

PRESENCIA Y DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN CUATRO CUENCAS ANTROPIZADAS DEL SUR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

Iñaki VADILLO PÉREZ*, **Pablo JIMÉNEZ GAVILÁN***, **José Luis ARANDA****, **Fidel DENGUIR BUJANOW***, **Juan Antonio LUQUE ESPINAR***** y **José BENAVENTE HERRERA******

(*) Grupo de Hidrogeología, Universidad de Málaga. vadillo@uma.es, pgavilan@uma.es, fbujanow@gmail.com

(**) IPROMA S.L. Camino de la Raya, 34. Castellón. jaranda@iproma.com

(***) Instituto Geológico y Minero de España, Oficina de Granada. ja.luque@igme.es

(****) Departamento de Geodinámica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. jbenaven@ugr.es

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue estudiar la presencia y distribución de contaminantes emergentes, tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas de acuíferos de cuatro cuencas del Sur de la Península Ibérica (Cuenca del río Guadalhorce (Málaga), Cuenca de la Laguna de Fuente de Piedra (Málaga), Cuenca del río Guadiaro (Málaga-Cádiz) y el acuífero detrítico de la Vega de Granada (Granada)). Para ello se seleccionaron casi 110 puntos de muestreo (77 subterráneas y 32 superficiales) distribuidas en cuatro cuencas 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 33 contaminantes emergentes diferentes, principalmente fármacos, mientras que en las aguas subterráneas se hallaron 37 contaminantes emergentes diferentes, mayoritariamente plaguicidas.

Palabras clave: *Contaminantes emergentes, Recursos hídricos superficiales y subterráneos, Cuencas meridionales del sur de la Península Ibérica,*

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes son compuestos cuya presencia en el medio ambiente, o los posibles efectos, han pasado en gran parte inadvertidas (Gil *et al.*, 2012). Son compuestos poco estudiados, y por ello ha habido una falta de regulación legal de los mismos al no estar incluidos en las listas de vigilancia de contaminantes del agua de la Unión Europea. En los últimos años, gracias al desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis se está confirmando su presencia en masas de agua superficial y subterránea. Esto genera una cierta preocupación sobre los efectos que pueden tener sobre el medio ambiente y, por tanto, sobre la salud humana. La principal fuente de entrada son los vertidos de aguas residuales urbanas (Cabeza *et al.*, 2012). Sin embargo, también hay que destacar las actividades agrícolas y ganaderas como una fuente de contaminación difusa de plaguicidas, pesticidas, antibióticos y disruptores endocrinos.

A raíz de la Directiva Marco Europea de Aguas y la problemática que suponen los contaminantes emergentes en los recursos hídricos que abastecen a la población de nuestro país, se planteó 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 y distribución de contaminantes emergentes, tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas, de cuatro cuencas del Sur peninsular. Los criterios de selección de las cuatro cuencas incluyeron la presencia de fuentes de contaminación urbana, ganadera y agrícola, así como su carácter antropizado o natural.

DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO

El trabajo se ha centrado en acuíferos y ríos de cuatro zonas (Figura 1 y tabla 1): (1) Cuenca del Río Guadiaro; (2) Cuenca del río Guadalhorce; (3) Cuenca de la Laguna de Fuente de Piedra y (4) Cuenca del río Genil (Vega de Granada). La campaña de muestreo se llevó a cabo entre los meses de enero y febrero del año 2017.

