

ISBN: 978-84-938046-4-0

DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL NORESTE DE GRAN CANARIA

**Sarah MONTESDEOCA-ESPONDA¹, Esmeralda ESTÉVEZ²,
MCarmen CABRERA², Zoraida SOSA-FERRERA¹ y José Juan SANTANA-
RODRÍGUEZ¹**

¹ Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria. smontesdeoca@becarios.ulpgc.es, zoraida.sosa@ulpgc.es, josejuan.santana@ulpgc.es

² Departamento de Física, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria. eestevez@proyinvest.ulpgc.es, mcarmen.cabrera@ulpgc.es

RESUMEN

La presencia de fármacos en el medio natural constituye una creciente preocupación dados los efectos adversos que pueden presentar. Después de ser consumidos y excretados, llegan a las estaciones depuradoras de aguas residuales, en las que pueden no ser eliminados completamente. La reutilización de aguas depuradas para riego puede ser una fuente de contaminación en el agua subterránea, por lo que se ha llevado a cabo un estudio en el acuífero subyacente a un campo de golf regado con aguas depuradas desde 1973 en el NE de Gran Canaria. Las muestras seleccionadas proceden de agua de riego, agua de lixiviado del suelo y aguas subterráneas. Los compuestos determinados fueron atenolol (β -bloqueante), metamizol (analgésico), fluoxetina (antidepresivo), cafeína (estimulante) y su metabolito la paraxantina, así como nicotina y permetrina. Ya que estos analitos se encuentran en muy bajas concentraciones en el medio, es necesario emplear una técnica de preconcentración, en nuestro caso la extracción en fase sólida, antes de su análisis por cromatografía líquida con detección por espectrometría de masas en tándem. Se analizaron previamente las muestras procedentes de 16 puntos de agua, seleccionando las cinco localizaciones donde se midieron las mayores concentraciones de los compuestos estudiados y se llevó a cabo un seguimiento anual de los mismos.

Palabras clave: *Fármacos, aguas regeneradas, reutilización, aguas subterráneas*

ABSTRACT

The presence of pharmaceutical compounds in the environment is a growing concern due to the negative effects that they can exert. These compounds are present in the effluent of wastewater treatment plants due to the inefficiency of removal mechanisms. The reuse of treated wastewater can be a source of contamination in groundwater. We have carried out a study in an aquifer below a golf course located at NW of Gran Canaria island, which has been irrigated since 1973 with treated water. The taken samples included groundwater, irrigation water and soil water. The target analytes were atenolol (β -blocker), metamizole (analgesic), fluoxetine (antidepressant), caffeine (stimulant) and their metabolite the

paraxanthine, as well as the nicotine and permethrin. Because these compounds are present in very low concentrations in the environment, it is necessary to employ a purification technique. Solid phase extraction, prior to the liquid chromatography coupled to mass spectrometry detection, was used in our study. First, we analysed 16 samples from different water points and, after that, we chose five points that presented the higher concentrations for an annual monitoring.

Key words: *Pharmaceuticals, treated wastewater, water reuse, groundwater.*

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes pueden definirse como aquellos compuestos químicos cuya presencia en el agua se ha detectado recientemente debido a la mejora en las técnicas de detección analíticas y cuyos efectos sobre la salud y el medio ambiente causan una preocupación creciente (Afonso-Olivares et al. 2013). En este campo se incluyen productos farmacéuticos, de higiene personal, plaguicidas y desinfectantes entre otros (Casas et al., 2011). Estos contaminantes se encuentran en aguas subterráneas, donde llegan procedentes de efluentes de aguas residuales o reutilizadas, fosas sépticas, actividades ganaderas y agrícolas o efluentes de hospitales (Lapworth et al. 2012), aunque pueden sufrir varios procesos en su camino hacia el acuífero (adsorción, intercambio iónico y degradación microbiana o transformaciones), o bien en el propio acuífero (dilución, adsorción y degradación). Todos estos procesos dependen de multitud de factores, unos dependientes del propio material que atraviesa el agua y otros dependientes del clima.

