

## RESULTADOS PRELIMINARES DE LOS ANÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y SUSTANCIAS PRIORITARIAS (2008/105/CE) EN LA RED DE CONTROL DEL BARRANCO DE LAS GOTERAS (GRAN CANARIA)

E. Estévez<sup>1</sup>, M.C. Cabrera<sup>1</sup>, A. Molina-Díaz<sup>2</sup>, J. Robles<sup>2</sup>, M.P Palacios-Díaz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dpto. de Física. Univ. de Las Palmas de Gran Canaria. eestevez@proyinves.ulpgc.es; mcabrera@dfis.ulpgc.es;

<sup>2</sup> Dpto. de Química y Física Analítica. Univ. de Jaén. amolina@ujaen.es; jrobles@ujaen.es

<sup>3</sup> Dpto. de Patología Animal, Producción Animal y Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Univ. de Las Palmas de Gran Canaria; mpalacios@dpat.ulpgc.es

**RESUMEN.** En Gran Canaria, el uso de aguas regeneradas para el riego es una práctica utilizada desde hace más de treinta años, representando actualmente un 8% de los recursos hídricos utilizados (Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, com.per.). Recientemente y como respuesta al uso de aguas regeneradas, existe un creciente interés por la presencia de los denominados contaminantes emergentes en las aguas subterráneas y superficiales. Algunos son altamente móviles con potencial de lixiviación a las aguas subterráneas, mientras que otros se pueden acumular en la capa superior del suelo gracias a su capacidad adsorbente o son biodegradados en este medio. Los contenidos de algunas de estas sustancias en el agua son objeto de control atendiendo al listado de sustancias prioritarias de la Directiva 2008/105/CE. El objetivo de este estudio es analizar la situación en la zona del campo de golf de Bandama (NE de Gran Canaria), que ha sido regado con aguas regeneradas desde 1976, donde se ha establecido una red de control de agua de riego y agua subterránea, a partir de la que se están analizando sistemáticamente 185 compuestos emergentes y prioritarios.

Los resultados permiten concluir que no existe riesgo por el uso de aguas regeneradas ya que no se ha detectado ninguna sustancia prioritaria en ninguna muestra por encima del umbral máximo establecido, aunque no existe límite establecido para los emergentes. De los 185 contaminantes emergentes y prioritarios analizados se detectaron 87 (el 47% del total analizado), 48 eran fármacos, 22 pesticidas, 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), 2 contaminantes orgánicos volátiles y 2 retardantes de llama. Los fármacos fueron los emergentes detectados con mayor frecuencia. El hecho de que se haya detectado un número de emergentes ligeramente mayor en agua de riego (mezcla de agua regenerada y convencional) que en agua subterránea (66 frente a 60) podría indicar que el suelo actúa como un eficaz medio de depuración natural (contaminantes que se detectan siempre en agua de riego no se detectan nunca en agua subterránea). Por otro lado, otros resultados apuntan a que se puedan estar produciendo fenómenos de circulación preferencial. Es importante proseguir con estos trabajos para poder cuantificar el riesgo que supone la presencia de contaminantes emergentes en agua subterránea, así como la importancia del proceso de eliminación natural de contaminantes en su paso por la zona no saturada.

**ABSTRACT.** In Gran Canaria, the use of reclaim water

for irrigation is a practice used for over thirty years, now accounting for 8% of water resources. Recently, in response to the use of reclaimed water, there is growing interest in the presence of so-called emerging contaminants in groundwater and surface water. Some are highly mobile with the potential to leach into groundwater, while others may accumulate in the topsoil due to their capacity to adsorb or be biodegraded in this environment. The contents of these substances in water are controlled in response to the Directive 2000/60/EC and R.D 1620/2007 establishing the legal framework for the reuse of reclaimed water and are included in the list of priority substances of DIR 2008/105/EC. The aim of this study is to analyze the situation in the area of Bandama golf course (NE of Gran Canaria), which has been irrigated with reclaimed water since 1976, and it has been established a monitoring survey of irrigation water and groundwater control, where 185 emerging compounds are analyzed systematically.