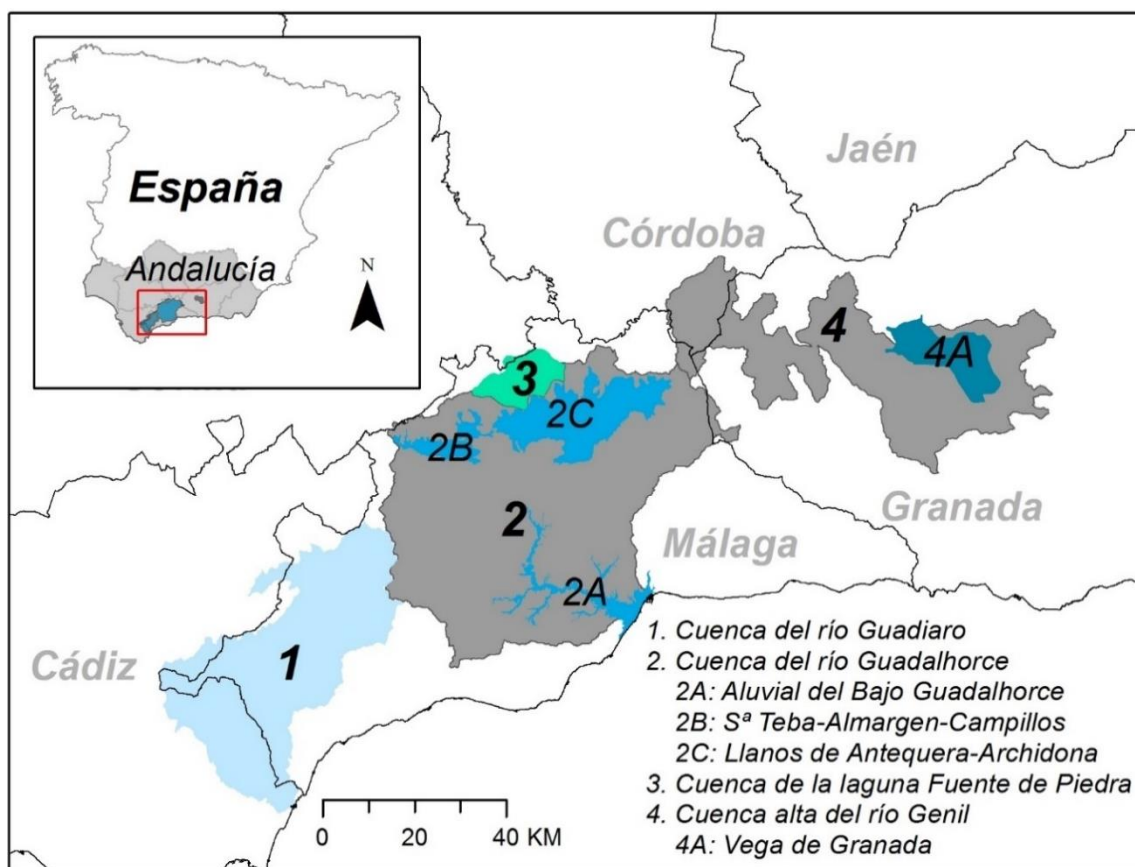


Figura 1. Mapa de la ubicación de las cuencas de estudio

La cuenca del río Guadiaro drena parte de las provincias de Cádiz y Málaga (Figura 1). Tiene una superficie total de 1.484 km² y por ella fluyen los ríos Guadiaro, Genal y Hozgarganta. Tiene una litología compleja en la cual se encuentran rocas calizas, metamórficas, peridotitas, y en menor medida, algunas formaciones sedimentarias. En esta zona de estudio se tomaron un total de 19 muestras (10 muestras subterráneas y 9 muestras superficiales).

En la cuenca del río Guadalhorce se seleccionaron un total de 32 puntos (20 puntos de aguas

subterráneas y 12 superficiales). Esta red incluye el acuífero aluvial del Bajo Guadalhorce, Llanos de Antequera-Vega de Archidona y acuífero de Sierra de Teba-Almargen-Campillos. En esta zona de estudio se han incluido también los embalses del Guadalhorce, Guadalteba y Conde del Guadalhorce, principales fuentes de abastecimiento de la ciudad de Málaga.

La Laguna de Fuente de Piedra se sitúa al norte de la provincia de Málaga, dentro del término municipal de Fuente de Piedra. Es una cuenca endorreica con una extensión aproximada de unos 153 km². En esta zona se tomaron un total de 18 muestras de agua (16 subterráneas y 2 superficiales). Las muestras de agua superficiales recogidas corresponden con el agua de laguna y las aguas residuales del término municipal de Humilladero.

La Vega de Granada se localiza entre las localidades de Cenes de La Vega y Láchar (Granada). Corresponde al depósito aluvial del Río Genil y sus afluentes. Ocupa una superficie de aproximadamente unos 250 km² y está constituido principalmente por gravas, arenas y limos. En esta zona se tomaron un total de 40 muestras de las cuales 30 se corresponden a muestras de agua subterránea y 10 caracterizan las aguas superficiales.

Por tanto, este estudio ha recopilado un total de 108 muestras (76 de aguas subterráneas y 32 superficiales) que cubren cuatro cuencas representativas del Sur de Andalucía.

METODOLOGÍA

Durante las campañas de muestreo, llevadas a cabo entre enero y marzo del año 2017, se midieron “in situ” la conductividad eléctrica, temperatura, pH, oxígeno disuelto y potencial redox. Las muestras fueron recogidas en botellas de vidrio ámbar, estériles, con tapón de teflón y almacenadas en contenedores aislados y refrigerados para ser transportados en oscuridad al laboratorio. La analítica convencional, que incluyó cationes y aniones mayoritarios e isótopos estables del agua ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) y del carbono inorgánico disuelto ($\delta^{13}\text{C}$), se llevó a cabo en los laboratorios del Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. Los contaminantes emergentes se analizaron en los laboratorios que la empresa IPROMA dispone en Castellón. Se analizaron más de 130 compuestos de diferente naturaleza (fármacos, productos de higiene personal (PCP's), drogas de abuso y plaguicidas). Las técnicas analíticas dependieron de los compuestos a determinar y su naturaleza, así se utilizó Cromatografía líquida acoplada a un espectrómetro de masas/masas (HLPC-MS/MS) con detector de triple cuadrupolo para detectar fármacos, PCP's y drogas de abuso; la cromatografía de Gases con espectrometría de masas/masas (GC-MS/MS) se aplicó a la detección de compuestos orgánicos semivolátiles, como plaguicidas organoclorados, organofosforados, nitrogenados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, difeniléteres polibromados y policlorobifenilos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en cada zona de estudio (Tabla 1). Hay que destacar que, con la excepción de una muestra en la Vega de Granada, en todas las muestras de aguas superficiales se han detectado compuestos (Tabla 1, Detección/Puntos (%)). Este porcentaje es más variable en las aguas subterráneas pero siempre se alcanza un porcentaje de detección por encima del 73%, siendo los más frecuente porcentajes del 90-100 %. Con respecto al número de compuestos detectados por puntos (Nº detección/Puntos Sub-Sup), se constata

una mayor aparición en las muestras de aguas superficiales (Rango: 5-12) que en las aguas subterráneas (Rango: 2-4), lo que manifiesta el carácter filtrante y reactivo de los acuíferos ante estos compuestos.

