

¿QUÉ PASA CON LOS CONTAMINANTES EMERGENTES QUE LLEGAN AL SUELO CUANDO SE RIEGA CON AGUAS REGENERADAS?

Metodología multi-residuo y efectos de la esterilización de las muestras de suelo.

Juan Ramón Fernández-Vera¹, Vanessa Mendoza-Grimón²,
Esmeralda Estévez², Rayco Guedes-Alonso²,
Sarah Montesdeoca-Esponda², Javier Pacheco-Juarez²,
Zoraida Sosa-Ferrera², M^a del Pino Palacios-Díaz²

¹ Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo de Gran Canaria,
35013 Arucas, España

² Instituto de Investigación IUNAT, Grupo GEOVOL, Universidad de Las Palmas de Gran
Canaria, 35001 Las Palmas de Gran Canaria, España

Abstract

A multi-residue methodology was established to understand what happens to emerging compounds (EC) in irrigated soils reusing regenerated water. To improve the knowledge of the bioavailability of EC to be absorbed by plant roots, a water:methanol extractant was used after enriching different soil samples with a mixture of 23 EC. To discriminate biodegradation from adsorption, tyndalization-sterilized and nontyndalization-sterilized soil samples were fortified with 2.5; 5; 10 and 50 µg/L and 10 and 50, respectively, (equivalent to 17.5 and 350 µg/kg of soil). A multi-residue method capable of determining emerging contaminants that may occur in soil has been validated. Following EC present significant differences due to tyndalization: Ac, At, Cb, Cy, Kt, Sl, Tr and VI, their effect not being significant for the rest of EC. The low recoveries have demonstrated the difficulty of extracting compounds from the soil, which explains the low absorptions presented by crops irrigated with regenerated water. Thus, the barrier represented by the soil and the rhizosphere seems to guarantee the safety of reuse, so it is necessary to delve into these studies.

Introducción

El cambio climático está incrementando la escasez de agua en las zonas áridas y semiáridas, muy extendidas en África, dificultando la producción de alimentos. Para adaptarse a este problema, el riego con agua regenerada ofrece una oportunidad para mejorar la soberanía alimentaria y ofrecer una oportunidad a sus habitantes ya que las zonas regadas incrementan la productividad de los cultivos, generando riqueza (Palacios-Díaz et al, 2023). Pero, para que el desarrollo rural sea sostenible es necesario garantizar la disponibilidad de recursos para el riego, la calidad de los productos cosechados y la conservación ambiental. La presencia de Contaminantes Emergentes (EC), detectados incluso en el acuífero de las islas macaronésicas es un hecho (Montesdeoca-Esponda et al, 2021) y supone una barrera a la reutilización de agua regenerada (AR). Sin embargo, a diferencia de otros estudios, este equipo no ha detectado la presencia de EC en los productos regados con agua contaminada artificialmente (Mendoza-Grimón et al, 2022), actuando previsiblemente el suelo como barrera.

Objetivo del estudio es la puesta a punto de una metodología multi-residuos para medir EC y comprender qué sucede con ellos en suelos regados con AR, discriminando la biodegradación de la adsorción y contribuyendo a estimar su biodisponibilidad para ser absorbidos por las raíces de las plantas.

Material y métodos

Se ha establecido una metodología multi-residuos para comprender qué sucede con dichos EC en suelos regados reutilizando AR. Para mejorar el conocimiento de la biodisponibilidad de EC para ser absorbida por las raíces de las plantas, se utilizó un extractante de agua:metanol (25:75) después de enriquecer diferentes muestras de suelo con una mezcla de 23 CE. Para discriminar la biodegradación de la adsorción, muestras de suelo esterilizadas por tinalización (SN) y no tinalizadas (SNT) fueron fortificadas con 2,5; 5; 10 y 50 $\mu\text{g/L}$ y 10 y 50, respectivamente, (equivalentes entre 17,5 y 350 $\mu\text{g/kg}$ de suelo).