Results allows to conclude that there is no risk for the use of reclaimed water due to it has not been identified any priority substance in any samples above the maximum threshold. Of the 185 analyzed emerging contaminants 87 were detected, ie 47%, 48 pharmaceuticals, 22 pesticides, 12 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 2 volatile organic compounds and 2 flame retardants. Pharmaceuticals were the most frequently detected emerging contaminants. The fact that more emerging contaminants has been detected in irrigation water than in groundwater (53 emerging versus 44) shows that the soil acts as an effective means of natural depuration (contaminants detected in irrigation water were not detected in groundwater). On the other hand, other results suggest that may be causing preferential flow phenomena. It is important to continue this work to quantify the risk posed by the presence of emerging contaminants in groundwater, and the importance of the process of natural elimination of pollutants through the vadose zone.

### 1.- Introducción

En los últimos años, el desarrollo de nuevos métodos de análisis y el aumento de su sensibilidad ha permitido alertar de la presencia de contaminantes emergentes en el medio ambiente, dando lugar a un interés creciente, y convirtiéndose en una de las líneas de investigación

prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) o la Comisión Europea.

Los contaminantes emergentes se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Una característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Daughton y Ternes, 1999; Sedlak et al. 2000; Petrovic et al. 2003, Daughton, 2004). La limitada disponibilidad de métodos para su análisis, y el escaso conocimiento acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales explica que no hayan sido regulados. Sin embargo, algunos de ellos ya han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua (DIR 2008/105 EC). Los Anexos I y II de la citada Directiva incluyen listas de sustancias prioritarias sujetas a revisión por su identificación como posibles “sustancias prioritarias” o posibles “sustancias peligrosas prioritarias”, entre los que se incluyen compuestos farmacéuticos, compuestos fluorados, aditivos de la gasolina, nuevos pesticidas polares, y retardantes de llama. Otros compuestos, como los plaguicidas, ya estaban regulados en el agua, aunque el descubrimiento de la toxicidad de sus productos de degradación ha renovado el interés por los mismos.

Por otro lado, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles para la mayoría de estos compuestos, lo que dificulta predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos.

Sin embargo, se ha demostrado que los emergentes se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable (Bedner y McCrehan, 2006; Snyder et al. 2007). Algunos equipos científicos españoles ya han puesto a punto métodos analíticos para la determinación de muchos emergentes en distintas matrices ambientales (fundamentalmente aguas superficiales y residuales, y sedimentos), y se han generado datos sobre su presencia. Sin embargo, su estudio en las aguas subterráneas se ha desarrollado muy poco todavía, tanto a nivel nacional como internacional.

Dentro de las fuentes de esta contaminación, las vías principales están relacionadas con los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) y las excretas de los animales (Daughton y Ternes, 1999; Ariese, 2001; Herberer, 2002; Clara et al., 2004; Hernando et al., 2006, Tuerk J et al. 2010).

Recientemente, se ha demostrado que muchos de estos contaminantes no se degradan totalmente durante el tratamiento de aguas residuales (Halling-Sørensen et al. 1998; Kümmerer, 2001; Yu et al. 2006;). La eliminación en los lodos es un proceso dominante para los compuestos

más hidrofóbicos, mientras que los compuestos hidrofílicos persistentes están presentes principalmente en los efluentes de aguas residuales tratadas.

Ejemplos de tasas de eficiencia de remoción en las EDAR han sido ampliamente estudiados. Medicamentos, como carbamazepina, atenolol, metoprolol o diclofenaco se eliminan parcialmente (10% para la mayoría de ellos) mientras que, otras drogas pueden modificarse mediante hidrólisis o conjugados.

Los compuestos muy móviles tienen el potencial de lixiviación a las aguas subterráneas (Herberer et al. 1997; Drawes et al. 2003; Teijón et al. 2010), mientras que los que tienen mayor capacidad adsorbente se pueden acumular en la capa superior del suelo. Dicha capacidad depende a su vez de las características químicas de la solución, la mineralogía y el contenido en materia orgánica (Tolls, 2001; Drillia et al. 2005; Löffler et al. 2005; Blackwell et al. 2007).

La introducción de emergentes en el medio ambiente a través del riego es una vía de gran relevancia en las zonas semiáridas donde la reutilización constituye una práctica importante (Kumar et al. 2005; Kinney et al. 2006; Chefetz et al. 2008).