La reutilización de aguas regeneradas para riego es una práctica indicada en zonas con recursos hídricos escasos, dado que ofrece un suministro garantizado para la agricultura. En Gran Canaria se ha reutilizado el agua depurada desde hace más de treinta años, de forma que actualmente estas aguas constituyen un 8% del total de recursos hídricos de la isla (CIAGC, com. per.). La calidad del agua a reutilizar ha ido mejorando a lo largo del tiempo, de forma que desde el año 2002 existe una planta de ósmosis inversa para disminuir la salinidad del efluente de la depuradora de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria.

Esta comunicación presenta los primeros resultados de contaminantes emergentes obtenidos dentro del proyecto CONSOLIDER-TRAGUA, desarrollado entre 2009 y 2013. En Gran Canaria, se seleccionó el acuífero del NE de la isla, donde se sitúa el campo de golf de Bandama, que ha sido regado con aguas depuradas de la EDAR de Las Palmas de Gran Canaria desde 1976. En el contexto del proyecto se determinaron siete contaminantes emergentes seleccionados en el Laboratorio del Grupo de Investigación de Análisis Químico Medioambiental de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria para el establecimiento de una red de control. La misma red de control fue objeto de muestreos posteriores llevándose a cabo determinaciones de un mayor número de contaminantes emergentes (orgánicos y metales pesados) en la Universidad de Jaén, cuyos resultados han sido publicados en Estévez et al., 2012 y Estévez et al., 2013.

LA ZONA DE ESTUDIO

El campo de golf de Bandama está situado en la Cuenca de Las Goteras, entre los 400 y los 500m de altura (Figura 1). Los materiales que afloran en los alrededores del campo de golf son lavas y piroclastos basálticos holocenos (2.000 años de antigüedad), emitidos en las erupciones que cubrieron de cenizas más de 50 km² y dieron lugar al Pico y la Caldera de Bandama (Hansen y Moreno, 2008). Estos materiales se situaron sobre materiales basálticos fracturados y brechas deslizadas (Grupo Roque Nublo) de edad Pliocena que

cubren materiales fonolíticos del Mioceno. En el resto de la cuenca afloran además basanitas pertenecientes al vulcanismo post-Roque Nublo y materiales sedimentarios de la Formación detrítica de Las Palmas hacia la costa. El flujo subterráneo en la zona de estudio tiene lugar de cumbre a costa, siguiendo el esquema general para la isla. La piezometría de la zona permite identificar la existencia de un camino preferencial por el Barranco de Las Goteras y de una línea de flujo entre el campo de golf y dicho barranco. El nivel piezométrico se sitúa a unos 250 m por debajo del campo de golf y a unos 100 m del fondo de la Caldera (Figura 1).