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presenta el valor a partir del cual pueden medirse los diferentes EC para la matriz de suelo fortificada con Agua:Metanol (10:90). Los resultados demuestran que, en 16 de los fármacos analizados, el efecto matriz no empeora el límite cuantificable (LQ), x2 para la Nc, Kt, St, Of y Lv y x4 y x10 para VI y Ey, respectivamente, complicando su determinación en suelo.

Concentración Límite (µg/L en matriz suelo)	Contaminantes Emergentes						
0,25	Metformin, Mt	Paraxantina, Px	Cafeína, Cf	Carbamazepine, Cb	Atenolol, At	Trimethoprim, Tr	Citalopram, Ct
0,5	Nicotina, Nc	Ketoprofen, Kt	Sulfamethoxazole, Sl	Cyclophosphamide, Cy	Venlafaxine, Vn		
1	Valsartan, Vi						
2,5	Acetaminophen, Ac	Sertraline, St	Norfloxacín, Nr	Tamoxifen, Tm			
5	Ciprofloxacín, Cp	Erythromycin, Ey	Fluoxetine, Fl				
10	O-desmethylvenlafaxine, O-d	Ofloxacín, Of					
25	Levofloxacín, Lv						

Tabla 1. Límites de cuantificación para los diferentes compuestos analizados y acrónimos utilizados.

Respecto a los resultados de la variable concentración recuperada (µg/L agua metanol) en función de los efectos del tratamiento (ST/SNT), tres contaminantes emergentes no han podido ser incluidos en este estudio: Nc (por su baja recuperación) y Lv, Of al presentar valores inferiores a su LQ. Hay otros 3 compuestos: Cp, Mt y Nr cuya concentración no puede determinarse adecuadamente. Para el resto de los compuestos (17) se ha validado un método multi-residuo capaz de determinar los contaminantes emergentes que pueden presentarse en un suelo. Presentan diferencias significativas debido a la tindalización: Ac, At, Cb, Cy, Kt, Sl, Tr y Vi, no siendo significativo su efecto para el resto de EC.

Como se desprende de estos resultados, la biodegradación parece representar un factor importante para algunos fármacos, incluso cuando su efecto se ha analizado en muestras a 4°C. Además, puede que algunas sustancias se liberen si algunos microagregados se alteraran en el proceso de tindalización. Además, la variabilidad temporal en los ensayos de extracción (reproducibilidad) puede estar afectando a dichos resultados. Por tanto, es necesario profundizar en estos estudios para mejorar la comprensión de la posibilidad de absorción de estos fármacos por parte de las raíces de los cultivos.

Para la mayoría de los compuestos (Tabla 2), no se consiguen

buenas tasas de recuperación. Este resultado sugiere revisar las condiciones de fortificación para mejorar el proceso de extracción de los fármacos del suelo. Sin embargo, la elección del extractante con marcado carácter polar (agua:metanol 25:75) fue tomada en base a criterios agronómicos, con el objeto de evaluar, el factor de intensidad de absorción de estas sustancias por las plantas. Dadas las bajas recuperaciones obtenidas, puede resultar igualmente conveniente explorar extractantes menos polares alternativos al utilizado, que accederán a reservorios de dichas sustancias menos solubles (y por tanto no accesibles con el extractante utilizado en este estudio) pero que pudieran estar biodisponibles para su absorción por las raíces.

Por otro lado, esta dificultad de extraer los compuestos del suelo coincide con los resultados obtenidos por este equipo en los cultivos regados con AR, no detectándose la presencia de dichos contaminantes. El que el suelo sea capaz de retener y degradar los EC del AR proporcionando seguridad a los alimentos regados. Pero, para que la rizosfera actúe como barrera en la absorción de dichos contaminantes, ésta debe recibir concentraciones bajas que puedan ser inactivadas a medida que van siendo aportadas. Por tanto, las aguas deben tener un nivel de tratamiento suficiente para no dañar la microbiota del suelo, garantizando así la sostenibilidad del sistema de reutilización. Los sistemas de depuración natural, muy bien adaptados al medio rural, cuando están bien diseñados y se operan correctamente, proporcionan un nivel de tratamiento adecuado a las aguas (López et al, 2023). Las aguas tratadas se convierten así en un valioso recurso, sobre todos en zonas áridas y semiáridas como las que caracterizan a muchas de las islas macaronésicas del África Occidental. El aprovechamiento de este recurso, en oposición a su vertido, se hace cada vez más necesario como resultado de la escasez de agua, escasez acentuada por el cambio climático.

