



Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Comportamiento de contaminantes emergentes de origen urbano durante la recarga artificial de acuíferos y su transferencia mediante la utilización del agua regenerada en agricultura

Trabajo realizado por:

Estefanía Fernández Moreno

Dirigido por:

Cristina Valhondo (IDAEA-CSIC)

Silvia Díaz-Cruz (IDAEA-CSIC)

Marteen Saaltink (UPC)

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, 30 de septiembre de 2019

Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental (DECA)

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

RESUMEN

La descarga de contaminantes orgánicos emergentes (EOCs) al medio acuático a través de los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) es uno de los factores del deterioro de la calidad del agua, ya que los tratamientos convencionales no eliminan de forma eficiente la mayoría de los EOCs típicamente presentes en este tipo de aguas. Una solución es la recarga artificial de acuíferos (AR), una técnica alternativa de bajo coste que mejora la calidad del agua y aumenta la disponibilidad de los recursos hídricos mediante las diferentes aplicaciones del agua regenerada.

Para mejorar la eliminación de los EOCs durante la infiltración del agua en los sistemas AR, se construyeron sistemas experimentales de AR con diferentes barreras reactivas porosas (de diferente composición) que pueden acelerar los procesos del sistema. También se realizó una evaluación preliminar de la posible transferencia de EOCs en agricultura, mediante la construcción de dos parcelas agrícolas regadas con el agua regenerada de la AR y el agua del tratamiento secundario de la EDAR.

La mayoría de EOCs seleccionados presentaron concentraciones más bajas en los sistemas de barreras que en el sistema de referencia y fueron especialmente efectivos en la degradación de las fluoroquinolonas, los antidepresivos y los β -bloqueantes; con tasas de eliminación superiores al 99%. En general, no se encontraron diferencias destacables entre las dos barreras reactivas. El estudio preliminar de la transferencia de EOCs a los cultivos demostró que existe transferencia de EOCs del agua regenerada a las lechugas. Sin embargo, el uso de las barreras reactivas durante la recarga artificial favoreció una menor transferencia de EOCs.

ABSTRACT

Discharge of emerging organic contaminants (EOCs) to the aquatic environment through the effluents of the wastewater treatment plants (WWTP) is one of the factors of deterioration of water quality. Conventional treatments do not efficiently eliminate most of the EOCs typically present in wastewater. One solution is the artificial recharge (AR) of aquifers, a low-cost alternative technique that improves water quality and increases the availability of water resources through the different applications of regenerated water.

To improve efficiency elimination of EOCs during recharge water infiltration, experimental AR systems were built with reactive barriers that can accelerate the system processes. The objective of the project is to define the quality of the regenerated water resulting from the AR with reactive barriers in terms of the presence of EOCs. A preliminary evaluation of the possible transfer of EOCs in agriculture was also carried out, through the construction of two irrigated agricultural plots with the regenerated water AR and the water from the secondary treatment of the WWTP.

Most selected EOCs had lower concentrations in the barrier systems than in the reference system and were especially effective in the degradation of fluoroquinolones, antidepressants, and β -blockers; with elimination rates, up to 99%. In general, no notable differences were found between the two reactive barriers. The preliminary study of the transfer of EOCs to the crops showed that there is a transfer of EOCs from the regenerated water to the lettuces. However, the use of reactive barriers during artificial recharge reduced transfer of EOCs

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas y entidades que me han ayudado en la realización de este proyecto durante los últimos meses.

En primer lugar, a mis tutoras. A Silvia Díaz-Cruz por darme la oportunidad de participar en su grupo de investigación en el CSIC-IDAEA y por el apoyo recibido. Y a Cristina Valhondo, por su dedicación y paciencia durante todo este tiempo. Por enseñarme tanto y animarme en los peores momentos. Sin su conocimiento y sus consejos este trabajo no habría sido posible.

También a mis compañeros de laboratorio, en especial a Adrià Sunyer por su contribución al análisis químico y por acogerme como a una más del equipo.

A la Iniciativa de Programación Conjunta (JPI), al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y al Ministerio de Ciencia español, Innovación y Universidades por la financiación de los proyectos ACWAPUR (*Accelerated water purification during artificial recharge of aquifers – a tool to restore drinking water resources*), MARadentro (*Managed aquifer recharge: addressing the risks of recharging regenerated water*) y ROUSSEAU (*Riesgos emergentes de contaminación química y microbiológica en la reutilización de aguas residuales para riego agrícola*).

Al Consorcio de Aguas de la Costa Brava y a la Empresa Mixta d'Aigües de la Costa Brava, por permitir el desarrollo del proyecto en sus instalaciones.

A mis compañeros y amigos del máster, por hacer que estos dos últimos años hayan sido una gran etapa en mi vida.

A mi familia y a todos los amigos que me han soportado y animado todo este tiempo. Gracias por hacerme sonreír en todo momento.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	7
LISTA DE ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS	9
1. INTRODUCCIÓN.....	11
2. OBJETIVOS	13
3. ESTADO DEL ARTE	13
3.1 Contaminantes orgánicos emergentes de origen urbano	13
3.1.1 Fuentes de EOCs de origen urbano en el medio ambiente.....	16
3.1.2 Ecotoxicología y efectos en la salud humana de los EOCs de origen urbano	17
4. MATERIALES Y MÉTODOS	20
4.1 Características de la zona de estudio	20
4.2 Diseño del sistema de recarga artificial	22
4.3 Diseño y configuración de las parcelas agrícolas	25
4.4 Procedimiento de recogida de muestras y análisis de parámetros	26
4.4.1 Selección de los EOCs y tratamiento de datos	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1 Caracterización del agua de recarga	31
5.2 Evolución de la calidad del agua recargada y el papel de las barreras reactivas.....	32
5.2.1 Evolución de los parámetros químicos	32
5.2.2 Evolución de los contaminantes emergentes presentes en el agua de recarga.....	36
5.3 Comportamiento de los diez contaminantes emergentes seleccionados en los sistemas de recarga.....	40
5.4 Estudio preliminar de la transferencia de EOCs desde el agua de riego a los cultivos.....	48
6. CONCLUSIONES.....	50
7. BIBLIOGRAFÍA	51
8. ANEXOS	55
ANEXO I. Calendario de recogida de muestras.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grupos de contaminantes emergentes.....	15
Tabla 2. Toxicidad (EC50/LC50) de algunos EOCs de origen urbano.	18
Tabla 3. Indicadores de la población en los municipios en los que opera la EDAR	20
Tabla 4. EOCs analizados en las muestras del sistema de recarga artificial	28
Tabla 4. (continuación) EOCs analizados en las muestras del sistema de recarga artificial	29
Tabla 5. Clasificación de los EOCs seleccionados para el estudio del comportamiento de las barreras reactivas en los sistemas de recarga artificial.	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de las fuentes de entrada y las diferentes rutas de los EOCs en el medio	17
Figura 2. Mapa de la ubicación de la EDAR de Palamós. Escala	20
Figura 3. Caudales mensuales de la EDAR de Palamós durante el año 2018.	21
Figura 4. Fotografías aéreas de la EDAR de Palamós.....	22
Figura 5. Vista general de los sistemas de recarga artificial.	22
Figura 6. Esquema general del sistema de recarga artificial.....	24
Figura 7. Esquema del diseño y posición de las parcelas agrícolas	26
Figura 8. Evolución temporal de las concentraciones (en ng/L) de los EOCs durante el año 2018 en el agua de entrada.....	31
Figura 9. Concentraciones medidas de los diferentes grupos de EOCs analizados en el agua de recarga en las muestras recogidas durante la etapa 2 (A) y la etapa 3 (B).	32
Figura 10. Comparación de las concentraciones de DOC (mg/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.	33
Figura 11. Comparación de las concentraciones de DO (mg/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.	34
Figura 12. Comparación de las concentraciones de pH medidas de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.	34
Figura 13. Comparación de las concentraciones de NO ₃ ⁻ (mg/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).	35
Figura 14. Comparación de las concentraciones de NH ₄ ⁻ (mg/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).	36
Figura 15. Eficiencias de eliminación (%RE) de (A) ΣUVF (TPS), (B) ΣUVF, (C) ΣAntidepresivos y β-bloqueantes y (D) ΣOtros	37
Figura 16. Concentración de antidepresivos, β -bloqueantes y otros medidas en el agua de entrada y en muestras de los puntos de muestreo O y E	38
Figura 17. Eficiencias de eliminación (%RE) de (A) ΣAntiinflamatorios, (B) ΣFluoroquinolonas, (C) ΣSulfamidas y otros antibióticos y (D) ΣAntiepilépticos.	39

Figura 18. Concentraciones de UVF, fluoroquinolonas y antiinflamatorios medidas en el agua de entrada y en muestras de los puntos de muestreo O y E	39
Figura 19. Concentraciones de Sulfamidas y otros antibióticos y antiepilépticos medidas en el agua de entrada y en muestras de los puntos de muestreo O y E.....	40
Figura 20. Comparación de las concentraciones de BP3 (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	41
Figura 21. Comparación de las concentraciones de BP1 (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	41
Figura 22. Concentraciones promedio de BP1 (ng/L) medida en el agua de infiltración de los sistemas T2, T4 y T5 en la etapa 2.....	42
Figura 23. Comparación de las concentraciones de DHMB (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	43
Figura 24. Comparación de las concentraciones de BZT (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	43
Figura 25. Comparación de las concentraciones de EtPABA (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	44
Figura 26. Concentraciones promedio de EtPABA (ng/L) de los sistemas T2, T4 y T5 en la etapa 2.....	44
Figura 27. Comparación de las concentraciones de Ofloxacino (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	45
Figura 28. Concentraciones promedio de Ofloxacino (ng/L) en el agua de infiltración.	45
Figura 29. Comparación de las concentraciones de Naproxeno (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	46
Figura 30. Comparación de las concentraciones de Atenolol (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	46
Figura 31. Comparación de las concentraciones de CBZ (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	47
Figura 32. Comparación de las concentraciones de N-desVFX (ng/L) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).....	47
Figura 33. Concentración total de los EOCs analizados (ng/L) en los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas.	48
Figura 34. Concentración total de los UVFs analizados (ng/L) en los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas.	49
Figura 35. Concentración total de los fármacos analizados (ng/L) en los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas.....	49