AGUAS SUBTERRÁNEAS	Nº PUNTOS	PUNTOS CON DETECCIÓN	DETECCIÓN/PUNTOS (%)	Nº DETECCIÓN COMPUESTOS	Nº DETECCIÓN /PUNTOS SUB
CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE	20	18	90	67	3
Vega de Archidona	9	9	100	32	4
Llanos de Teba-Almargen-Campillo	3	3	100	6	2
Bajo Guadalhorce	8	6	75	29	4
CUENCA DEL RÍO GUADIARO	10	10	100	39	4
CUENCA DEL RÍO GENIL (VEGA DE GRANADA)	30	22	73	75	3
CUENCA DE FUENTE DE PIEDRA	16	16	100	56	4

AGUAS SUPERFICIALES	Nº PUNTOS	PUNTOS CON DETECCIÓN	DETECCIÓN/PUNTOS (%)	Nº DETECCIÓN COMPUESTOS	Nº DETECCIÓN /PUNTOS SUP
CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE	12	12	100	71	6
Vega de Archidona	7	7	100	44	6
Llanos de Teba-Almargen-Campillo	-	-	-	-	-
Bajo Guadalhorce	5	5	100	27	5
CUENCA DEL RÍO GUADIARO	9	9	100	46	5
CUENCA DEL RÍO GENIL (VEGA DE GRANADA)	10	9	90	66	7
CUENCA DE FUENTE DE PIEDRA	1	1	100	12	12

Tabla 1. Tabla resumen con las muestras por zonas de estudio y origen subterráneo y superficial de las aguas.

Leyenda: Puntos con detección: Número de puntos de agua en los que se han detectado compuestos; Detección/puntos (%): porcentaje de puntos con algún compuesto; Nº detección compuestos: Sumatoria de compuestos detectado y Nº detección/Puntos: número de compuestos encontrados de media en cada punto

Cuenca del río Guadalhorce

En las aguas superficiales del Guadalhorce (Figura 2A), se ha detectado la presencia de 19 de los 31 compuestos emergentes detectados, de ellos 11 son fármacos, 7 son plaguicidas nitrogenados y 1 herbicida. El compuesto que más se detecta es la benzoilecgonina, el principal metabolito de la cocaína, con un 100% de aparición en las muestras. Los dos compuestos que le siguen son la cocaína (droga de abuso) y el naproxeno (antiinflamatorio), que se han detectado en un 70 y 60 % de las muestras, respectivamente. El plaguicida con mayor frecuencia de aparición es el imazalil (plaguicida nitrogenado) con un 60% de detección.

En cuanto a las aguas subterráneas del Guadalhorce (Figura 3A), se han encontrado 25 de los 31 compuestos emergentes detectados (10 fármacos, 11 plaguicidas nitrogenados, 2 plaguicidas de “otro tipo” y 2 hidrocarburos poliaromáticos. En este caso, el compuesto más detectado es la cocaína, con una frecuencia de aparición de aproximadamente un 45%. A este le sigue la benzoilecgonina y la eritromicina (antibiótico) con una frecuencia de detección de un 30% y un 15% respectivamente. En cuanto a los plaguicidas, se nota un aumento en la detección de las mismas en aguas subterráneas en comparación a las aguas superficiales.

El plaguicida más detectado es la desetil-terbutilazina, encontrada en un 55% de las muestras y el imazalil en un 45% de las muestras. Los hidrocarburos poliaromáticos detectados fueron el naftaleno y el fenantreno, ambos detectados en un 5% de las muestras tomadas.

En la figura 4 se ha representado la proporción de los contaminantes en cada punto

muestreado. Para facilitar la interpretación, solamente se han tenido en cuenta aquellos contaminantes que aparecen en más de un 30% de todas las muestras del Guadalhorce.