En Gran Canaria el uso de aguas regeneradas para el riego es una práctica utilizada desde hace más de treinta años debido a la escasez de recursos hídricos que existe en la isla (Marrero y Palacios, 1996). Como las aguas regeneradas suelen tener elevada salinidad, es frecuente instalar en las EDAR tratamientos terciarios con membranas de desalación, como ocurre con el agua procedente de la EDAR de Las Palmas de Gran Canaria.

#### 1.1. - Localización y descripción de la zona de estudio

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto CONSOLIDER-TRAGUA(CSD 2006-00044), Tratamiento y Reutilización del Agua Residual para una Gestión Sostenible, uno de cuyos objetivos es estudiar en Gran Canaria la afección al acuífero como consecuencia de la reutilización del efluente de la EDAR de Las Palmas de Gran Canaria para el riego del campo de golf de Bandama desde 1976. Dicho campo de golf se encuentra en la cuenca del barranco de Las Goteras, situado al NE de la isla (Fig. 1).

Estudios previos (Cabrera et. al, 2009) demuestran que en la cuenca de Las Goteras el flujo subterráneo sigue el esquema general para la isla (de cumbre a costa), situándose el nivel piezométrico general a más de 200 m de profundidad por debajo del campo de golf y destacando una línea de flujo preferente por el barranco de Las Goteras y una piezometría prácticamente estable entre 1997 y 2009.

En el mismo estudio, se concluyó que el agua de la galería El Culatón (G2 en la Fig. 1), de 40m longitud y situada unos 60m por debajo del campo de golf, integra aguas de diferentes procedencias y drena un acuífero colgado. En Estévez et al. (2011), se destacó que la procedencia del agua de la galería parece tener cierta proporción de los lixiviados del campo de golf.

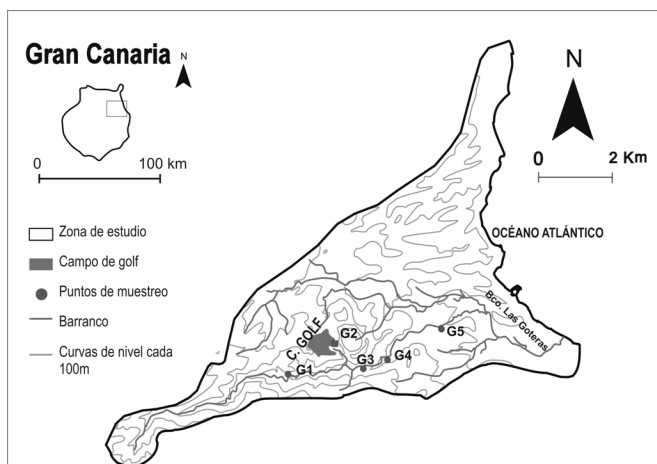


Fig 1. Localización de la zona de estudio donde se sitúa el campo de golf y los puntos de muestreo de agua subterránea.

## 2.- Material y Métodos

### 2.1- Muestreo en la Red de Control

Con el objeto de monitorizar las aguas subterráneas, en 2009 se diseñó una red control en la que se muestrea el agua de riego del campo de golf y el agua subterránea de cinco puntos (cuatro pozos de gran diámetro y una galería) cercanos al campo de golf (Tabla 1).

Tabla 1. Descripción general de los puntos de muestreo de agua subterránea, especificando el tipo de captación, la profundidad y la cota de emboquillamiento.

PUNTO	Tipo de captación	Profundidad(m)	Cota(m)
G1	Pozo	132,8	301
G5	Pozo	34,2	110
G3	Pozo	31,5	214
G4	Pozo	158	185
G2	Galería	Longitud: 40m	452

Este trabajo presenta los resultados del muestreo del agua en los puntos de control para la determinación de 185 contaminantes emergentes, en cuatro campañas llevadas a cabo en julio y noviembre del 2009, y en febrero y mayo del 2010. Los puntos G1 y G5 se muestrearon sólo en tres fechas. Las muestras se tomaron en botellas de cristal ámbar y tapón de teflón (1L) y se mantuvieron refrigeradas hasta el laboratorio de análisis.

### 2.2- Métodos de análisis

El análisis fue llevado a cabo por el Laboratorio de Química y Física Analítica de la Universidad de Jaén. Para el análisis de los compuestos se utilizaron dos métodos analíticos (Tabla 2), en función de las características fisicoquímicas de cada contaminante.

Tabla 2. Resumen de las metodologías analíticas usadas para determinar los contaminantes.