LISTA DE ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS

AR	Recarga artificial de acuíferos
ACN	Acetonitrilo
AcSDZ	N4-acetilsulfadiazina
acSMR	N4-acetilsulfamerazina
acSMX	N4-acetilsulfametoxazol
acSMZ	N4-acetilsulfametazina
acSPY	N4-acetilsulfapiridina
ACWAPUR	Accelerated water purification during artificial recharge of aquifers – a tool to restore drinking water resources
AVO	Avobenzona
BePB(-)	Bencilparabeno
BP1	Benzofenona 1
BP2	Benzofenona 2
BP3	Benzofenona 3
BP4(-)	Benzofenona 4
BuPB(-)	Butilparabeno
BZT	1,2,3-Benzotriazol
Caff	Cafeína
CBZ	Carbamazepina
CBZ-epoxy	Carbamazepina 10,11-epoxy
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CCB	Consorti de la Costa Brava
DHMB	2,2'-4-metoxi-Benzofenona
DL	Dosis letal
DMBZT	Dimetil Benzotriazol
DOC	Carbono orgánico disuelto
E	Efluente
EC	Concentración efectiva
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EHMC	Metoxi cinamato de etilhexilo
EMACBSA	Empresa Mixta d'Aigües de la Costa Brava
EOCs	Contaminantes orgánicos emergentes
EtPABA	Etil 4-aminobenzoato
H ₂ O	Agua
HPLC	Cromatografía líquida de alto rendimiento
ICGC	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya
IBU(-)	Ibuprofeno
IDAEA	Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua
IDESCAT	Institut d'Estadística de Catalunya
INF	Influente
K _{ow}	Coeficiente de reparto octanol-agua
MeBZT	5-Metil Benzotriazol
MePB(-)	Metilparabeno
MS/MS	Espectrometría de Masas en Tándem

N-desVFX	N-desMetilvenlafaxina
NH ₄ ⁺	Amonio
NO ₃ ⁻	Nitrato
norFXT	Norfluoxetina
NORMAN	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
O	Piezómetro oblicuo
OD	Oxígeno disuelto
PhACs	Productos farmacéuticos
PPCPs	Productos de cuidado personal y fármacos
PrPB(-)	Propilparabeno
QUeCHers	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe
Redox	Reacción de oxidación-reducción
ROSSEAU	Riesgos emergentes de contaminación química y microbiológica en la reutilización de aguas residuales para riego agrícola
SDM	Sulfadimetoxina
SDZ	Sulfadiazina
SMC	Servei Meteorològic de Catalunya
SMPZ	Sulfametoxipiridazina
SMR	Sulfamerazina
SMX	Sulfametoxazol
SPE	Extracción en fase sólida
SPY	Sulfapiridina
SQX	Sulfaquinoxalina
STZ	Sulfatiazol
TPs	Productos de transformación
UE	Unión Europea
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UVFs	Filtros solares
UVP	2-(2-Benzotriazolil-p-cresol)
4DHB	4,4'-Dihidroxibenzofenona
4HB	4-Hidroxibenzofenona
4MBC	3-(4-metilbencilideno alcanfor)
%RE	Tasa de eliminación

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural indispensable para la vida y una de las sustancias más abundantes del planeta (ocupando aproximadamente un 75% de la superficie terrestre). Aun así, el agua dulce fácilmente disponible para el consumo es inferior al 2% (Luffiego et al., 2005).

La demanda del agua se incrementa de forma continua debido a diferentes factores como el aumento continuado de la población, el uso intensivo en la agricultura y el consumo en los procesos industriales, entre otros (WWAP, 2019). La escasez de agua, durante al menos un mes al año, afecta ya a más del 60% de la población mundial y se prevé que este porcentaje siga creciendo (Mekonnen et al., 2016). La UNESCO estima que en el año 2050 la demanda de agua será un 20-30% superior a la actual (WWAP, 2019).

El conflicto generado por el estrés hídrico se ve agravado por la disminución de la calidad del agua disponible (SDG, 2018). Los vertidos de aguas residuales urbanas, los efluentes no tratados de actividades industriales o la escorrentía de plaguicidas y fertilizantes ponen en riesgo la integridad de los sistemas acuáticos (WWAP, 2019). Una de las razones del deterioro de la calidad del agua es la descarga de contaminantes orgánicos emergentes (EOCs) en el medio acuático (Bonafeu et al., 2005). Los EOCs son sustancias que no están reguladas ni controladas en el medio ambiente y requieren una amplia investigación para determinar su presencia, destino y sus efectos en el medio ambiente y la salud humana (USEPA, 2014; USGS, 2014).

En España se comenzó a poner especial interés en el control de los contaminantes vertidos en las aguas a partir de la aprobación de la Ley de Aguas en el año 1985. En el año 1995 se aprobó la Directiva 91/271 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, en la cual se estableció la obligación de depurar las aguas residuales incluyendo un tratamiento secundario, además del tratamiento primario, en todos los núcleos urbanos de más de 2.000 habitantes antes del año 2005 (Cajigas, 2012).

Sin embargo, las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) urbanas, no eliminan de manera eficiente la mayoría de los EOCs típicamente presentes en este tipo de aguas, principalmente, porque no han sido diseñadas con ese fin (Molins-Delgado, et al., 2016). Debido a la alta solubilidad y generalmente baja biodegradabilidad, los EOCs, son capaces de superar los sistemas naturales de filtración o los tratamientos que se llevan a cabo en las EDAR (Ratola et al., 2012). En consecuencia, los efluentes de las EDAR representan una de las principales entradas de los EOCs y sus metabolitos de forma continuada al medio ambiente (Petrovic et al., 2003).

Algunos sistemas avanzados de tratamientos de aguas residuales han demostrado ser efectivos en la eliminación de varios grupos de EOCs (Ahmed et al., 2017; Margot et al., 2013). Sin embargo, estos tratamientos suponen un elevado coste económico ya que requieren equipos con un mantenimiento complejo y un alto consumo energético (Peñuela et al., 2010). Todo esto comporta que sea imprescindible el desarrollo de técnicas eficaces, económicas y respetuosas con el medio ambiente para la mejora de la calidad de los efluentes en las EDAR (Molins-Delgado et al., 2016; Rivera-Utrilla et al., 2017).

Una alternativa de bajo coste es la recarga artificial de acuíferos a través de la superficie (AR), la cual consiste en inducir la infiltración del agua a través de la zona no saturada y favorecer su circulación en el acuífero (Díaz-Cruz et al., 2008). Esta técnica además de mejorar la calidad del agua, aumenta la disponibilidad de los recursos hídricos (Valhondo, et al., 2019; Valhondo et al., 2015; Valhondo et al., 2014). La reutilización de las aguas regeneradas mediante AR ya se ha empezado a considerar como una de las posibles soluciones al aumento de la demanda de agua, una de sus aplicaciones potenciales es el uso como agua de riego en la agricultura (Melián-Navarro et al., 2017; Laws et al., 2011).

El presente estudio se enmarca dentro de los proyectos ACWAPUR (*Accelerated water purification during artificial recharge of aquifers – a tool to restore drinking water resources*) y MARadentro (*Managed aquifer recharge: addressing the risks of recharging regenerated water*), cuyos objetivos son desarrollar nuevas técnicas que eviten la lixiviación de EOCs y otros contaminantes a los acuíferos durante la AR, además de la eliminación de patógenos; para ello se han construido sistemas experimentales de AR (plantas piloto) con diferentes barreras reactivas porosas que pueden acelerar los procesos del sistema en la mejora de la calidad del agua.

En este trabajo experimental también se colabora con el proyecto ROUSSEAU (*Riesgos emergentes de contaminación química y microbiológica en la reutilización de aguas residuales para riego agrícola*), en el que se realiza la evaluación integrada de los beneficios e inconvenientes derivados del uso de aguas regeneradas para el riego agrícola, en términos de transferencia de contaminantes del agua regenerada al cultivo y su impacto sobre la salud humana a través de la dieta. Para ello se han construido dos parcelas agrícolas cercanas a los sistemas de AR en los que se utilizará, para regar los cultivos, el agua del efluente del tratamiento secundario de una EDAR y el agua regenerada mediante la recarga artificial a través de las barreras reactivas.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es definir la calidad del agua regenerada resultado de la recarga artificial de acuíferos con barreras reactivas en términos de presencia de EOCs. También se pretende realizar una evaluación preliminar de la posible transferencia de EOCs como consecuencia de la utilización del agua regenerada en agricultura.

Para alcanzar el objetivo principal se definen los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar la calidad físico-química del agua que entra en el sistema de AR
- Analizar la evolución de los EOCs presentes en el agua en los diferentes puntos de observación y determinar su grado de eliminación
- Comparar los diferentes tipos de barreras reactivas ensayadas para determinar cuál sería el sistema que proporcione una mayor calidad del agua regenerada
- Comparar la transferencia de EOCs en los cultivos regados con agua regenerada mediante los sistemas de AR con barreras reactivas y los cultivos regados con el agua procedente del tratamiento secundario de la EDAR.

3. ESTADO DEL ARTE

Existen multitud de compuestos que se engloban en la categoría de EOCs, algunos ejemplos son los productos de cuidado personal, fármacos, tensioactivos o microplásticos, entre otros (Sauvé, et al., 2014). En la actualidad estos productos no están regulados y se requiere una amplia investigación respecto a sus efectos potenciales en el medio ambiente y la salud humana (USEPA, 2014; USGS, 2014). Una de las principales características de este amplio grupo de compuestos es su baja concentración en el medio ambiente, lo que supone un reto para su identificación y cuantificación. A continuación, se resumen los principales grupos de EOCs de origen urbano y características, así como sus principales rutas de entrada al medio ambiente y sus posibles consecuencias en los ecosistemas naturales en los que se introducen.