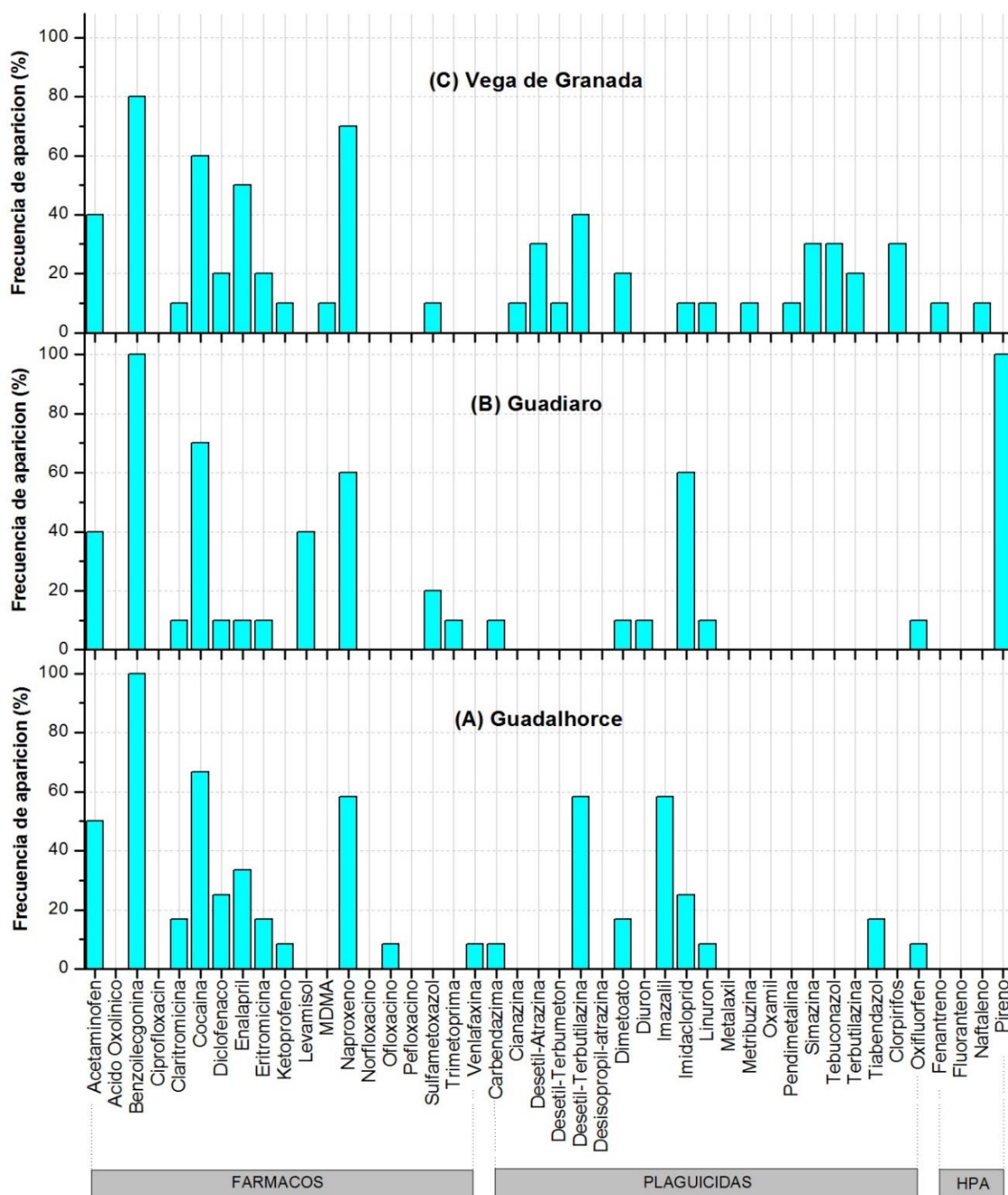


Figura 2. Frecuencia de aparición de compuestos sobre el total de muestras de aguas superficiales en cada zona de estudio. No se ha incluido la Cuenca de la Laguna de Fuente de Piedra porque solo se recogió una muestra de aguas superficiales

Se observa 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. En el Bajo Guadalhorce, los contaminantes emergentes que aparecen en mayor proporción son la benzoilecgonina, la cocaína y el enalapril (medicamento para tratar la hipertensión).