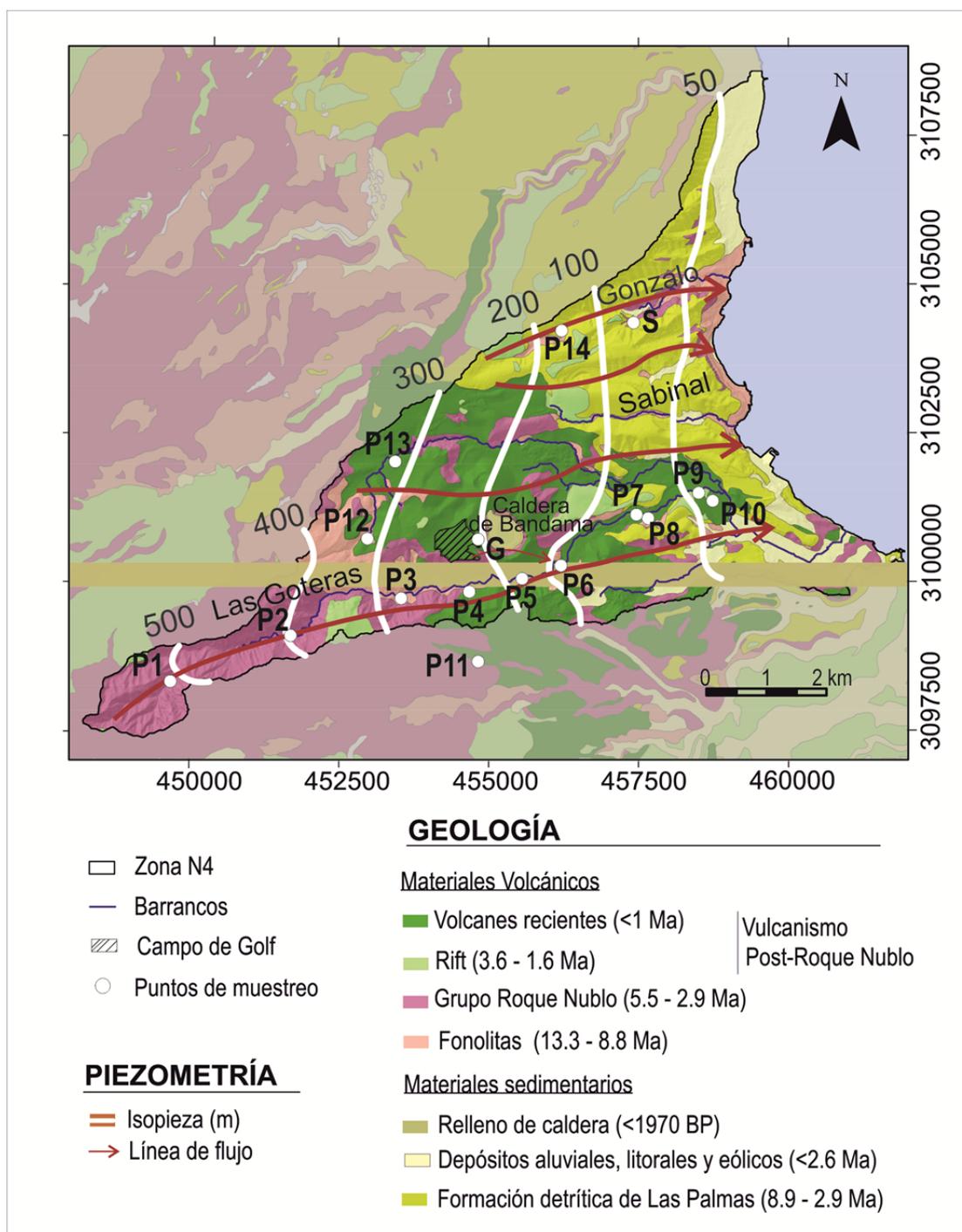


Figura 1. Localización espacial de los puntos de muestreo. Se muestra también la geología superficial y la piezometría de la Cuenca de Las Goteras.

La situación de los puntos muestreados se recoge en la Figura 1. Se trata en su mayor parte de pozos tradicionales canarios, con diámetros entre 2.5 y 3 m, profundidades entre 15 y 300 m y caudales medios diarios inferiores a 1 Ls⁻¹. El agua es utilizada para riego y procede de diferentes formaciones según la profundidad del pozo. Se ha muestreado también un sondeo de 33 cm de diámetro y una galería de agua de unos 40 m de profundidad situada en la pared de la Caldera de Bandama, a unos 60 m por debajo del campo de golf. La galería drena un acuífero colgado delimitado en la base por arcillas de brechas deslizadas del Roque Nublo, con un caudal constante de unos 0,05 Ls⁻¹ e integra el agua de los retornos de riego del campo de golf de Bandama.

METODOLOGÍA

Selección de los compuestos y toma de muestras

Los compuestos seleccionados fueron nicotina, cafeína y su metabolito paraxantina, atenolol, metamizol, ibuprofeno, permetrina y fluoxetina. La selección se realizó atendiendo a la sospecha de su ubicuidad debido al amplio uso que tienen.