3.1 Contaminantes orgánicos emergentes de origen urbano

Los EOCs se definen en la Directiva 2013/39/UE como “contaminantes que en la actualidad no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático en la UE, pero que suponen un importante riesgo, lo cual exige su regulación, dependiendo de sus posibles efectos ecotoxicológicos y toxicológicos, y de sus niveles en el medio acuático”. Está constituido por un gran número de compuestos químicos principalmente sintéticos (aunque se también incluyen compuestos naturales) que están presentes en los diferentes compartimentos ambientales en

concentraciones del orden de $\mu\text{g/l}$ a ng/L (Barceló, 2003). Hasta la última década no era posible detectarlos, pero el desarrollo tecnológico ha conseguido reducir el límite de detección de las técnicas analíticas y se han podido identificar y cuantificar (Yuan et al., 2017).

Existen miles de productos químicos de uso común que llegan a las EDARs de forma continua a través de las aguas residuales urbanas (Gogoi et al., 2018). Desde el proyecto NORMAN (*Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*), se han registrado más de 900 EOCs prioritarios junto a sus productos de transformación y metabolitos. Y recientemente se ha lanzado una nueva base de datos que incluye 40.000 compuestos de los que se sospecha que pueden llegar a considerarse EOCs prioritarios (Dulio et al., 2018).

La gran cantidad de EOCs supone un reto a la hora de investigarlos por la variedad de compuestos con propiedades físico-químicas diferentes (Rivera-Utrilla et al., 2013). Según estas propiedades se pueden clasificar en cuatro tipos: 1) sustancias bioacumulables y tóxicas, 2) sustancias inorgánicas, 3) otras sustancias y 4) partículas (Geissen et al., 2015).

Hay una preocupación especial por los contaminantes polares. La polaridad se define por el logaritmo del coeficiente octanol-agua ($\log K_{ow}$), este parámetro se suele usar para definir el comportamiento de los contaminantes orgánicos en el medio ambiente. Un coeficiente alto indica menor movilidad y mayor tendencia a permanecer en los tejidos ricos en grasas (lipofílicos), por tanto, son propensos a bioacumularse y biomagnificarse. Esto puede suponer que pese a tener concentraciones de exposición relativamente bajas, pueden llegar a ser tóxicos (Pestotnik et al., 2014).

El origen de los EOCs es también muy diverso, pueden ser de origen urbano (productos de cuidado personal y fármacos), procedentes de la agricultura y ganadería (plaguicidas y fármacos de uso veterinario) o industriales (aditivos, colorantes, tensioactivos) (Geissen et al., 2015). El presente estudio se centrará en los EOCs de origen urbano, en particular en los productos de cuidado personal y fármacos (PPCPs).

Los productos de cuidado personal se utilizan de forma cotidiana para mejorar la calidad de vida de las personas. En este grupo se incluyen compuestos químicos de muy diversa naturaleza que suelen ser utilizados en la industria cosmética y de productos de higiene para la elaboración de productos como: champús, protectores solares, perfumes, pastas dentífricas, jabones cosméticos, etc. Además, su uso también se extiende a otras industrias como la textil, alimentaria o de fabricación de plásticos (Sanz, 2017).

Los productos farmacéuticos son sustancias químicas dirigidas a la prevención y/o tratamiento de enfermedades que pueden administrarse a personas o animales, tales como antibióticos, analgésicos, β -bloqueantes o antidepresivos (Anekwe, et al., 2016). Sus principios activos están diseñados para provocar una respuesta concreta en los organismos (bioactivos) y esta actividad se puede mantener incluso después de haber sido metabolizados y excretados (WHO, 2012). Algunos de estos fármacos tienen tiempos de vida cortos, sin embargo, sus metabolitos pueden llegar a ser más persistentes y más tóxicos que el compuesto original (Celiz et al., 2009). La Tabla 1 muestra algunos de los grupos más importantes de los PPCPs.

Tabla 1. Grupos de contaminantes emergentes de origen urbano (Arbeláez, 2016; Gil et al., 2012).

Grupo	Subgrupo	Compuestos
Productos de cuidado personal	Filtros solares	Benzofenonas, crilenos, cinamatos,
	Conservantes	Propilparabeno, metilparabeno, etilparabeno, benzylparabeno...
	Fragancias	Perfumes policíclicos y macrcíclicos
	Antisépticos/Desinfectantes	Benzotriazols, triclocarban, triclosan
	Repelentes de insectos	N, N-diEtil-m-toluamide
Fármacos	Antidepresivos	Fluoxetinas, <i>venlafaxina</i>
	Antiepilépticos	<i>Benzodiazepinas</i>
	Analgésicos	Ibuprofeno, paracetamol, ácido acetil salicílico, Diclofenacoo
	Antibióticos	Fluoroquinolonas, quinolonas, tetracylinas, sulfamidas
	β -bloqueantes	Propranolol, timolol, metoprolol
	Esteroides y hormonas	Estrona, estradiol, estriol
	Decloranos	Cloruro de <i>Polivinilo</i>
Tensioactivos	Alquifenoles	Nonilfenol, octifenol
	Sulfonatos	α -olefin sulfonato de sodio
	Alcanolamidas	Lauril monoetanolamida
Drogas	Cocaínicos	Cocaína
	Opiáceos	Morfina, codeína
	Opioides	Heroína, metadona
Otros	Estimulantes	Cafeína

3.1.1 Fuentes de EOCs de origen urbano en el medio ambiente

Los EOCs urbanos llegan al medio ambiente por diferentes fuentes. Una de las rutas principales es el consumo en los hogares. Además, en los casos de productos que penetran en la dermis, pueden ser absorbidos por el cuerpo y excretados junto con sus metabolitos a las aguas residuales que van a parar a las EDAR (Ebele et al., 2017).

El problema es que los tratamientos convencionales que se suelen utilizar en las EDAR tienen tasas de eliminación variables para los EOCs y, en muchos casos, suelen ser bastante bajas (Wang et al., 2016). Por tanto, estas sustancias y sus metabolitos se vierten en los sistemas acuáticos pudiendo alterarlos (Deblonde et al., 2011).

Otras fuentes de EOCs en el medio ambiente son las descargas directas que no pasan por las estaciones depuradoras o los vertidos incontrolados (Barceló, 2003). En este caso los EOCs pueden llegar a ser incorporados por las plantas, arrastrados por escorrentía a las masas de agua o lixiviados hasta llegar a los acuíferos. Además, la gestión de los lodos de las depuradoras como residuos destinados al vertedero o como tierras de relleno y fertilizantes, también pueden producir lixiviados que contaminen los acuíferos (Molins-Delgado, 2015).

Cuando el agua que llega a las plantas potabilizadoras procede de fuentes contaminadas por EOCs, estas son incapaces de eliminarlos totalmente (Farré et al., 2008). Así que el consumo del agua potable también es una vía de exposición de EOCs. En la Figura 1 se muestran las fuentes de entrada y las diferentes rutas de los EOCs en el medio ambiente (Petrovic et al., 2003).

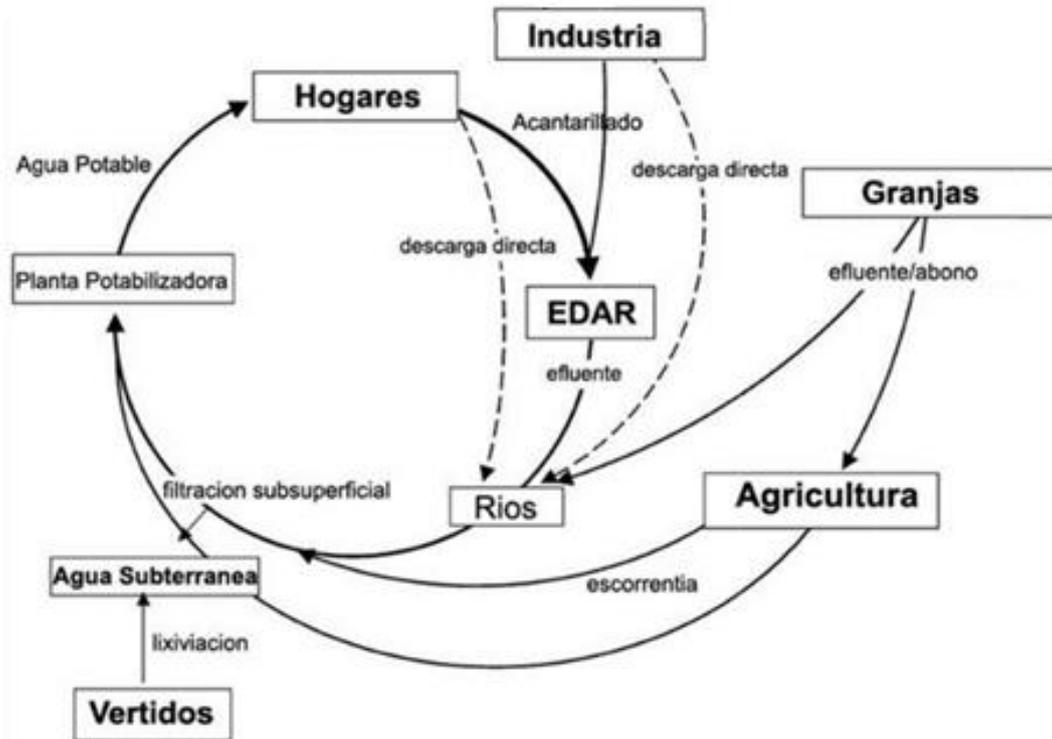


Figura 1. Ciclo de las fuentes de entrada y las diferentes rutas de los EOCs en el medio ambiente Fuente: Petrovic et al, 2003

3.1.2 Ecotoxicología y efectos en la salud humana de los EOCs de origen urbano

En los últimos años el uso de los EOCs de origen urbano, en concreto los PPCPs, ha aumentado considerablemente, y con ello la preocupación sobre su presencia en el medio ambiente (Yang et al., 2017). La continua emisión a los sistemas acuáticos ha hecho que su presencia en ellos sea constante, es por este motivo que se consideran sustancias pseudopersistentes, llegando incluso a detectarse en muestras de agua potable (Serra-Roig et al., 2016). En la mayoría de los casos aún se desconocen sus efectos a corto o largo plazo.

Los PPCPS también pueden degradarse o transformarse en metabolitos o en productos de transformación que, a su vez, pueden distribuirse y migrar a otros compartimentos ambientales, por lo que es difícil predecir su comportamiento (Celiz et al., 2009).