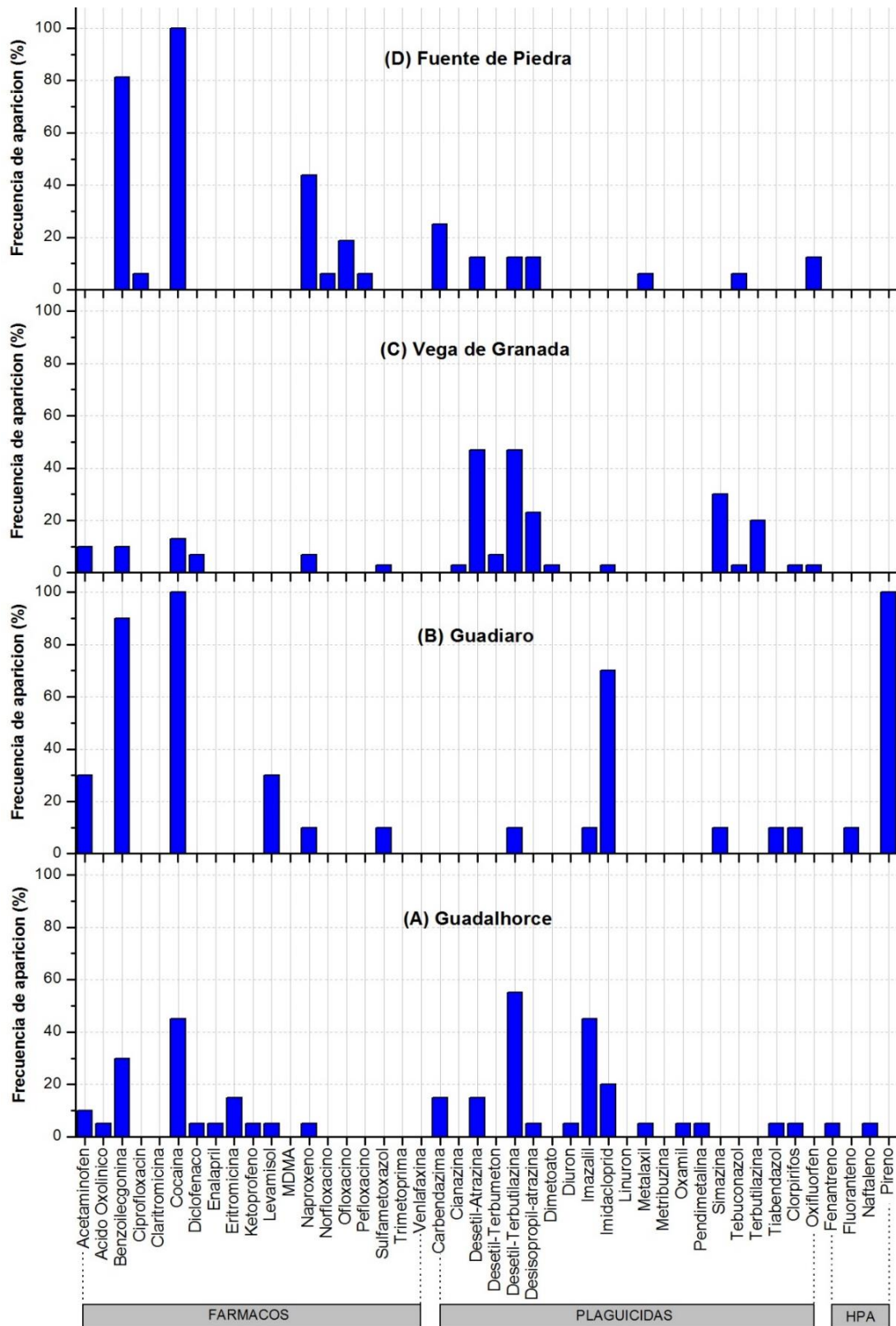


Figura 3. Frecuencia de aparición de compuestos sobre el total de muestras de aguas subterráneas en cada zona de estudio