Recovery (%)	Contaminantes Emergentes									
	80-120%			60-80%				40-60%		
2.5	Metformin, Mt	Ketoprofen, Kp	Sertraline, St							
5	Fluoxetine, Fx	Norfloxacín, Nf	Ciprofloxacín, Cp							
10			O-desmethylvenlafaxine O-d	Acetaminoph/ Atenolol	Levofloxacin, Lv	Trimethoprim, Tr	Venlafaxine, Vn	Carbamazep	Sulfamethoxazole, S	
25				Cyclophosph/Trimethoprim						
50	Acetaminophen, Ac	Carbamazepine, Cb	Cyclophosphamide, Cy	Atenolol, At			Valsartan, Vt			

Tabla 2. Tasas de recuperación para los EC obtenidas a las diferentes concentraciones experimentales.

Conclusiones

Se ha establecido una metodología para la determinación multi-residuo de 17 EC en suelo que permite avanzar en el conocimiento sobre su evolución en los suelos regados AR. Los siguientes EC son sensibles a la esterilización del suelo: Ac, At, Cb, Cy, Kt, Sl, Tr y Vl. Se ha utilizado un extractante que simula bien la biodisponibilidad de EC. Las bajas recuperaciones han demostrado la dificultad de extraer compuestos del suelo, lo que explica las bajas absorciones que presentan los cultivos regados con AR. La barrera que representan el suelo y la rizosfera parece garantizar la seguridad de la reutilización, por lo que es necesario profundizar en estos estudios.

Agradecimientos

Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo Insular de Gran Canaria por la colaboración en los trabajos y a ULPGC y Fundación CajaCanarias-Fundación Bancaria La Caixa por la financiación de los proyectos CEI2021-03 y 2022CLISA28.

Bibliografía

1. Lopes MA Monteiro; Guedes-Alonso, R; Mendoza-Grimón, V; Montesdeoca-Esponda, S; Fernández-Vera, JR; Sosa-Ferrera, Z; Santana-Rodríguez, JJ; Palacios-Díaz, MP. Water quality for agricultural irrigation produced by two municipal sewage treatment plants in Santiago Island-Cape Verde: Assessment of chemical parameters and pharmaceutical residues. *Water Reuse* (2023)13 (4): 608–619
2. Mendoza-Grimon, V.; Fernandez-Vera, J.R.; Hernandez-Moreno, J.M.; Guedes-Alonso, R.; Estévez, E.; Palacios-Díaz, M.d.P. Soil and Water Management Factors That Affect Plant Uptake of Pharmaceuticals: A Case Study. *Water* 2022, 14, 1886. <https://doi.org/10.3390/w14121886>
3. Montesdeoca-Esponda, S.; Palacios-Díaz, M.d.P.; Estévez, E.; Sosa-Ferrera, Z.; Santana-Rodríguez, J.J.; Cabrera, M.d.C. Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Groundwater from the Gran Canaria Island (Spain). *Water* 2021, 13, 262. <https://doi.org/10.3390/w13030262>
4. Palacios-Díaz, M.d.P.; Fernández-Vera, J.R.; Hernández-Moreno, J.M.; Amorós, R.; Mendoza-Grimón, V. Effect of Irrigation Management and Water Quality on Soil and Sorghum bicolor Payenne Yield in Cape Verde. *Agriculture* 2023, 13, 192. <https://doi.org/10.3390/agriculture13010192>