La mayor preocupación sobre los productos farmacéuticos es que están diseñados para actuar en el organismo a muy bajas concentraciones, esto hace que los vertidos al medio de los principios activos y sus metabolitos exponga a la biota acuática a un impacto impredecible (Bueno et al., 2012). Diversos estudios han demostrado los efectos tóxicos que pueden ejercer algunos de estos compuestos en diferentes organismos. Es el caso de algunos antibacterianos clasificados como muy tóxicos, como el Cotrimoxazol en *Lactuca sativa*, la Cefazidima en *Artemia salina* o la Cefepima y Cefazolina en *Physa cubesis* (Hernández, 2017). Otro ejemplo es

el antidepresivo Fluoxetine, que ha demostrado tener efectos adversos en el sistema reproductor y otras funciones fisiológicas del mejillón mediterráneo (*Mytilus galloprovincialis*) el cual se vio afectado incluso a concentraciones inferiores a las ambientales (Franzellitti et al., 2013).

Los antibióticos están diseñados para eliminar bacterias que se encuentran en humanos y animales. Esto los hace potencialmente peligrosos para otros organismos no diana que se encuentran en el medio ambiente (Mayor, 2018). La exposición continuada de poblaciones de microorganismos a antibióticos promueve la transmisión de genes de resistencia antibiótica y la presencia de bacterias resistentes a los antibióticos (Celiz et al., 2009). Estudios recientes revelan que la resistencia a ciertos antibióticos puede aumentar en un 70% para el año 2030, lo cual supone una de las principales amenazas para la salud mundial (Mayor, 2018).

Los estudios sobre la ecotoxicidad de los EOCs se basan principalmente en los efectos biológicos sobre los organismos acuáticos mediante ensayos in vitro (Franzellitti et al., 2013). De este modo se determina la toxicidad aguda, algunos de los métodos más utilizados para expresar la toxicidad aguda es la DL₅₀, que indica la dosis letal a partir de la cual el 50% de la población muere, y la concentración efectiva (EC), a partir la cual el 50% de la población tiene el efecto máximo. En la Tabla 2. se muestra la toxicidad de algunos EOCs expresada en EC o, en su defecto, en DL50 (Molins-Delgado et al., 2016; Fent et al., 2010).

Tabla 2. Valores de EC50 o LC50 en diversas especies para filtros solares y Parabenos en mg/L.

Compuesto	Especie	Ensayo	EC ₅₀ /LC ₅₀	Ref.
BP1	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	5,2	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Inhibición del crecimiento	10,5	Molins-Delgado et al., 2016
BP3	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	1,9	Molins-Delgado et al., 2016
BP4	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	30,4	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	50	Molins-Delgado et al., 2016
4HB	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	19,3	Molins-Delgado et al., 2016
4DHB	<i>Vibrio fischeri</i>	Bioluminiscencia	9,9	Molins-Delgado et al., 2016
EtPABA	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	6,8	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Vibrio fischeri</i>	Bioluminiscencia	12,6	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Inhibición del crecimiento	>25	Molins-Delgado et al., 2016

Tabla 2. (Continuación) Valores de EC50 o LC50 en diversas especies para filtros solares y Parabenos en mg/L.

EHMC	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	0,3	Fent et al., 2010
4MBC	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	6,2	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	0,6	Fent et al., 2010
BZT	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Inhibición del crecimiento	>50	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	>50	Molins-Delgado et al., 2016
MeBZT	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	>50	Molins-Delgado et al., 2016
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Inhibición del crecimiento	>50	Molins-Delgado et al., 2016
MePB	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	24,6	Bazin et al., 2010
	<i>Tetrahymena thermophile</i>	Microcalorimétrico	58,0	Bazin et al., 2010
	<i>Vibrio fischeri</i>	Bioluminiscencia	10,0	Bazin et al., 2010
	<i>Photobacterium leognathi</i>	Bioluminiscencia	35,0	Bazin et al., 2010
PrPB	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	12,3	Bazin et al., 2010
	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalidad	9,7	Bazin et al., 2010
	<i>Tetrahymena thermophile</i>	Microcalorimétrico	12,6	Bazin et al., 2010
	<i>Vibrio fischeri</i>	Bioluminiscencia	2,6	Bazin et al., 2010
	<i>Photobacterium leognathi</i>	Bioluminiscencia	25	Bazin et al., 2010

La gran cantidad de sustancias sobre las cuales no se hace ningún seguimiento ambiental hace que aún no existan datos disponibles sobre la incidencia y el riesgo de la mayoría de los EOCs (Serra-Roig et al., 2016). Por otra parte, también es necesaria una mayor investigación sobre los efectos sinérgicos por la presencia simultánea de muchos EOC (Ebele et al., 2017). Por estos motivos es complicado predecir los efectos en los humanos y los ecosistemas. No obstante, se ha probado que un gran número de EOCs es capaz de alterar el sistema endocrino, bloqueando o perturbando las funciones hormonales de los organismos, provocando la feminización y hermafroditismo de los mismos, disminución de la fertilidad y de la eficacia del apareamiento (Barceló, 2002).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Características de la zona de estudio

La zona de estudio se ubica en la EDAR de Palamós en la comarca del Baix Empordà, Girona (Figura 2). En la Tabla 3 se recogen los municipios en los que da servicio la depuradora, cuya población total asciende a 91.383 habitantes (fuente: IDESCAT).

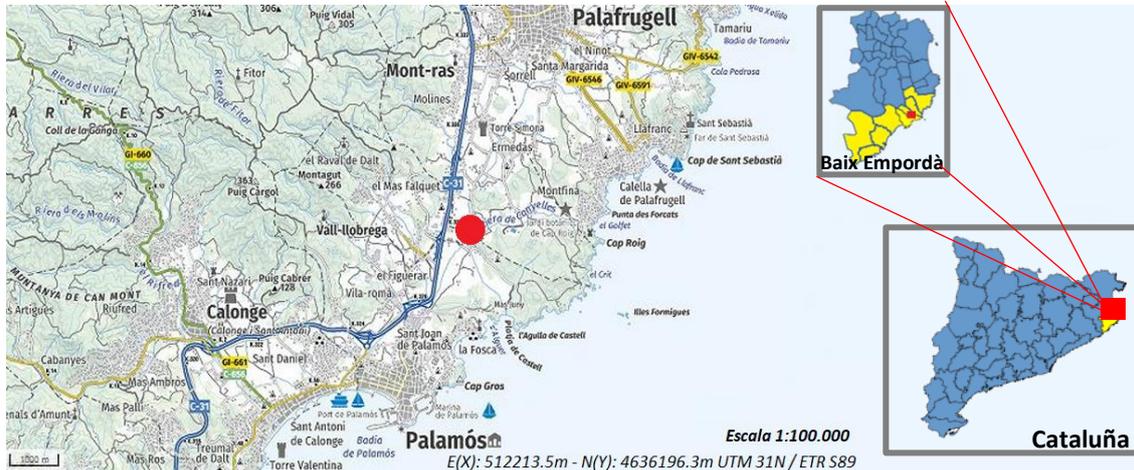


Figura 2. Mapa de la ubicación de la EDAR de Palamós. Escala 1:100.000 (Elaboración propia a partir de los datos del ICGC e IDESCAT)

Solo en la comarca del Baix Empordà hay 361 establecimientos turísticos que ofrecen 78.588 plazas de alojamiento, incluyendo hoteles, campings y turismo rural (fuente: IDESCAT). En la Tabla 3 se muestran los datos de los habitantes estacionales, que suponen un incremento de la población del 23.6%. Lo cual indica la importancia que tienen los flujos turísticos en la población.

Tabla 3. Indicadores de la población en los municipios en los que opera la EDAR de Palamós (Elaboración propia a partir de los datos del IDESCAT)

Municipio	Habitantes residentes	Habitantes estacionales	Superficie (km ²)	Densidad (hab./km ²)
Calonge	10804	4440	33.6	321.5
Castell-Platja d'Aro	10593	6648	21.8	485.9
Mont-ras	1691	-	12.3	137.5
Palafrugell	22725	4715	26.9	844.8
Palamós	17743	2808	14.0	1267.4
Sant Feliu de Guíxols	21721	2185	16.2	134.8
Santa Cristina d'Aro	5194	745	67.5	76.9
Vall-llobrega	912	-	5.5	165.8
Total	91383	21541	197.8	462.0

El Baix Empordà tiene una climatología mediterránea, con veranos calurosos e inviernos suaves. Los meses más fríos con mayor probabilidad de heladas son los comprendidos entre noviembre y marzo. Las precipitaciones se distribuyen de manera uniforme a lo largo de todo el año, registrándose las máximas en los meses de otoño y las mínimas en los meses de verano (fuente:

SMC). La precipitación media anual es 605.5 mm, la temperatura media anual es de 15.5°C i las medias máximas y mínimas de 35.6°C i -7.1°C respectivamente (fuente: SMC).

La EDAR de Palamós se construyó en el año 1985 y está diseñada para tratar un caudal de 990.000m³ al mes (33.000m³/día) para una población de 165.450 habitantes equivalentes (CCBGI).

Los caudales tratados en el año 2018 se pueden observar en la Figura 3. Destaca el aumento del caudal en los meses de verano, llegando a 670.300m³ en agosto. A lo largo del año se diferencian tres máximos: abril, agosto y noviembre.

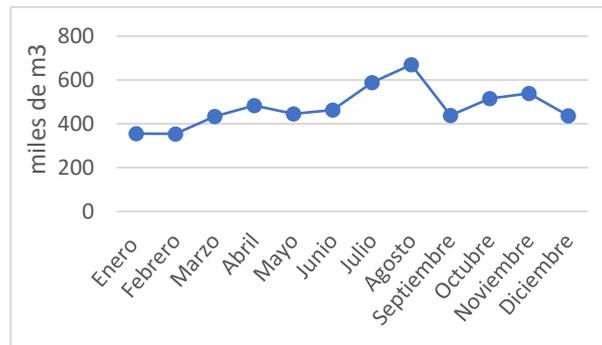


Figura 3. Caudales mensuales de la EDAR de Palamós durante el año 2018. (Elaboración propia a partir de los datos del CCB).

