado es el desetil-terbutilazina (DTER), encontrado en un 55% de las muestras y el imazalil (IMA) en un 45%. Al igual que en las aguas superficiales, imidacloprid (IMI) y carbendazima (CAR) son los plaguicidas nitrogenados que ocupan el tercer (20%) y cuarto puesto (15%) en cuanto a la frecuencia de detección, mientras que los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados fueron naftaleno (NAF) y fenantreno (FEN), ambos sólo en un 5% de las muestras tomadas.

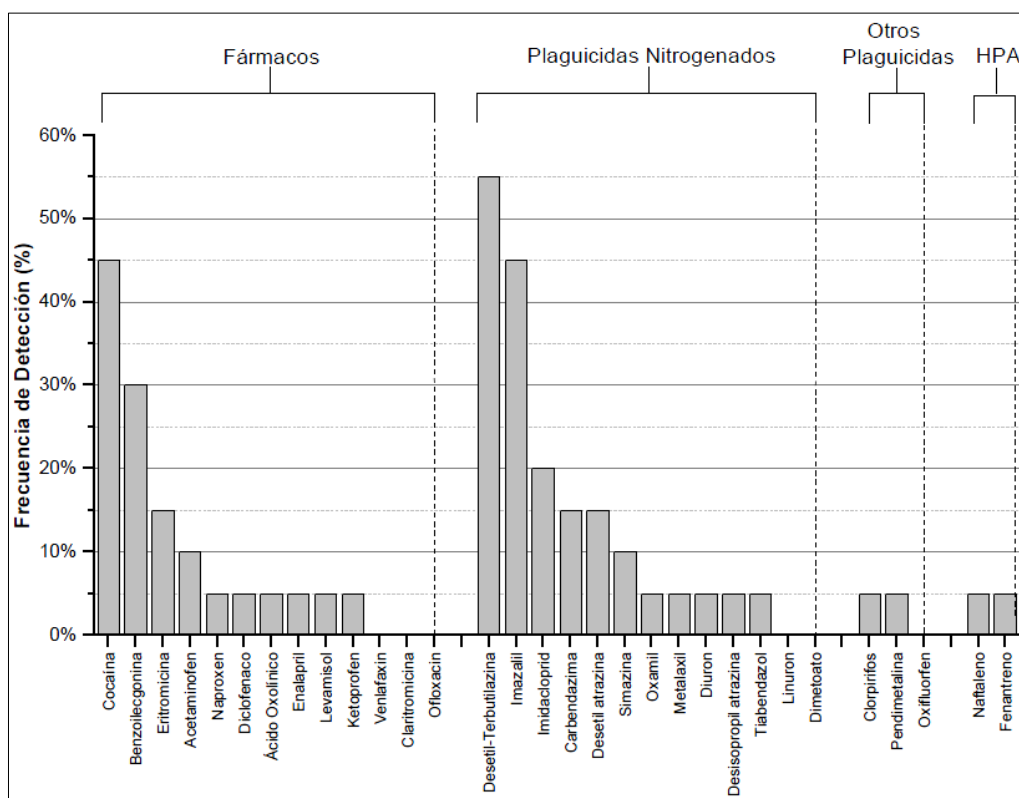


Figura 3. Frecuencia de detección de contaminantes emergentes en aguas subterráneas de la cuenca del río Guadalhorce.

4. CONCLUSIONES

Se encontraron en todos los puntos de muestreo la presencia de contaminantes emergentes, tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas. En general, los contaminantes emergentes que se detectaron con mayor frecuencia en aguas superficiales fueron fármacos, especialmente: benzoilecgonina (en el 100% de las muestras), cocaína (70%) y naproxeno (60%). En las aguas subterráneas, generalmente, aumenta la frecuencia de detección de plaguicidas: desetil-terbutilazina, encontrado en un 55% de las muestras e imazalil en un 45% de las muestras. En la zona de estudio del Guadalhorce, se nota un aumento en las proporciones de plaguicidas y pesticidas con respecto a los fármacos en las zonas rurales, donde existe una intensa actividad agrícola y ganadera. Sin duda, los fármacos que aparecen de forma más frecuente en aguas subterráneas son la cocaína (45%), su metabolito la benzoilecgonina (30%) y la eritromicina (15%).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barceló, D. y López de Alda, M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona), 26 p.
- Biel-Maeso, M. (2018). Distribución y comportamiento ambiental de contaminantes orgánicos emergentes en suelos afectados por la reutilización de aguas residuales. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Departamento de Química-Física.
- Corada, M.C. (2014). Distribución y destino final de contaminantes emergentes en la cuenca de río Guadalete. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Departamento de Química-Física.
- Corada-Fernández, M.C., Candela, L., Torres-Fuentes, N., Pintado-Herrera, M.G., Paniw, M., González-Mazo, E. (2017): Effects of extreme rainfall events on the distribution of selected emerging contaminants in surface and groundwater: The Guadalete River basin (SW, Spain). *Science of the Total Environment* 605-606 (2017) 770-783.
- Daughton, C. (2004): Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ Impact Asses* 24 (2004) 11-732.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Ploeg, M., Zee, S., Ritsema, C.J. (2015): Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3 (2015) 57 – 65.
- Martínez-Bueno, M.J., Gómez, M.J., Herrera, S. Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. (2012): Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* 164 (2012) 267-273.
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A. (2014): Atmospheric pressure gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (APGC-ToF-MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE). *Analytica Chimica Acta* 851 (2014) 1-13.
- Vadillo, I., Candela, L., Gambero, L., Urresti-Estala, B., Jiménez, P., Corada, M.C. (2015). Distribution and interaction between selected pharmaceuticals and hydrogeochemistry in Guadalhorce aquifer (South of Spain). 42nd IAH International Congress (AQUA2015). 13-18 September 2015, Rome.