Análisis por GC-MS		
Pretratamiento	Método de extracción	Método analítico
-Sin filtrar -Ajustar pH 3-4	Extracción Líquido-Líquido (LL) con n-Hexano	-Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con analizador de triple cuadrupolo. GC-TQMS -Columna: Varian FactorFour VF-5-ms (30m x 0.25mm i.d. x 0.25 µm)
Análisis por LC-MS		
Pretratamiento	Método de extracción	Método analítico
-Filtración a vacío -No se ajusta pH	Extracción por fase sólida (SPE) con MeOH	-Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo LC-TOFMS -Columna: Zorbax XDB C18 (4.6 mm x 100 mm and 1.8 µm)

## 3.- Resultados y discusión

Los resultados confirman la presencia generalizada de contaminantes emergentes, detectados al menos una vez, tanto en el agua subterránea como en el agua regenerada para riego. De los 185 emergentes y sustancias prioritarias analizadas se detectaron 87, es decir, el 47%. Del total detectado, 48 eran fármacos, 22 pesticidas, 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), 2 contaminantes orgánicos volátiles y 2 retardantes de llama (Tabla 3).

En la tabla 3 se distinguen con diferentes símbolos, los compuestos que se detectaron al menos una vez en concentraciones superiores a  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$  en las muestras de agua subterránea (cloruro de benzalconio y nicotina, nifuroxazida, teobromina y clorpirifos etil) y en las de agua de riego (ácido flufenámico, cloruro de benzalconio, eritromicina y teobromina). Entre estos compuestos hay que destacar la eritromicina (antibiótico de uso veterinario), que además de haberse detectado en dos ocasiones en concentraciones superiores a  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$  en el agua de riego, también se detectó una vez en el pozo G1 a una concentración de  $0,04 \mu\text{gL}^{-1}$ .

En la Fig. 2 se presenta el número de veces en las que un analito se detecta en todos los puntos de muestreo para una fecha determinada, agrupándolos por clases de sustancias. Así, se asigna el valor de 4 a aquellos compuestos que se detectaron siempre y en todos los puntos de muestreo (G1-G5 y agua de riego) y el valor 1 a aquellas sustancias que se detectaron en todos los puntos de muestreo pero solamente en una fecha. También se han representado aquellos compuestos que han sido detectados siempre en el agua de riego pero nunca en la subterránea (columnas grises) y los detectados en todos los puntos de muestreo del agua subterránea pero nunca en el agua de riego (columnas vacías). Los datos que Fig.n en la parte superior de cada columna se corresponden con los valores máximos en  $\text{ngL}^{-1}$  en agua subterránea y de riego (entre paréntesis).