Los procesos que se llevan a cabo en la EDAR de Palamós para el tratamiento de las aguas residuales son los siguientes (fuente: ACB):

- Pretratamiento: rejas y desarenador
- Tratamiento primario: sedimentación (3 decantadores circulares)
- Tratamiento secundario biológico: fangos activados con recirculación
- Tratamiento terciario: filtración de arena

El sistema de recarga artificial se instaló junto al tratamiento secundario. En la Figura 4 se puede observar la vista aérea de los tanques (A) ocupando el lugar de los filtros de arena (B). La ubicación en la EDAR permite utilizar el efluente que sale de la depuradora después del tratamiento secundario como fuente de recarga continua para los tanques. Las instalaciones también facilitan el acceso a la energía y a dos parcelas agrícolas destinadas al estudio de la transferencia de EOCs en cultivos regados con agua regenerada.



Figura 4. Fotografías aéreas de la EDAR de Palamós con la localización de los sistemas de recarga artificial de acuíferos (A) y la antigua ubicación de los filtros de arena (B). (Elaboración propia a partir de los datos del ICGC y ACB).

4.2 Diseño del sistema de recarga artificial

El sistema de recarga artificial se compone de 6 tanques experimentales (T1 a T6) que simulan la recarga artificial de un acuífero. Cada tanque tiene una superficie de 35.7 m² con las siguientes dimensiones: 15 m de longitud, 2.38 m de ancho y 1.5 m de altura (Figura 5). Los tanques están conectados a una zona de recarga en las que se bombea el agua de infiltración desde un colector mediante bombas PRIUS 7bar.

En este colector (tiempo de retención de 24 horas) se recoge agua del efluente del tratamiento secundario de la EDAR de Palamós y sirve para homogeneizar las fluctuaciones diarias en la calidad del agua. El flujo bombeado se distribuye de manera uniforme por toda la superficie de la zona de recarga a través de unas tuberías de riego.

La superficie de la zona de recarga de cada tanque es de 3.6 m² (1.5m de longitud, 2.38 m de ancho).



Figura 5. Vista general de los sistemas de recarga artificial, con sus zonas de recarga y descarga y puntos de observación y muestreo (Valhondo et al., 2019).

Tanto las paredes externas del sistema como las que dividen cada uno de los tanques se reforzaron con 20 cm de hormigón armado. Para proteger los canales hidráulicos se impermeabilizó la cara interna de las estructuras que forman los tanques con mortero impermeabilizante de elevada elasticidad. Con el objetivo de evitar que la acción abrasiva de las partículas del material de relleno dañase la impermeabilización, también se instaló una malla y un recubrimiento textil.

Las zonas de recarga se rellenaron con diferentes materiales (previamente homogeneizadas en contenedores) para evaluar la capacidad de las barreras reactivas en la mejora de la calidad del agua. Como sistema de referencia la zona de recarga del tanque T2 se rellenó únicamente con arena. En el resto de sistemas se instalaron barreras reactivas configuradas de la siguiente manera (cada una de ellas con un volumen total de 3.57 m³):

- **Barrera 1** (tanques T1, T3 y T4): 49% compost, 49% arena, 2% arcilla.
- **Barrera 2** (tanque T5): 49% virutas de madera, 49% arena, 2% arcilla.
- **Barrera 3** (tanque T6): 39% compost, 59% arena, 2% arcilla.

La función de la arena en las barreras es proporcionar una mayor estabilidad y mejorar la conductividad hidráulica. Las virutas de madera y el compost facilitan la adsorción de compuestos neutros y liberan DOC debido a su contenido en materia orgánica. Por otro lado, la arcilla promueve la adsorción de los compuestos aniónicos (Valhondo et al., 2014, 2015, 2019).

Para evitar la erosión de las barreras por la exposición directa y la flotación de los distintos materiales, las zonas de recarga se cubrieron con 5-10 cm de arena. Además, se dejó crecer la vegetación autóctona para simular con mayor precisión un sistema de recarga artificial en condiciones naturales.

Inmediatamente debajo de la barrera reactiva se añadió una capa de 15 cm de grava que evita la mezcla del material de la barrera con el material del tanque y homogeneiza el agua que entra en el sistema. Se instaló una segunda capa de gravas al final de cada tanque, tiene un grosor de 30 cm y favorece el drenaje del agua de salida y la homogeneización vertical del efluente.

La red de observación consta de 12 puntos de observación y toma de muestras en cada sistema. En estos puntos se incluyen 10 piezómetros y los puntos de muestreo para la infiltración (INF) y el efluente (E). Los piezómetros instalados se distribuyen a diferentes distancias de la zona de recarga: 1.5 m, 6.5 m y 12.5 m (secciones A, B y C respectivamente); y a tres profundidades diferentes: 0.1 m, 0.6 m y 1.2 m (1, 2 y 3 respectivamente). Se puede ver la distribución en la Figura 6.

Los piezómetros están formados por tuberías piezométricas de PVC con un diámetro interno de 56 mm y están provistas de un tapón de fondo y de una zona ranurada de 10 cm de longitud para la captación del agua. El espacio anular entre la tubería piezométrica y las paredes del sondeo y se rellenó con un filtro de gravas que evita la colmatación y el arrastre de partículas finas.

Justo debajo de la barrera hay otro piezómetro con una longitud de ranurado de la misma amplitud que la barrera y en un ángulo oblicuo de 60°. El piezómetro oblicuo (O) recoge el agua recargada después de pasar por la zona no saturada y por las barreras reactivas (en los tanques en los que se han instalado barreras). Esto permite observar las diferencias en la calidad del agua debidas a la presencia/ausencia de las barreras.

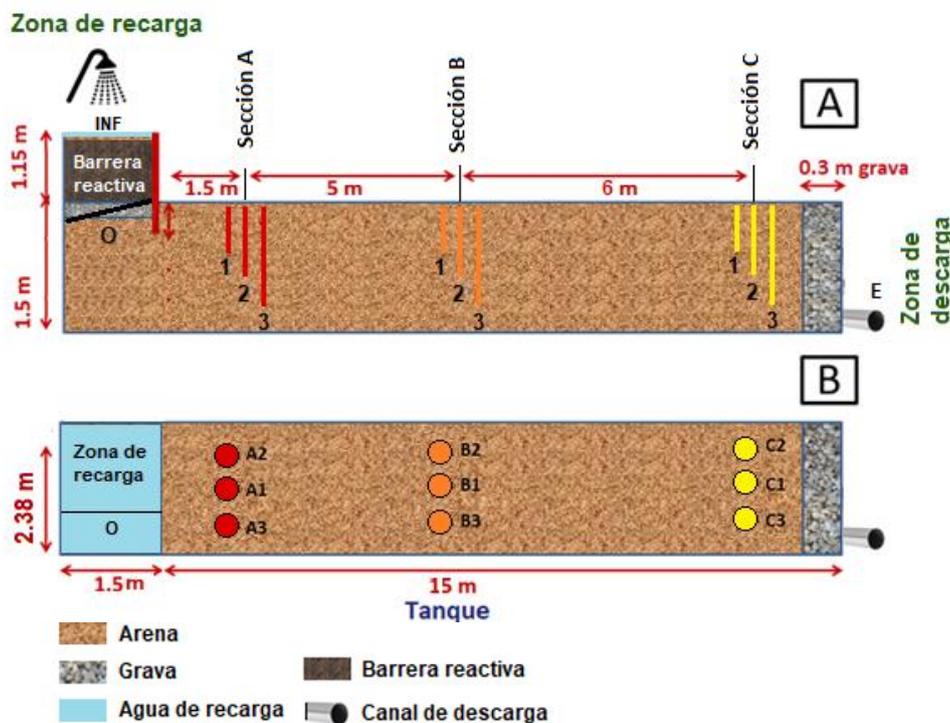


Figura 6. Esquema general del sistema de recarga artificial con barreras reactivas, materiales principales, y puntos de observación y muestreo. A) corte longitudinal y B) vista en el plano.

Para conocer el funcionamiento general del sistema de recarga artificial se analizan las muestras obtenidas en el agua de recarga (INF), en el piezómetro oblicuo (O) y en el efluente (E). De tal modo que se pueda obtener una idea de la evolución de la calidad del agua en todo el sistema y también cómo influye la presencia o ausencia de las barreras reactivas.

Para medir los caudales de entrada y salida del sistema se instalaron caudalímetros (ISOIL MS600) a la salida de las bombas que suministran el agua de infiltración a las zonas de recarga y en las tuberías de descarga.

El flujo medio de entrada se estableció en 1 L/min con una tasa de recarga de 0.4 m/d para cada uno de los tanques, por lo tanto, los tiempos de residencia fueron similares en todos los sistemas.

Las medidas del nivel freático se realizaron tanto de forma automática como manual. Para las medidas automáticas se utilizaron diferentes sensores automáticos (Baro-Driver, TD-Driver y CTD-Driver) que registraron en continuo la presión (atmosférica y de la columna de agua), la conductividad y la temperatura. Las medidas manuales se hicieron de forma discontinua durante los períodos de recogida de muestras.

El presente estudio se centra en los tanques T2, T4 y T5 correspondientes al sistema de referencia, y los dos sistemas que operan con las barreras reactivas 1 y 2 y que no incluyen ninguna otra variación con respecto al sistema de referencia (son homogéneos y los tres tienen el mismo tipo de plantas en la zona de recarga).

4.3 Diseño y configuración de las parcelas agrícolas

Las dos parcelas agrícolas se ubican al lado del sistema de recarga artificial, ambas se dividen en cuatro secciones; según el tipo de riego (goteo o aspersión) y por la composición del suelo (mayor porcentaje de arena o de arcilla). Una de las parcelas se regó con agua regenerada procedente de los sistemas de recarga artificial con barreras, la otra se regó con el efluente del tratamiento secundario de la EDAR de Palamós. La Figura 7 muestra un esquema general del diseño de las parcelas agrícolas.

A lo largo del año 2018 se sembraron diferentes cultivos (lechugas, zanahorias o tomates) en cada una de las parcelas. Por el momento solo se disponen de los resultados preliminares del primer cultivo de lechugas.