Entre noviembre de 2008 y febrero de 2009 se llevó a cabo un muestreo extenso que incluyó agua de riego tomada en un aspersor y en el estanque, agua del suelo procedente de un lisímetro instalado en el campo de golf, 13 muestras de aguas de pozo, una muestra de agua de sondeo y dos muestras de agua de una galería. A partir de este muestreo, se diseñó una red de control que incluyó agua de riego, agua del suelo, una galería de agua y cinco pozos situados a lo largo del Barranco de Las Goteras. Esta red fue muestreada trimestralmente durante 2009. Las muestras se tomaron en botellas de vidrio ámbar (1L) con tapones de teflón. Todas las botellas se conservaron inmediatamente en frío y fueron analizadas antes de 24 horas. Las muestras de agua de riego se recogieron en la toma de un aspersor directamente en el campo de golf o en el estanque donde se almacena el agua de riego. La muestra de agua del suelo se tomó en un lisímetro instalado en el suelo del campo de golf. La galería se muestreó en el depósito que recoge el agua situado a unos 100 m de la boca y los pozos se muestrearon después de un tiempo prudencial de bombeo.

Análisis de las muestras

Debido a la baja concentración a la que se encuentran los compuestos estudiados en este tipo de muestras, fue necesario emplear un método de extracción y preconcentración previo a la determinación analítica. La metodología escogida está basada en la extracción en fase sólida, debiendo optimizarse todos los parámetros involucrados en la eficiencia de extracción que nos permitan obtener recuperaciones satisfactorias para todos los analitos. Las condiciones óptimas para la extracción son las siguientes: sorbente tipo Oasis HLB (balance hidrofílico-hidrofóbico); volumen de muestra, 200 mL; pH de la muestra, 8 y flujo de paso, 10 mL/min. Para la elución se emplearon 2 mL de metanol a un flujo de 1 mL/min.

Para la separación cromatográfica se usó una columna Waters Sunfire C18 3.0 × 100 mm (3,5 µm de tamaño de partícula) y una fase móvil compuesta por metanol y agua con 0,2 % (v/v) de ácido fórmico y 5 mM de formiato amónico, a un flujo de 0,2 mL/min. El volumen de muestra inyectado fue de 10 µl en modo pick-up. Finalmente, para la determinación de los compuestos se empleó un sistema Varian 320-MS LC/MS/MS de triple cuadrupolo equipado con una interfase de ionización por electrospray (ESI). Una vez optimizadas las metodologías de extracción y determinación, los límites de detección obtenidos estuvieron en el rango 2,86-39,39 ng·L⁻¹.

RESULTADOS

Las determinaciones realizadas en la primera campaña de campo se recogen en la Tabla 1, mientras que la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en las sucesivas campañas realizadas en los puntos de la red de control establecida.

En la figura 2 se representan las variaciones temporales de las concentraciones medidas en las aguas subterráneas analizadas en la red de control.

Tabla 1. Determinaciones de contaminantes emergentes en la campaña inicial llevada a cabo entre noviembre de 2008 y febrero de 2009.