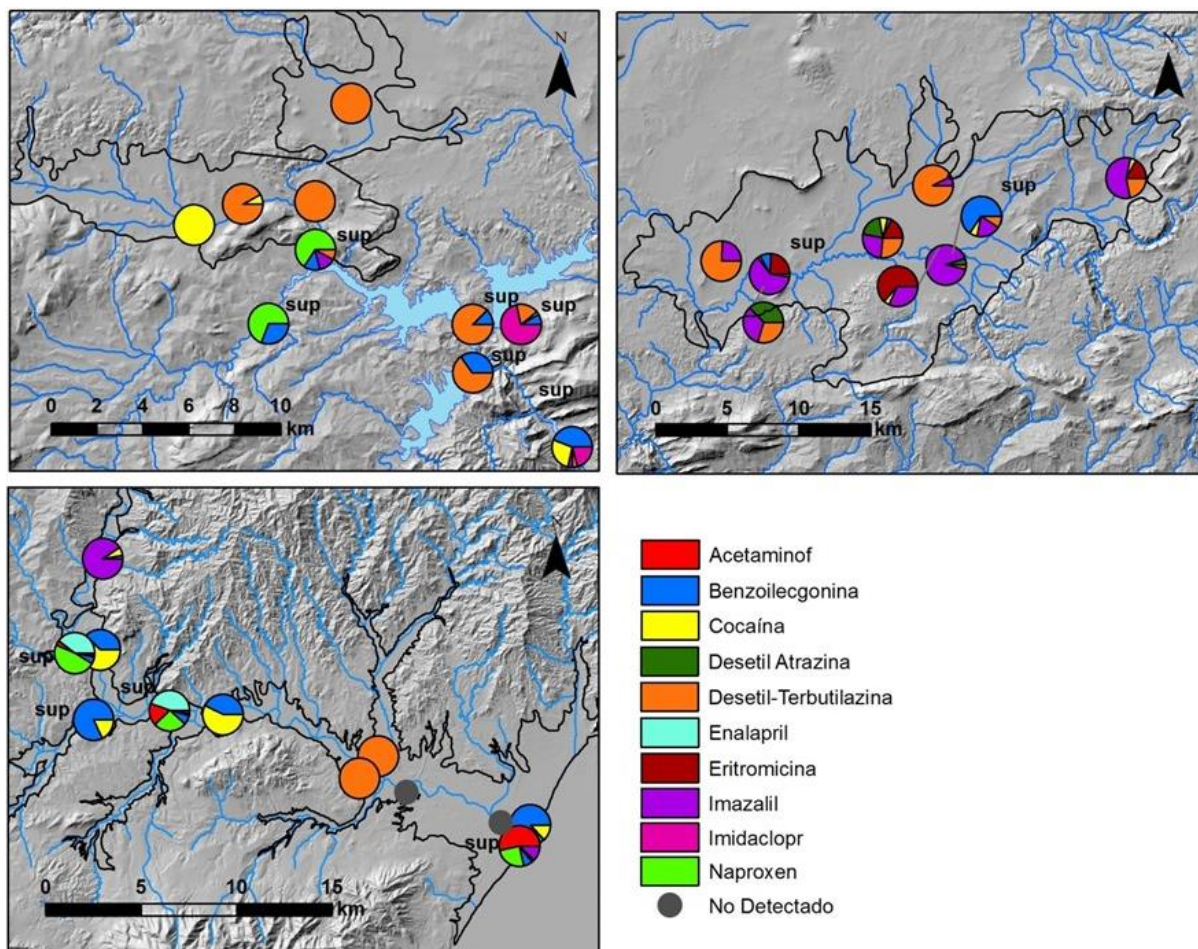


Figura 4. Proporción de contaminantes emergentes (con una frecuencia de aparición > 30%) en la cuenca del río Guadalquivir

Cuenca de la Laguna de Fuente de Piedra

En el caso de la Laguna Fuente de Piedra (Figura 1), todas las muestras, a excepción de dos puntos (agua de laguna y aguas residuales de humilladero), fueron de aguas subterráneas (Tabla 1). La muestra del agua de Laguna, por su elevada conductividad eléctrica, no ha aportado resultados fiables. En las aguas residuales de la localidad de Humilladero, han aparecido 12 de los 24 compuestos analizados. De ellos, 11 son fármacos y 1 es un plaguicida nitrogenado. El fármaco que aparece en mayor concentración es el enalapril. En las aguas subterráneas (Figura 3D) se han confirmado 14 de los 24 compuestos detectados en el estudio: 7 de ellos son fármacos, 6 plaguicidas nitrogenados y 1 herbicida. El fármaco con mayor frecuencia de detección es la cocaína, que aparece en el 100% de todas las muestras tomadas, seguido por su metabolito la benzoilecgonina que aparece en un 80% aproximadamente y el naproxeno que aparece en un 45% de las muestras. Con respecto a los plaguicidas nitrogenados, el que más aparece es la carbendazima (fungicida) en un 25% de las muestras.

En la figura 5 se observa que en la mayoría de los puntos de muestreo, los contaminantes que aparecen en mayor proporción son la cocaína y la benzoilecgonina. También cabe destacar que los cuatro contaminantes que aparecen en más de un 30% de las muestras son todos fármacos.

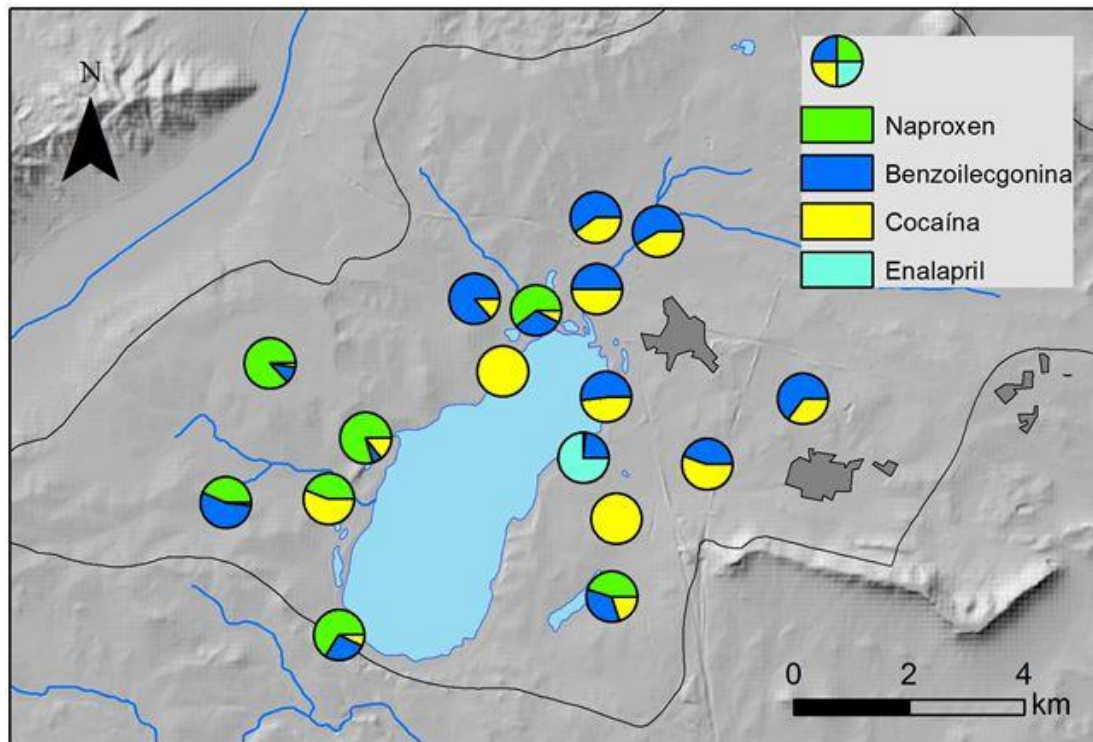


Figura 5. Proporción de contaminantes emergentes (con una frecuencia de aparición >30%) en la cuenca de la Laguna Fuente de Piedra.