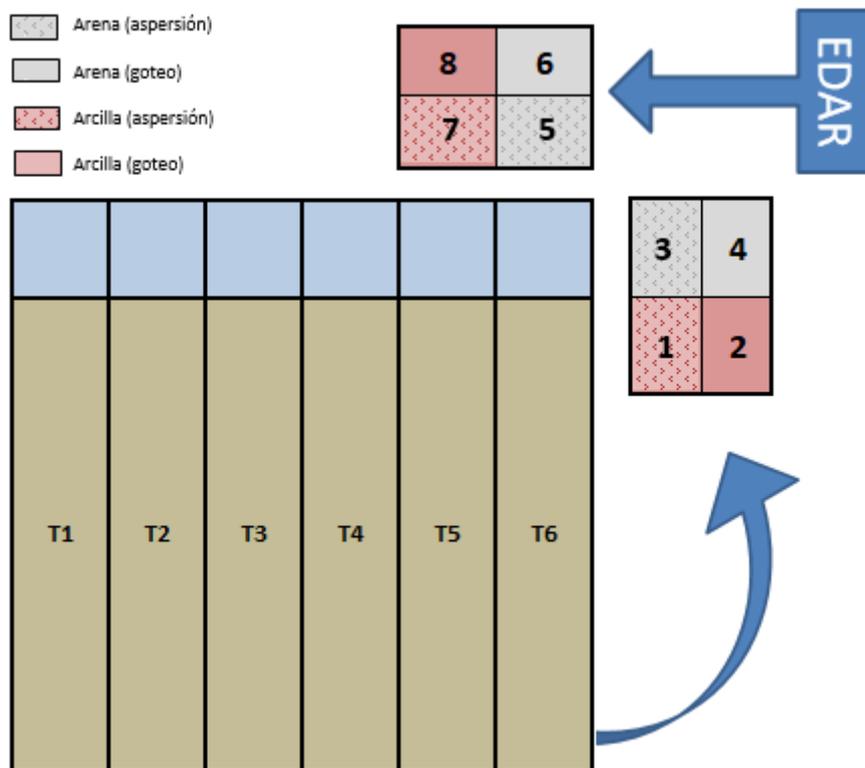


Figura 7. Esquema del diseño y posición de las parcelas agrícolas; subdivididas por su mayor contenido en arcilla (rosa) o en arena (gris) y por el tipo de riego por aspersión (trama) o goteo (sin trama).

4.4 Procedimiento de recogida de muestras y análisis de parámetros

A lo largo el año 2018 se realizaron cuatro periodos de recarga. La duración de estas 4 etapas estuvo condicionada por las pruebas destinadas a la caracterización inicial del sistema de recarga artificial. De este modo, las etapas se definen en los siguientes períodos:

- **Etapla 1:** del 18 de enero al 1 de febrero
- **Etapla 2:** del 16 de febrero al 14 de junio
- **Etapla 3:** del 13 de julio al 5 de septiembre
- **Etapla 4:** del 26 de octubre al 11 de diciembre

Durante los períodos de recarga se recogieron muestras para analizar diferentes compuestos químicos y biológicos en el agua de recarga, en los diferentes piezómetros descritos y en el agua de salida. En la segunda y la tercera etapa se recogieron un mayor número de muestras porque se realizaron ensayos de trazadores, por este motivo el análisis de resultados está enfocado en estas etapas (ya que son de las que se dispone una mayor cantidad de datos). El calendario de muestreo, para cada uno de los puntos descritos en el apartado anterior, se describe en el Anexo I.

Para extraer el agua de los piezómetros se utilizó una bomba sumergible de 12 V de potencia. El primer volumen de agua se descartó hasta vaciar tres veces el volumen del piezómetro para evitar impurezas y estabilizar los valores de los parámetros analizados in situ. Antes de proceder a la toma de muestras, se aprovechó el agua bombeada para limpiar los instrumentos (recipientes y sonda).

Los siguientes parámetros se analizaron in situ con una sonda multiparamétrica de campo YSI (YSI, Yellow Springs): conductividad y conductividad específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), pH, oxígeno disuelto (mg/L y %), temperatura y potencial redox (ORP).

Para la determinación del carbono orgánico disuelto (DOC) y los iones mayoritarios (cationes y aniones), las muestras se recogieron en botellas de vidrio previamente muflado. Las muestras se filtraron a través de filtros de membrana de $0.22\ \mu\text{m}$, después se acidificaron con HCl para el análisis de DOC y con HNO_3^- para los iones mayoritarios. Se transportaron al laboratorio refrigerados a 4°C y se analizaron en las siguientes 24 horas (conservándose como máximo durante 2 días).

El DOC se determinó con el analizador de carbono orgánico total por combustión catalítica/NDRI (TOC-VCSH Shimadzu) y los metales se analizaron mediante el espectrómetro de masas de plasma acoplado ICP-MS (ICAP-Q, Thermo Fisher Scientific). Para las especies catiónicas se utilizó la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente ICP-OES (Icap 6500 Thermo Fisher Scientific). Y las especies aniónicas se analizaron por cromatografía iónica (Dionex AQUION) utilizando la columna Ionpack AS9 (2x250 mm) y 9 mM de Na_2CO_3 como eluyente.

Las muestras para de agua para el análisis los EOCs se recogieron en botellas de vidrio ámbar (para evitar la posible fotodegradación de los compuestos). Luego se congelaron y se enviaron al laboratorio para analizar los 56 compuestos recogidos en la Tabla 4 mediante extracción en fase sólida en línea con cromatografía de líquidos de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas en tándem (SPE-HPLC-MS/MS).

Después de descongelar las muestras en el laboratorio, se realizó un pretratamiento que consistió en dos procesos de filtrado al vacío. El primero con filtros de fibra de vidrio de $1\ \mu\text{m}$ GF/B (Whatman, Fairfield) y el segundo utilizando una membrana de nylon de $0.45\ \mu\text{m}$ (Teknokroma). Para su correcta conservación, las muestras se volvieron a congelar a -20°C hasta su análisis.

Las lechugas se cosecharon cuando alcanzaron su tamaño final de crecimiento. Las muestras se refrigeraron a 4°C y posteriormente se realizó un proceso de extracción siguiendo el método QUCHErs descrito en (Gil, et al., 2018).

Tanto los extractos de las lechugas como las muestras filtradas, se analizaron por HPLC-MS/MS siguiendo los procedimientos descritos en (Gago-Ferrero et al., 2013 y García-Gil et al., 2018). Se cargaron dos alícuotas de 5 ml para cada muestra en el equipo SPE-HPLC Symbiosis™ Pico en cartuchos Oasis HLB (junto a los blancos de MeOH cada 5 muestras) con un inyector automático de alto rendimiento y las siguientes condiciones iniciales de flujo: caudal de 0.3 mL/min, fase móvil acuosa en un 95% (polaridad positiva con H₂O 0.1% ácido fórmico; polaridad negativa con H₂O 5 mM acetato de amonio) y fase móvil orgánica en un 5% (en positivo ACN 0.1% ácido fórmico; en negativo ACN 5 mM acetato de amonio) con una duración total de análisis de 23 min. por muestra.

La detección se realizó en un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-trampa de iones lineal 4000 QTRAP™ MS/MS (Applied Biosystems-Sciex) utilizando el método de monitoreo de reacciones seleccionadas (SRM) para mejorar la selectividad y la sensibilidad.

Tabla 4. EOCs analizados en las muestras de aguas y los extractos de lechugas.

Grupo	Subgrupo	Compuesto	Acrónimo
UVFs	TPs	Benzofenona 3	BP3
		Benzofenona 1	BP1
		Benzofenona 2	BP2
		Benzofenona 4	BP4(-)
		4-Hidroxibenzofenona	4HB
		4,4'-Dihidroxibenzofenona	4DHB
		2,2'-4-metoxi-Benzofenona	DHMB
		Avobenzona	AVO
	UVFs	metoxi cinamato de etilhexilo	EHMC
		3-(4-metilbencilideno alcanfor)	4MBC
		Etil 4-aminobenzoato	EtPABA
		1,2,3-Benzotriazol	BZT
		5-Metil Benzotriazol	MeBZT
		Dimetil Benzotriazol	DMBZT
Conservantes	Parabenos	2-(2-Benzotriazolil-p-cresol	UVP
		Benzilparabeno	BePB(-)
		Butilparabeno	BuPB(-)
		Propilparabeno	PrPB(-)
		Metilparabeno	MePB(-)

Tabla 4. (Continuación). EOCs analizados en las muestras de agua y los extractos de lechugas

PhACs	Fluoroquinolonas	Flumequina	Flumequina
		Ofloxacino	Ofloxacino
		CiprOfloxacino	CiprOfloxacino
	Quinolonas	Ácido nalidixico	Ácido nalidixico
		Ácido oxálico	Ácido oxálico
	Tetraclinas	Tetraclina	Tetraclina
		Oxitetraclina	Oxitetraclina
	Sulfamidas	Succinil-Sulfatiazol	Succinil-STZ
		Sulfadiazina	SDZ
		N4-Acetilsulfamerazina	acSDZ
		Sulfamerazina	SMR
		N4-Acetilsulfamerazina	acSMR
		N4-Acetilsulfamethazine	acSMZ
		Sulfametoxazol	SMX
		N4-Acetilsulfaquinoxalina	acSMX
		Sulfametoxipiridazina	SMPZ
		Sulfapiridina	SPY
N4-Acetilsulfapiridina		acSPY	
Sulfaquinoxalina		SQX	
Sulfatiazol		STZ	
Sulfisomidin		Sulfisomidin	
Sulfadimetoxina	SDM		
PhACs	Otros antibióticos	Trimetoprima	Trimetoprima
	Reguladores de lípidos	Gemfibrozil	Gemfibrozil(-)
	Antinflamatorios	Ácido mefenaimco	Ácido mefenaimco
		Naproxeno(-)	Naproxeno(-)
		Diclofenaco(-)	Diclofenaco(-)
		Diclofenaco-13C	Diclofenaco-13C
		Diclofenaco 4-hidroxi (-)	Diclofenaco 4-hidroxi (-)
		Ketoprofeno	Ketoprofeno
		Acetaminofeno	Acetaminofeno
	Ibuprofeno	IBU(-)	
	Antiepilépticos	Carbamazepina	CBZ
		Carbamazepina 10,11-epoxy	CBZ-epoxy
	β-bloqueantes	Atenolol	Atenolol
	Antidepresivos	Norfluoxetina	norFXT
		N-desMetilvenlafaxina	N-desVFX
Antisépticos	Ácido salicílico (-)	Ácido salicílico (-)	
Otros	Estimulantes	Cafeína	Caff

4.4.1 Selección de los EOCs y tratamiento de datos

Se han seleccionado para el estudio aquellos compuestos que presentaban mayor frecuencia de detección en el agua de recarga, descartándose aquellos cuya frecuencia de detección en el agua de recarga es inferior al 50%.