	Nicotina (ng·L ⁻¹)	Atenolol (ng·L ⁻¹)	Metamizol (ng·L ⁻¹)	Paraxantina (ng·L ⁻¹)	Ibuprofeno (ng·L ⁻¹)	Cafeína (ng·L ⁻¹)	Fluoxetina (ng·L ⁻¹)
Agua de riego (aspersor)	132,6	208,7	nd	158,0	nd	116,11	126,73
Agua de riego (estanque)	102,0	57,0	nd	45,4	nd	38,14	35,67
Agua del suelo (lisímetro)	180,2	nd	nd	153,9	nd	166,96	28,83
G (11/2008)	68,7	6,9	nd	39,9	nd	21,83	nd
G (01/2009)	32,3	8,2	nd	11,8	nd	10,4	nd
S	71,5	34,8	nd	192,9	nd	36,7	21,5
P1	45,0	nd	nd	40,1	nd	29,9	nd
P2	36,7	nd	3,3	nd	nd	nd	nd
P3	23,2	nd	nd	nd	nd	19,6	nd
P4	nd	4,3	nd	13,5	nd	37,7	nd
P5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6	43,5	23,6	nd	65,3	nd	3,3	nd
P7	73,9	nd	nd	33,9	nd	35,7	nd
P8	58,1	18,4	16,0	49,4	nd	26,4	47,2
P9	113,6	21,4	33,3	89,5	nd	14,1	34,1
P10	111,8	67,7	15,1	22,3	111,7	44,9	59,2
P11	108,7	9,1	nd	144,2	nd	38,3	nd
P12	40,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P13	110,6	38,1	nd	146,6	nd	39,2	nd
P14	35,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tabla 2. Determinaciones de contaminantes emergentes en las campañas trimestrales llevadas a cabo durante el año 2009 en aguas de riego, agua del suelo y agua subterránea.

	Fecha	Nicotina (ng·L ⁻¹)	Atenolol (ng·L ⁻¹)	Metamizol (ng·L ⁻¹)	Paraxantina (ng·L ⁻¹)	Ibuprofeno (ng·L ⁻¹)	Cafeína (ng·L ⁻¹)	Fluoxetina (ng·L ⁻¹)
Agua de riego (aspersión)	nov/09	143,2	58,1	nd	108,3	nd	104,6	67,7
Agua del suelo (lisímetro)	mar/09	947,0	nd	nd	nd	nd	293,0	nd
	nov/09	1.344,1	nd	nd	52	nd	291,9	nd
G	mayo/09	64,0	1,7	nd	49,8	nd	148,1	nd
	abr/09	95,8	nd	nd	nd	nd	21,5	nd
	nov/09	143,2	11,2	nd	14,5	nd	115,5	nd
P3	abr/09	39,0	nd	nd	nd	nd	33,7	nd
	jul/09	27,9	nd	nd	nd	nd	101,7	nd
P4	abr/09	64,6	nd	nd	6,6	nd	53,6	nd
	jul/09	36,5	nd	nd	nd	nd	17,3	nd
	nov/09	54,1	8,6	nd	nd	nd	24,9	57,6
P5	abr/09	64,8	nd	nd	nd	nd	17,7	nd
	jul/09	49,7	2,8	nd	15,9	nd	41,4	nd
	nov/09	47,4	nd	nd	nd	nd	102,9	nd
P6	abr/09	55,6	nd	nd	nd	nd	30,9	nd
	jul/09	92,3	nd	nd	nd	nd	32,1	nd
	nov/09	58,5	nd	nd	nd	nd	22,0	52,6
P8	abr/09	71,6	5,0	nd	33,0	nd	76,4	nd
	jul/09	39,6	nd	nd	nd	nd	19,6	nd
	nov/09	59,2	nd	nd	15,1	nd	73,3	nd