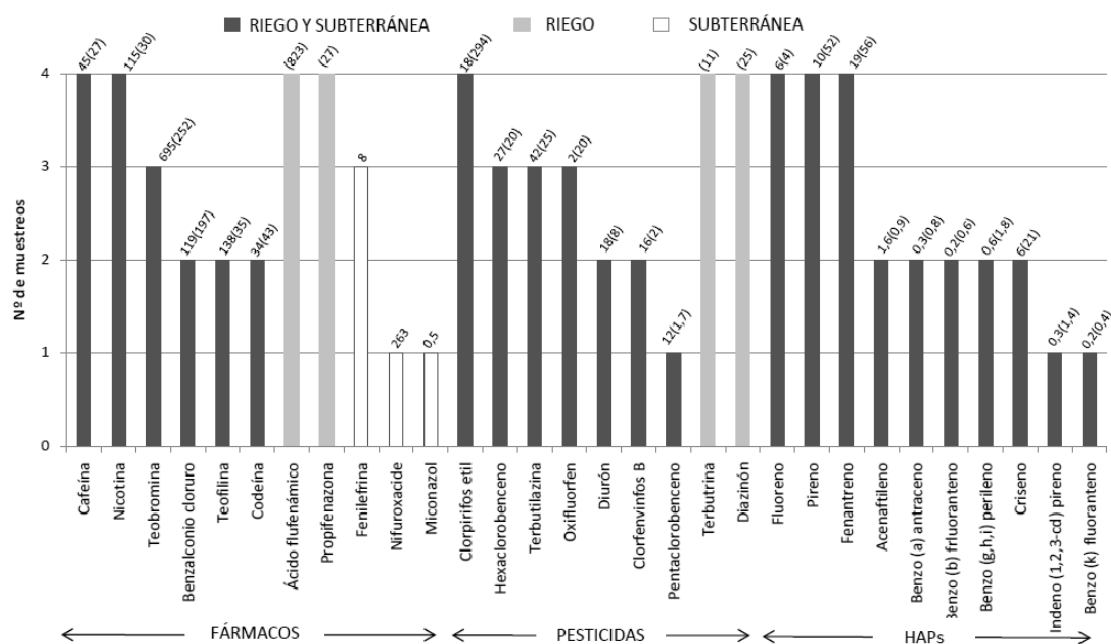


Fig. 2. Número de muestreos en los que detectaron los analitos en los puntos de la red control. Detectados en agua de riego y en todos los puntos de agua subterránea (gris oscuro), sólo en agua de riego (gris claro) y sólo en agua subterránea: muestras G1-G5 (blanco). Los datos que Fig.n en la parte superior de cada columna se corresponden con los valores máximos en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua subterránea (sin paréntesis) y de riego (entre paréntesis).

Tabla 3. Listado de contaminantes detectados en las muestras de agua subterránea y riego, divididos en las clases: fármacos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), pesticidas, contaminantes orgánicos volátiles (COV) y retardantes de llama\*: detectado al menos una vez en el agua subterránea a una concentración superior a  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , x: detectado al menos una vez en agua de riego a una concentración superior a  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

FÁRMACOS		PESTICIDAS
Ácido Flufenámico*	Ketoprofeno	Oxifluorfen
Ácido Mefenámico	Lincomicina	4,4'-DDE
Antipirina	MDMA	4,4'-DDT
Atenolol	Mebendazol	Alfa-Endosulfán
Benzoilecgonina	Metadona	Atrazina
Bezafibrato	Metformina	Clorfenvinfos (A+B)
Cafeína	Miconazol	Clorfenvinfos A
Cannabidiol	Morfina	Clorfenvinfos B
Carbamazepina	Nicotina*	Clorpirifos etil*
Cimetidina	Nifuroxazida*	Diazinón
Cis-Diltiazem	Ofloxacina	Diurón
Claritromicina	Oxacilina	Gamma-HCH
Cloruro de benzalconio**	Paracetamol	Hexaclorobenceno
Codeína	Propifenazona	Hexaclorobutadieno
Danofloxacín	Propranolol	Isoproturón
Difenidramina	Ranitidina	Metoxicloro
EDDP	Sulfadimetoxina	Pentaclorobenceno
Efedrina	Sulfametizol	Procimidona
Eritromicina*	Sulfametoxazol	Propazina
Estrona	Sulfapiridina	Simazina
Etilanfetamina	Teobromina**	Terbutilazina
Fenilefrina	Teofilina	Terbutrina
Gemfibrozilo	Trimetoprima	Trifuralin
Ibuprofeno	Verde malaquita	
HAP		R. DE LLAMA
Acenaftileno	Criseno	TEP
Benzo(a)antraceno	Dibenzo(a,h)antraceno	Tributil fosfato
Benzo(a)pireno	Fenantreno	COV
Benzo(b)fluoranteno	Fluoreno	124 TCB
Benzo(g,h,i)perileno	Indeno(1,2,3-cd)pireno	135 TCB
Benzo(k)fluoranteno	Pireno	

Cafeína y nicotina (estimulantes), clorpirifos etil

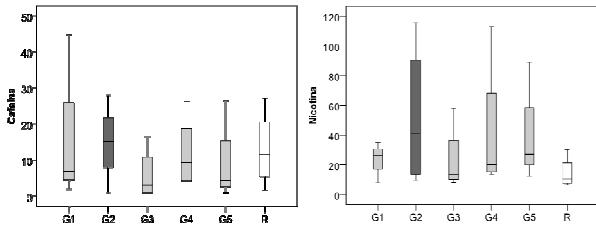
(pesticida), fluoreno, pireno y fenantreno (HAPs) se detectaron en todos los muestreos y en ambos tipos de muestras; mientras que teobromina (metabolito de la cafeína), hexaclorobenceno, terbutilazina, oxifluorfen (pesticidas) se detectaron en tres campañas y cloruro de benzalconio (analgésico), teofilina (metabolito de la cafeína), codeína (analgésico), diurón, clorfenvinfos B (pesticidas), acenaftileno, y cinco HAP en dos (Fig. 2).