Los subgrupos de los EOCs seleccionados se clasificarán en función de la escala de las concentraciones obtenidas. De tal modo que algunos subgrupos podrán presentarse segregados o agrupados con otros. La finalidad de esta clasificación es mejorar la interpretación de los resultados y evitar que el comportamiento general de los subgrupos esté dominado por compuestos mayoritarios. En la Tabla 5 se recogen los 23 EOCs seleccionados, así como su clasificación final.

Tabla 5. Clasificación de los EOCs seleccionados para el estudio del comportamiento de las barreras reactivas en los sistemas de recarga artificial.

Grupo	Subgrupo	Compuesto	Acrónimo
UVFs	TPs ¹	Benzofenona 3	BP3
		Benzofenona 1	BP1
		2,2'-4-metoxi-Benzofenona	DHMB
	UVFs	Etil 4-aminobenzoato	EtPABA
		1,2,3-Benzotriazol	BZT
		5Metil Benzotriazol	MeBZT
PhACs	Fluoroquinolonas	Ofloxacino	Ofloxacino
		CiprOfloxacino	CiprOfloxacino
	Sulfamidas y otros antibióticos	Sulfadiazina	SDZ
		Sulfametoxazol	SMX
		Sulfapiridina	SPY
		N4-Acetilsulfapiridina	acSPY
		Trimetoprima	Trimetoprima
	Antinflamatorios	Ácido mefenaimco	Ácido mefenaimco
		Naproxeno(-)	Naproxeno(-)
		Ketoprofeno	Ketoprofeno
		Ibuprofeno	IBU(-)
	Antiepilépticos y β-bloqueantes	Carbamazepina	CBZ
		Atenolol	Atenolol
	Antidepresivos	N-desMetilvenlafaxina	N-desVFX
	Otros	Reguladores de lípidos	Gemfibrozil
Estimulantes		Cafeina	Caff

¹ Este subgrupo engloba el BP3 (UVFs) y sus productos de transformación

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del agua de recarga

Los parámetros de calidad estudiados (parámetros de campo, aniones y cationes mayoritarios, y EOCs) presentan una gran variabilidad en las muestras del agua de recarga recogidas durante las diferentes campañas de muestreo. En la Figura 8. se muestra la evolución temporal a lo largo del año 2018 en las concentraciones de los grupos de EOCs mencionados en el apartado 4.4.1. Se puede observar que, entre el 30 de marzo y el 3 de abril, se alcanzan concentraciones máximas de la suma total de los EOCs seleccionados, en torno a 80000 ng/L. Este período de tiempo coincide con las fechas de Semana Santa y, por lo tanto, cabe esperar que la población de la zona aumentase considerablemente. Durante los meses de verano se observa un aumento en los niveles de filtros solares (UVF) y otros (cafeína y reguladores de lípidos). Esta variabilidad es sintomática del gran impacto de los flujos turísticos en las poblaciones de esta zona costera.

En las muestras recogidas a principios de diciembre se distingue un aumento en la concentración de antidepresivos y β -bloqueantes con respecto a las muestras tomadas durante el resto del año.

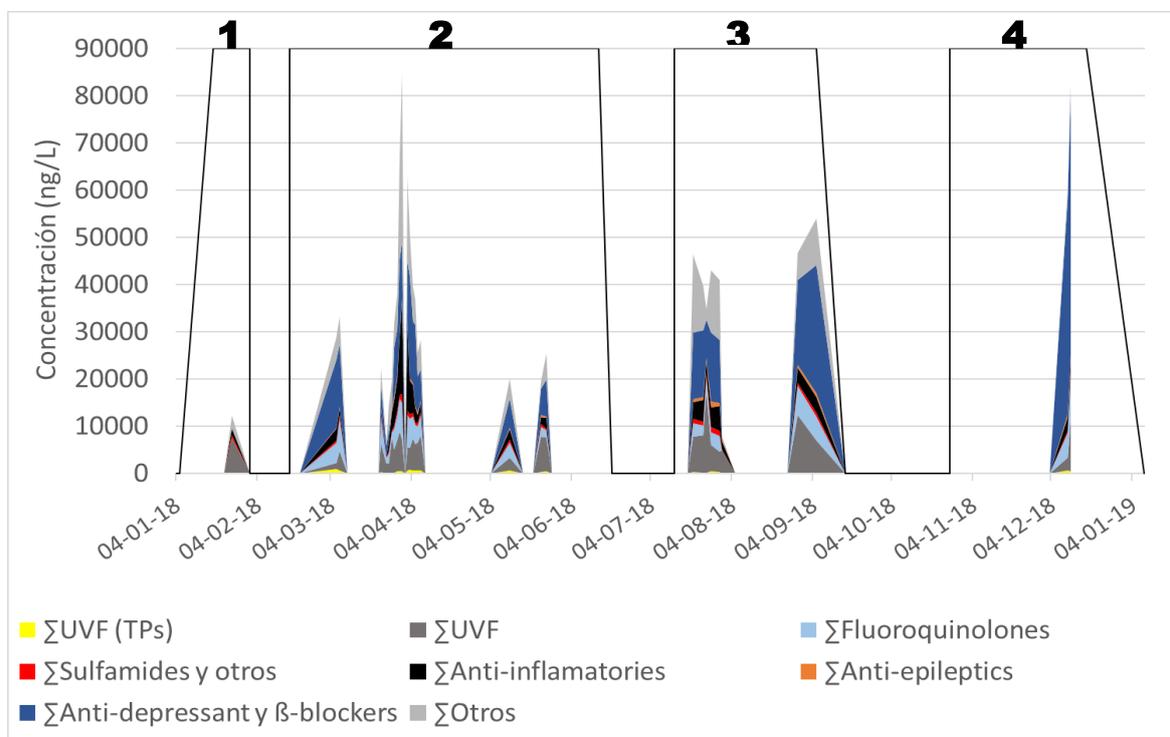


Figura 8. Evolución temporal de las concentraciones (en ng/L) de los grupos estudiados de EOCs durante el año 2018 en el agua de entrada. Se diferencian las 4 etapas de muestreo realizadas.

Pese a la variabilidad de las concentraciones de EOCs en el agua de recarga, las proporciones de los diferentes grupos se mantienen algo más estables. En la Figura 9 se analiza con más detalle la composición del agua de recarga en las etapas 2 y 3 (etapas para las que se dispone de una mayor cantidad de datos). Los antidepresivos y β -bloqueantes son el grupo con mayor concentración en ambas etapas, aunque su concentración es mayor en la tercera, que corresponde a los meses de verano. En la etapa 2, finales de invierno y primavera, los grupos con mayores concentraciones, además del ya mencionado de los antidepresivos y β -bloqueantes, son los grupos “UVF” (filtros solares), “otros” (donde se engloban la cafeína y los reguladores de lípidos), “antiinflamatorios” y “fluoroquinolonas”. En la etapa 3 las concentraciones de antiinflamatorios y fluoroquinolonas son menores que en la etapa 2.

En ambas etapas las concentraciones de los filtros solares BP3 y sus productos de transformación (UVF TPs), de otros antibióticos y de los antiepilépticos son muy inferiores.

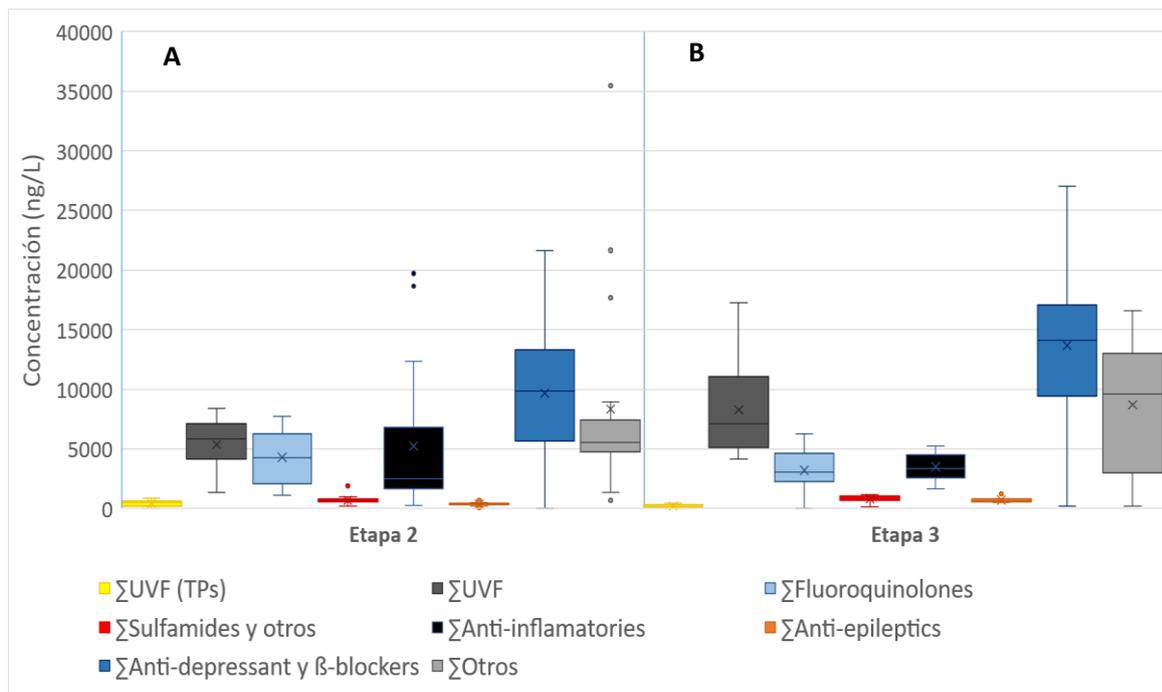


Figura 9. Concentraciones medidas de los diferentes grupos de EOCs analizados en el agua de recarga en las muestras recogidas durante la etapa 2 (A) y la etapa 3 (B).