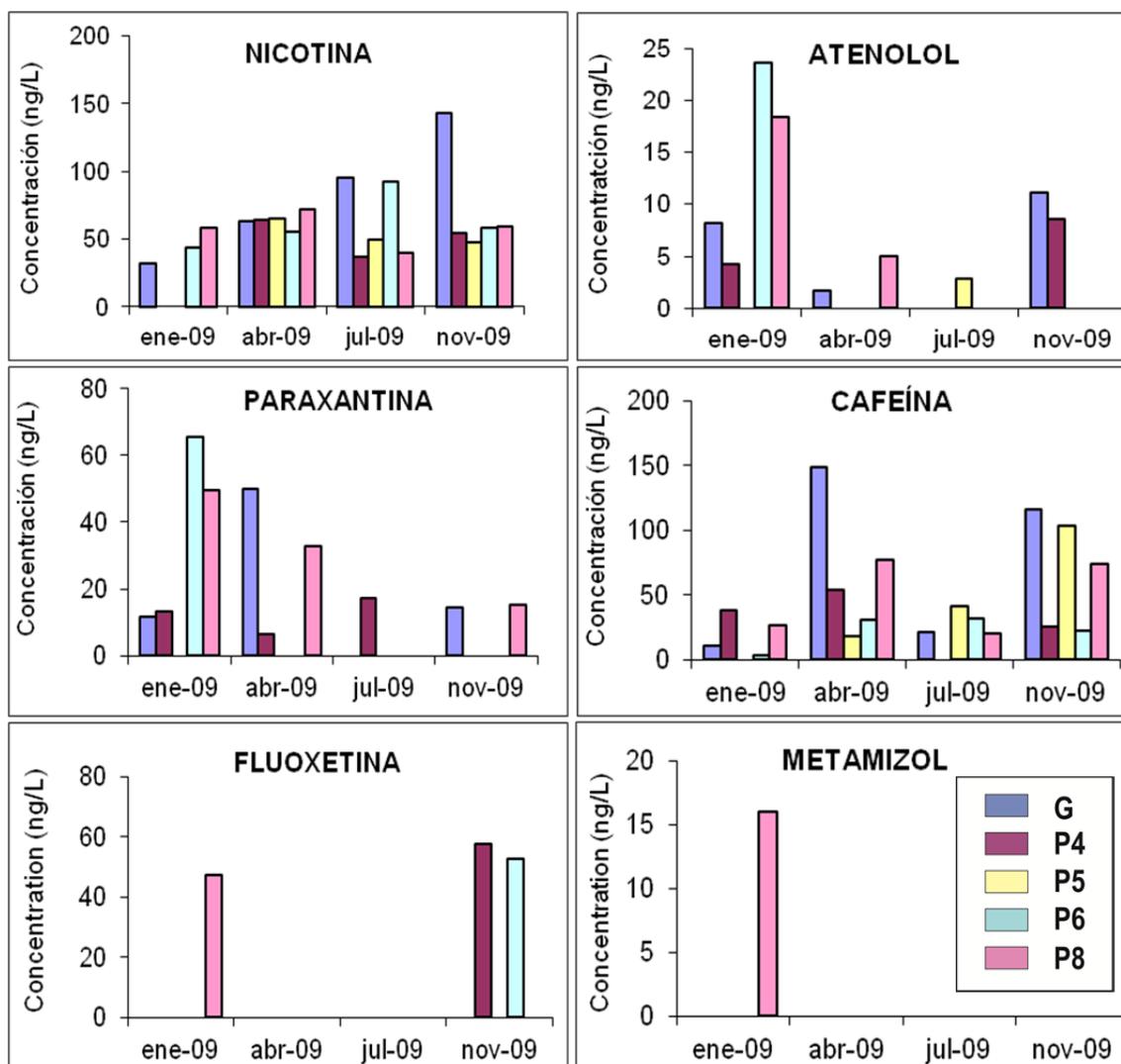


Figura 2. Representación gráfica de las determinaciones realizadas en los análisis trimestrales de los puntos de agua subterránea de la red de control.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El método analítico optimizado, basado en la extracción en fase sólida seguido por cromatografía líquida de alta resolución con espectrometría de masas en tándem (SPE-HPLC- MS/MS) proporcionó una adecuada selectividad y una sensibilidad suficiente para determinar los distintos compuestos estudiados a los niveles de concentración requeridos en matrices ambientales. Esta metodología constituye una herramienta reproducible, sencilla y rápida para análisis de rutina.