Algunos contaminantes presentes en todas las muestras de agua de riego nunca se detectaron en agua subterránea: terbutrina y diazinón (pesticida) y ácido flufenámico y propifenazona (analgésicos). Por el contrario, fenilefrina (descongestivo), nifuroxazida (antibiótico) y miconazol (antifúngico) se detectaron en todos los puntos de muestreo de agua subterránea pero nunca en el agua de riego, aunque estos dos últimos se encontraron en G1-G5 sólo en una campaña de muestreo.

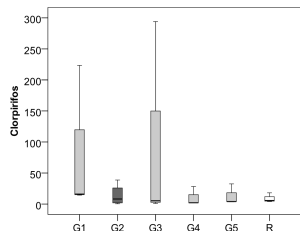
Con los emergentes detectados en todas las campañas se han realizado las Figs. 3 a 6 para presentar la variabilidad y orden de magnitud en los que se detectaron.

Se observa que la cafeína presenta una concentración similar en el agua de riego y la subterránea y los valores son muy variables e inferiores a  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Fig. 3), mientras que la nicotina, que presenta mayor variabilidad (alcanzando un máximo de  $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), parece estar en inferiores concentraciones en el agua de riego. En estos productos de uso generalizado resulta normal su elevada ubicuidad. La galería presenta mayor variabilidad en el contenido de nicotina y valores más altos que el resto de los puntos muestreados.

Las concentraciones medias de clorpirifos etil son siempre inferiores a  $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . G1 y G2 presentan una elevada variabilidad, con máximos de  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  mientras su variabilidad en el agua de riego es muy pequeña (Fig. 4).

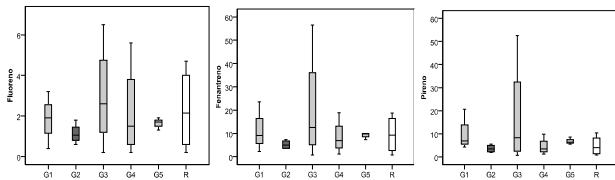


**Fig 3.** Diagramas de caja de las concentraciones de cafeína y nicotina obtenidas en los cuatro muestreos. R: agua de riego (en blanco), G1,G3-G5: pozos (en gris claro) y G2: galería El Culatón (en gris oscuro).



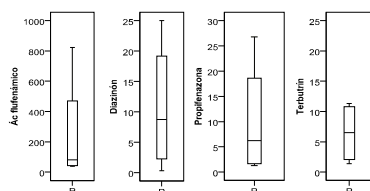
**Fig 4.** Diagramas de caja de las concentraciones de clorpirifos obtenidas en los cuatro muestreos. R: agua de riego (en blanco), G1,G3-G5: pozos (en gris claro) y G2: galería El Culatón (en gris oscuro).

El fluoreno se detecta siempre en concentraciones muy bajas (medias  $< 0,003 \mu\text{gL}^{-1}$ ) siendo similares en todas las muestras, tanto en el agua de riego como en la subterránea. Tanto pireno como fenantreno presentan concentraciones en el mismo orden de magnitud (siempre por debajo de  $0,06 \mu\text{gL}^{-1}$  y con medias próximas a  $0,001 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Hay que destacar que la mayor variabilidad se encuentra en el mismo pozo (G3) para ambas sustancias (Fig. 5).



**Fig 5.** Diagramas de caja de las concentraciones de fluoreno, fenantreno y pireno obtenidas en los cuatro muestreos. R: agua de riego (en blanco), G1,G3-G5: pozos (en gris claro) y G2: galería El Culatón (en gris oscuro).

Respecto a los emergentes encontrados solamente en el agua de riego y en todas las campañas de muestreo (Fig. 6), hay que destacar el ácido flufenámico, ya que presenta valores anormalmente variables, alcanzando máximos próximos a  $0,8 \mu\text{gL}^{-1}$ , mientras que la propifenazona nunca supera los  $0,03 \mu\text{gL}^{-1}$ . Los dos fitosanitarios detectados sólo en el agua de riego (terbutrina y diazinón) presentan concentraciones bajas, por debajo de  $0,01$  y  $0,025 \mu\text{gL}^{-1}$  respectivamente, con medias inferiores a  $0,01 \mu\text{gL}^{-1}$ .