Cuenca del río Guadiaro

En las aguas superficiales de la cuenca del río Guadiaro (Figura 2B) se han detectado 18 compuestos emergentes de los 25 compuestos analizados. De todos ellos, 11 son fármacos, 5 son plaguicidas nitrogenados, 1 herbicida y 1 retardante de llama. El fármaco con mayor frecuencia de aparición es la benzoilecgonina, detectado en el 100% de las muestras superficiales tomadas (Figura 6), seguido de la cocaína, el naproxeno, el acetaminofen y el levamisol que tienen una frecuencia de aparición del 70%, 60%, 40% y 40%, respectivamente. En las aguas subterráneas de la cuenca del río Guadiaro (Figura 3B) se han detectado 15 compuestos (6 fármacos, 5 plaguicidas nitrogenados, 1 pesticida organofosforado y 3 hidrocarburos poliaromáticos). En este caso, el fármaco que más se detecta es la cocaína en un 100% de las muestras, seguido por la benzoilecgonina en aproximadamente un 90% de las muestras. El plaguicida que más aparece es el imidacloprid, en casi un 70% de las muestras subterráneas. Es interesante destacar que en el 100% de las muestras tomadas de aguas subterráneas aparece el pireno, un hidrocarburo poliaromático.

Se ha planteado la hipótesis (en fase de estudio) que la aparición de este compuesto sea debida a la quema de los residuos de podas de castaños en la subcuenca del río Genal (cultivo muy importante en este valle) y alcornoques en la cuenca alta y media del Guadiaro. Las “piras”, resultado de la quema de los restos de las podas de ambos tipos de árboles, se realizan en la época de bajo peligro (entre noviembre y abril), tal y como indica el Plan de Emergencia por Incendios Forestales de Andalucía, lo que aportaría un flujo anual constante de este PAH.

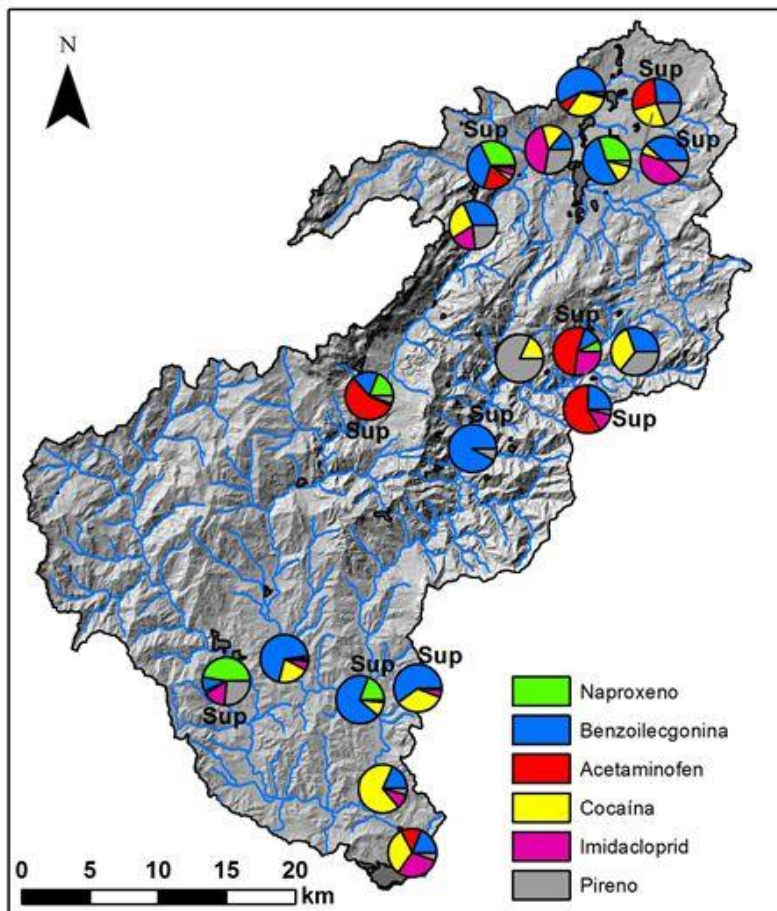


Figura 6. Proporción de contaminantes emergentes (con una frecuencia de aparición >30%) en la cuenca del río Guadiaro