Las concentraciones detectadas fueron generalmente inferiores a los 100 ng/L, umbral establecido según la normativa europea de contaminación de pesticidas en aguas subterráneas (2006/118/CE). Cafeína y nicotina fueron los compuestos más ubicuos, lo que ratifica su alto y variado consumo. El agua de riego muestreada en un aspersor del campo de golf y en el estanque donde se almacena el agua de riego presentaron las mayores concentraciones de los compuestos analizados, exceptuando el ibuprofeno y el metamizol, que no están presentes en ninguna de las muestras de la red de control. Una alta tasa de evaporación en el estanque y/o fenómenos de degradación y adsorción a

través de la zona no saturada, podrían explicar este resultado. El agua del suelo muestreado en el lisímetro presenta concentraciones similares al agua de riego en la primera campaña, aunque las concentraciones en nicotina y cafeína aumentan considerablemente en las determinaciones de marzo y noviembre de 2009. En el primer muestreo de aguas subterráneas, que incluyó un número amplio de puntos, se detectaron prácticamente todos los analitos estudiados, la mayoría de ellos de una manera constante en tiempo y espacio y presentando concentraciones de hasta $193 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Los contenidos de los pozos del Barranco de Las Goteras aumentan en la dirección del flujo del agua subterránea, según el acuífero se va enriqueciendo en aguas procedentes de posibles fuentes contaminantes. Así, los pozos P9 y P10 presentan las concentraciones más altas en el muestreo completo. No se eligieron estos pozos para la red de control porque se consideró que no eran representativos de la posible contaminación por los retornos de riego del campo de golf, objeto del estudio. El pozo P10 es el único que presenta una concentración alta de ibuprofeno ($111 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Este compuesto tiene una alta capacidad de adsorción en suelos volcánicos de características ándicas (Estévez et al., 2014), por lo que su presencia debe ser indicativa de que en esta área el acuífero recibe agua de algún pozo negro.

No es posible establecer el origen de la contaminación a partir de los resultados previos obtenidos en este estudio, aunque parece claro que el acuífero integra aguas procedentes de varios posibles orígenes además del riego con aguas regeneradas en el campo de golf, como las fosas sépticas situadas a lo largo del barranco, las roturas en la red de saneamiento y los retornos de riego con aguas regeneradas en pequeñas explotaciones agrícolas de la zona.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se enmarca en el Programa CONSOLIDER-TRAGUA (CSD2006-00044) y el proyecto REDESAC (CGL2009-12910-C03-02). Se agradece su apoyo al Real Club de Golf de Las Palmas y a los propietarios de los pozos y la galería.

REFERENCIAS

- Afonso-Olivares, C.; Torres-Padrón, M.E.; Sosa-Ferrera; Z. y Santana- Rodríguez, J.J. 2013. *Assessment of the presence of pharmaceutical compounds in seawater samples from coastal area of Gran Canaria island Spain*. *Antibiotics*, 2, 274-287
- Casas, A.; Tapias, J.; de Bustamante, I.; Iglesias, J.A.; de Miguel, A.; Lillo, J.; Leal, M.; Candela, L.; Cabrera, M.C.; Palacios-Díaz, P.; Salas, J.J.; Martín, I. y Mas, J. 2011. *Guía metodológica para el uso de aguas regeneradas en riego y recarga de acuíferos*. Ed. CONSOLIDER-TRAGUA, Madrid.
- Estévez, E.; Cabrera, MC.; Molina-Díaz, A.; Robles-Molina, J. y Palacios-Díaz, MP. 2012. *Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain)*. *Sci.Total Environ.*, 433: 538-546.
- Estévez, E.; Palacios-Díaz, M.P.; Molina-Díaz, A.; Robles-Molina, J. y Cabrera, M.C. 2013. *Los contaminantes emergentes en las aguas subterráneas: el caso del NE de Gran Canaria*. En N. González, E. E. Kruse; M.M Trovatto, y P. Laurencena (eds.): *Temas actuales de la Hidrología Subterránea*, AIH-Grupo Argentino, 247-254.
- Estévez, E.; Hernández-Moreno, J.M.; Fernández-Vera, J.R. y Palacios-Díaz, M.P. 2014. *Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils*. *Sci.Total Environ.*, 468-469, 406-414.
- Lapworth, D.J.; Baran, N.; Stuart, M.E. y Ward, R.S. 2012. *Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence*. *Environmental Pollution*, 163: 287-303.