**Fig 6.** Diagramas de caja de las concentraciones de ácido flufenámico,

diazinón, propifenazona, y terbutrina obtenidas en los cuatro muestreos en el agua de riego (R).

Este resultado parece coherente con las propiedades de estas sustancias, ya que la terbutrina es fácilmente absorbida en suelos con alto contenido orgánico o arcilla (Meister, 1994) y es ligeramente móvil a inmóvil en el suelo, por lo que no será fácil que se filtre en los suelos agrícolas. Sin embargo, su mayor producto de degradación, hidroxiterbutrina, es más móvil y persistente y tiene el potencial de lixiviación a las aguas subterráneas. El diazinón rara vez emigra por debajo de la capa superficial del suelo (1,3 cm), pero puede permanecer biológicamente disponible durante seis meses en condiciones de baja temperatura y humedad. Su tiempo promedio de degradación en el suelo es de dos a cuatro semanas, pudiendo las enzimas bacterianas acelerar su descomposición (Eisler, 1986).

Cabe destacar que entre el grupo de los fármacos, 25 fueron detectados al menos una vez en el agua de pozo (14 en G2) y 39 en la de riego. Por otro lado, de los 22 pesticidas detectados, 19 aparecen en aguas de pozos al menos una vez (11 en G2) y 14 en agua de riego. De los 12 HAPs detectados en total, 11 se detectaron al menos una vez en el agua de riego y todos en el agua subterránea. El Contaminante Orgánico Volátil más detectado fue el 124 TCB (en casi todas las muestras de dos muestreos, incluido G2), mientras que el 135 TCB sólo se detectó en un pozo y en un muestreo determinado. Respecto a los retardantes de llama se detectaron: TEP en todos los puntos de un muestreo y tributil fosfato en dos muestreos pero sólo en uno y dos puntos de agua subterránea respectivamente, ambos compuestos siempre en concentraciones inferiores a  $0,001 \mu\text{gL}^{-1}$ .

Es importante resaltar que no se han detectado valores por encima del umbral máximo establecido para ninguna de las sustancias definidas como prioritarias según la Directiva 2008/105/EC en ninguno de los muestreos realizados.

#### 4.- Conclusiones

Se ha puesto en marcha un ambicioso programa de seguimiento de emergentes en una red de control en Canarias, en una zona que lleva regándose con agua depurada desde un largo periodo de tiempo, lo que garantiza que los resultados sean altamente representativos de los procesos que están sucediendo en ese medio. Por ello, se puede concluir que, según la normativa actual (Directiva 2008/105/CE) no existe riesgo por el uso de aguas regeneradas ya que no se ha detectado ninguna sustancia prioritaria por encima del umbral máximo establecido. Sin embargo, otras sustancias no prioritarias, como la eritromicina (antibiótico) se detectaron en concentraciones superiores a los  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$  en agua de riego y en una muestra de agua subterránea en una concentración de  $0,04 \mu\text{gL}^{-1}$ . Por ello, hay que tener en cuenta que existe la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas

resistentes que hagan que estos compuestos resulten ineficaces para el fin para el que fueron diseñados.

De los 185 contaminantes analizados se detectaron 87, (es decir, el 47%) de los cuales 48 eran fármacos, 22 pesticidas, 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), 2 contaminantes orgánicos volátiles y 2 retardantes de llama. Los fármacos fueron los emergentes detectados con mayor frecuencia, en rangos de concentración que alcanzan ocasionalmente los  $0,8\mu\text{gL}^{-1}$  aunque la mayoría del resto de contaminantes raramente exceden los  $0,05\mu\text{gL}^{-1}$ .

Como primeras aproximaciones, el hecho de que se detecte un número de emergentes en agua de riego (mezcla de agua regenerada y convencional) ligeramente superior al del agua subterránea (66 emergentes frente a 60), puede indicar que el suelo actúa como un eficaz medio de depuración natural. De hecho, algunos contaminantes que se detectan siempre en agua de riego (dos fármacos y dos pesticidas) no se detectan nunca en el acuífero, ni siquiera en el agua de la galería situada 60m por debajo del campo de golf. Además, el hecho de que aparezcan más pesticidas en el agua subterránea apunta a que su origen no está en el agua depurada sino en el uso de dichos fitosanitarios en las zonas agrícolas. Por otro lado, otros resultados apuntan a que se puedan estar produciendo fenómenos de circulación preferencial. En vista de estos resultados se pone de manifiesto la importancia de proseguir con estos trabajos para poder cuantificar el riesgo que supone la presencia de contaminantes emergentes en agua subterránea, así como la importancia del proceso de eliminación natural de contaminantes en su paso por la zona no saturada.