Acuífero detrítico de la Vega de Granada

En esta zona resalta el gran número de compuestos que aparecen en más de un 30% de todas las muestras tomadas. Además, es la zona en la que se han tomado el mayor número de muestras (Figura 7). En las aguas superficiales de la Vega de Granada (Figura 2C) aparecen 26 de los 29 compuestos detectados. De ellos, 11 son fármacos, 11 son plaguicidas nitrogenados, 2 son plaguicidas de otro tipo y los otros 2 son hidrocarburos poliaromáticos. En esta zona, el contaminante emergente que más aparece es la benzoilecgonina con una frecuencia de detección del 80%, seguido del naproxeno (70%), la cocaína (60%), el enalapril (50%) y el acetaminofen (40%). Es de destacar la presencia de MDMA (Éxtasis) en las aguas del Río Monachil a su paso por la población del mismo nombre. Los autores descartan como fuente las posibles actividades lúdico-festivas de la población septua- y octogenaria de este pueblo y proponen como fuente más probable el campeonato del Mundo de Snowboard y Freestyle Ski, celebrado en Sierra Nevada, aguas arriba de este punto, y cuya celebración coincidió con la semana del muestreo (20-24 marzo 2017). En cuanto a los plaguicidas más detectados en las aguas superficiales de la vega de Granada está el desetil-terbutilazina, con una frecuencia de aparición del 40% y el desetil-atrazina, la simazina y el tebuconazol, todos con una frecuencia de detección del 30% de las muestras de agua superficial.

En las muestras de agua subterránea (Figura 3C), se observa un descenso de la frecuencia de

detección de fármacos en el agua. En este caso, ninguno aparece en más de un 30% de las muestras. Sin embargo, hay un pequeño aumento en la frecuencia de detección de plaguicidas nitrogenados. El plaguicida que más aparece en las aguas subterráneas es la desetil-terbutilazina con una frecuencia de detección cercana al 50%, al igual que la desetil-atrazina.

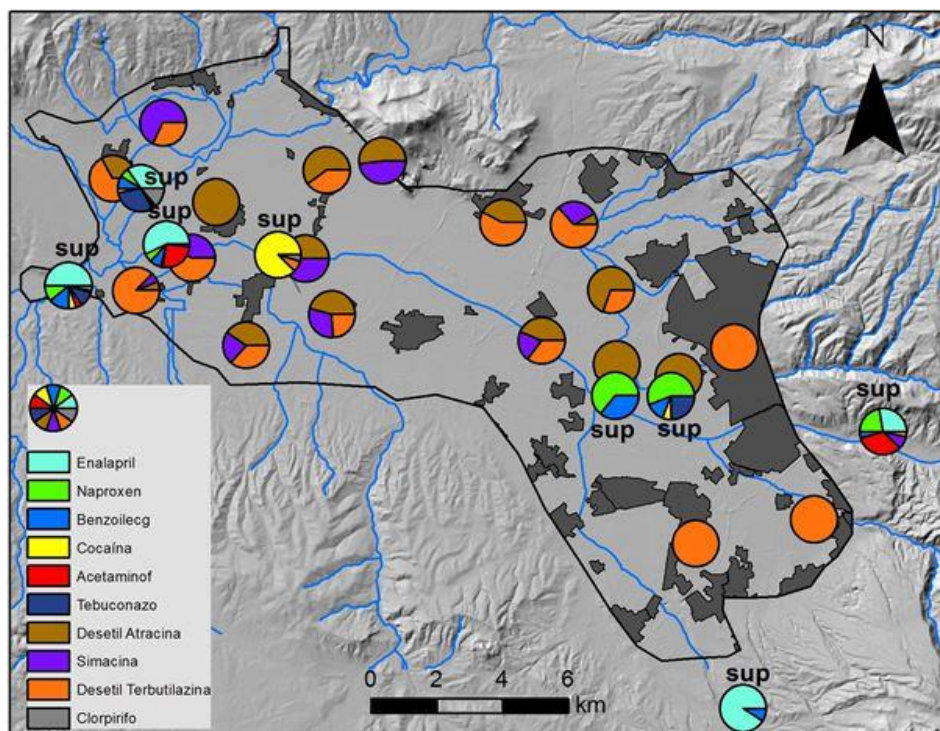


Figura 7. Proporción de contaminantes emergentes (con una frecuencia de aparición >30%) en la Vega de Granada

CONCLUSIONES

En todos los cuerpos de agua superficial y subterránea estudiadas se han detectado contaminantes emergentes. Los que se detectaron en más frecuencia en aguas superficiales fueron los fármacos, mientras que en aguas subterráneas, generalmente, aumenta la frecuencia de detección de plaguicidas. En la zona de estudio del Guadalhorce, se constata 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, según este estudio los fármacos que aparecen de forma más frecuente son la cocaína y su metabolito, la benzoilecgonina. La zona de estudio en la que se ha encontrado el mayor número de contaminantes emergentes ha sido la Vega de Granada, con un total de 26 contaminantes emergente diferentes, de los cuales 10 aparecen en más de un 30% de las muestras. A la Vega de Granada le sigue la zona del Guadalhorce, en cuyas aguas subterráneas se han encontrado 25 contaminantes emergentes diferentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D. & TEIJON, D. (2012). *Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010*. The baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 239-240:32-39.
- GIL, M.J.; SOTO, A.M.; USMA, J.I. & GUTIÉRREZ, O.D. (2012). *Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments*. *Producción + Limpia*, 7(2):52-73.