*Agradecimientos.* El presente trabajo se enmarca en el Programa CONSOLIDER-TRAGUA (CSD2006-00044). Se agradece al Real Club de Golf de Las Palma, en especial a Pelayo Guerra y a los propietarios de los pozos y la galería su disponibilidad. Agradecemos a A. Benavides y T. Cruz la colaboración en las campañas de muestreo.

## 5.- Bibliografía

- Ariese, F., Ernst W.H.O. y Sijm, D.T.H. (2001). Natural and synthetic organic compounds in the environment—a symposium report *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 10, 65.
- Bedner, M.; Maccrehan, W.A. (2006). Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine; *Environ. Sci. Technol.* 40, 516
- Blackwell, P.A., Kay, P., Boxall, A.B.A. (2007); The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere* 67, 292–299.
- Cabrera, M.C.; Palacios, M.P.; Estévez, E.; Cruz, T., Hernández-Moreno, J.M. y Fernández-Vera, J.R. (2009); La reutilización de aguas regeneradas para riego de un campo de golf: evolución geoquímica y probable afección a un acuífero volcánico (Islas Canarias). *Boletín Geológico y Minero* 120(4), 543-552.
- Chefetz, B, Mualem, T., Ben-Ari, J (2008); Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73 1335–1343
- Clara, M., Strenn, B y Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration *Water Res.* 38, 947.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas (DOUE L 348/84 de 24/12/08).
- Daughton CG. (2004); Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ Impact Asses Rev* 24:711–32.
- Daughton CG, Ternes TA. (1999); Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environ Health Perspectives* 107(6): 907–38.
- Drewes JE, Heberer T, Rauch T, Redderser K. (2003); Fate of pharmaceuticals during groundwater recharge. *Groundwater monit remediation* 23(3):64–72.
- Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G. (2005); Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034–1044.
- Eisler, Ronald (1986); Diazinon Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service. *Contaminant Hazards Reviews, Report number 9, Biological Report* 85(1.9).
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E. (1998); Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. *Chemosphere* 36, 357–393.
- Heberer T, Dünnbier U, Reilich C, Stan HJ. (1997); Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant; *Fresenius Environ Bull* 6:438–43.
- Hereber, T (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water; *J. Hydrol.* 266, 175.
- Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba AR, Barcelo D.(2006); Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69:334.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L., Cahill, J.D. (2006); Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 317–326.
- Kumar, K.V., and S. Sivanesan. (2005); Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. *J. Hazard. Mater. B126*:198–201.
- Kummerer, K. (2001); Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, 957–969.
- Löffler, D., Rombke, J., Meller, M., Ternes, T.A. (2005); Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5209–5218.
- Marrero, A. y Palacios, M. P. (1996); Depuración y reutilización de aguas en Gran Canaria. *Consortio Insular de Aprovechamiento de Aguas Depuradas de Gran Canaria*, 55 pp.
- Meister, R.T. 1994. *Farm Chemicals Handbook '94*. Meister Publishing Company. Willoughby, OH
- Petrovic, M.; González, S.; Barceló, D. (2003); Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water *TRAC-Trends Anal. Chem.* 22, 685
- Sedlak DL, Gray JL, Pinkston KE. (2000); Understanding microcontaminants in recycled water. *Environ Sci Technol*; 34(23):509A-5515A
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., (2007) ; Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181.
- Teijón G, Candela L, Tamoh, K, Molina-Díaz, A, Fernández-Alba, AR. (2010); Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurabaix facility (Barcelona, Spain). *Sci Total Environ*; 408(17):3584-95.
- Tolls, J., (2001); Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3397–3406.
- Tuerk J. (2010); Efficiency, costs and benefits of AOPs for removal of pharmaceuticals from the water cycle. *Water Sci Technol*; 61(4):985-93
- Yu, J.T., Bouwer, E.J., Coelhan, M. (2006); Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agric. Water Manage.* 86, 72–80.