5.2 Evolución de la calidad del agua recargada y el papel de las barreras reactivas

5.2.1 Evolución de los parámetros químicos

En esta sección se analiza la evolución de varios de los parámetros químicos medidos durante la recarga artificial. Se comparan los valores obtenidos en los piezómetros oblicuos (O) y en los

efluentes de los sistemas que operan con las barreras reactivas (T4 y T5) frente a los valores del sistema de referencia (T2).

El carbono orgánico disuelto (DOC) promedia un valor de 22 mg/L en el agua de infiltración durante todo el año 2018 (Figura 10). La concentración de DOC se reduce debido a que el carbono orgánico es consumido por la comunidad microbiana y en los piezómetros oblicuos de los sistemas T2 y T5 se midieron promedios de DOC en torno a 17 mg/L. En el sistema T4 se obtienen valores de DOC muy superiores, indicando que la barrera reactiva basada en compost es muy eficiente liberando DOC al agua de recarga. Las concentraciones de DOC en las salidas de los tres sistemas son similares y cercanas a 14 mg/L, lo que indica por un lado que la materia orgánica que aporta la barrera 1 es altamente biodegradable, y por el otro, que a pesar de la alta concentración de DOC en el agua de recarga, una alta fracción es un carbono orgánico refractario y no fácilmente consumible por la comunidad microbiana.

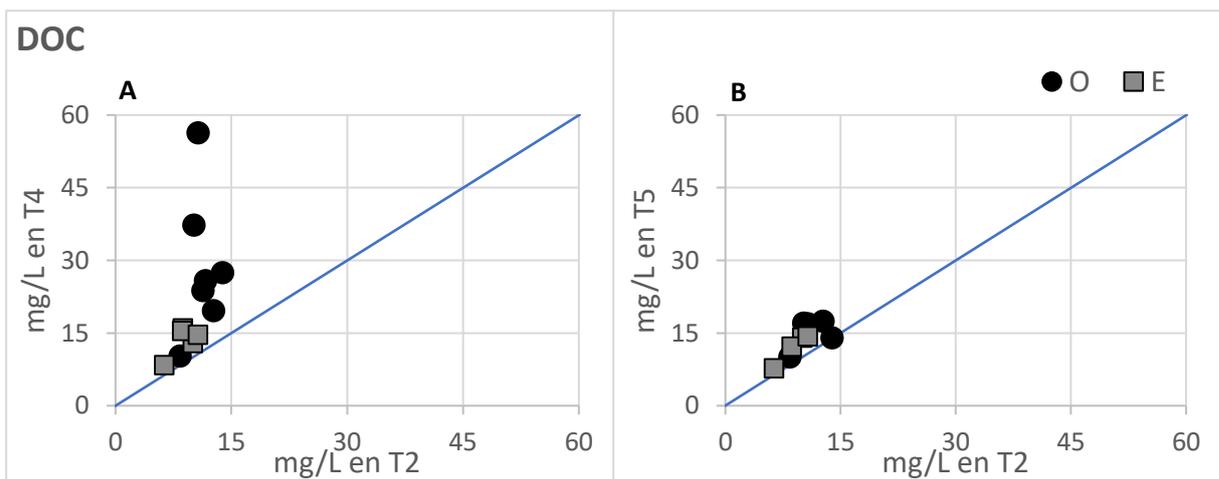


Figura 10. Comparación de las concentraciones de DOC (mg/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.

Las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) en los piezómetros oblicuos de los tres sistemas son bastante bajas (< 1 mg/L) (Figura 11), debido a que es el primer aceptor de electrones utilizado por los microorganismos presentes para degradar la materia orgánica. Una vez consumido el OD el siguiente aceptor que utilizan es el nitrato, seguido de los óxidos de manganeso y hierro. Estos procesos de degradación de materia orgánica van acompañados de una disminución de pH (acidez). En los efluentes de los sistemas la concentración de OD aumenta con respecto al piezómetro oblicuo debido posiblemente a la difusión de oxígeno desde la atmósfera a la parte superficial de los tanques.

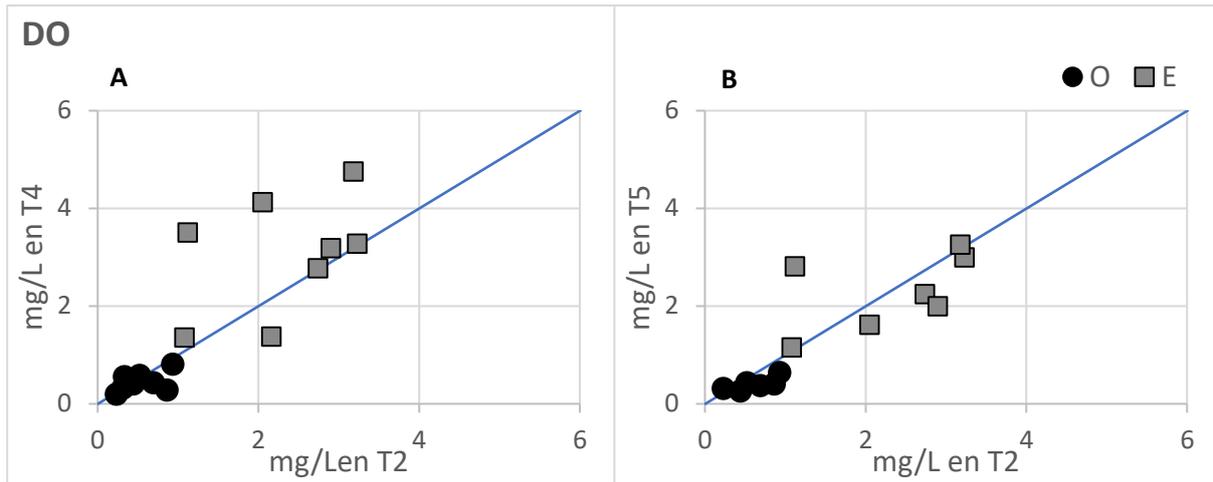


Figura 11. Comparación de las concentraciones de DO (mg/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.

El pH oscila entre 6.5 y 7.6 a lo largo de los tres sistemas de recarga (Figura 12). El agua de recarga promedia valores de 8. Debido a los procesos de degradación de la materia orgánica los valores de pH disminuyen en las muestras de los piezómetros oblicuos (promediando 7) y se mantienen bastante constantes a lo largo de los tanques. En general el pH es prácticamente neutro y tiene una variación similar tanto en los sistemas de barreras reactivas como en el sistema de referencia.

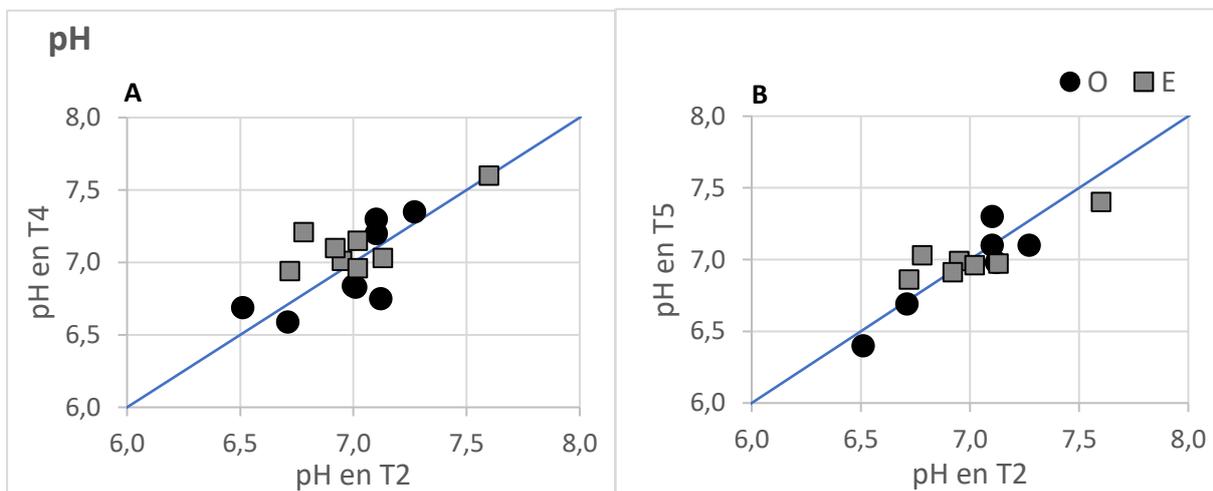


Figura 12. Comparación de las concentraciones de pH medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia T2.

El nitrógeno del agua de recarga se encuentra prácticamente en su totalidad en forma de amonio y promedia valores de 58 mg/L. El amonio se reduce a nitrato a lo largo de la zona no saturada y posteriormente a lo largo del tanque (Figura 14). Las concentraciones de amonio en

el piezómetro oblicuo presentan una variabilidad bastante alta, pero en los tres casos evidencian la disminución frente a la concentración del agua de recarga. Esta reducción en la concentración de amonio viene acompañada por un aumento en las concentraciones de nitrato medidas en los piezómetros oblicuos con respecto a la concentración del agua de recarga que era prácticamente cero. A lo largo del tránsito del agua recargada a través del sistema las concentraciones de amonio siguen disminuyendo y aumentando las de nitrato, evidenciando que el proceso de nitrificación tiene lugar. La concentración de nitratos es, por lo general, más baja en los puntos oblicuos que en el agua de salida (Figura 13). Debido a las bajas concentraciones de oxígeno y al alto contenido en materia orgánica que aportan las barreras, se crean las condiciones anóxicas que favorecen los procesos de desnitrificación en los que se consume el nitrato. A medida que aumenta la disponibilidad de oxígeno a lo largo del tanque, se producen los procesos de nitrificación en los que se generan nitratos como productos de la reacción. Cabe destacar que en la barrera 2 (T5) la nitrificación es menos intensa que en la barrera 1 y el sistema de referencia, esto también coincide con menores concentraciones de oxígeno disuelto en el agua de salida (Figura 11).

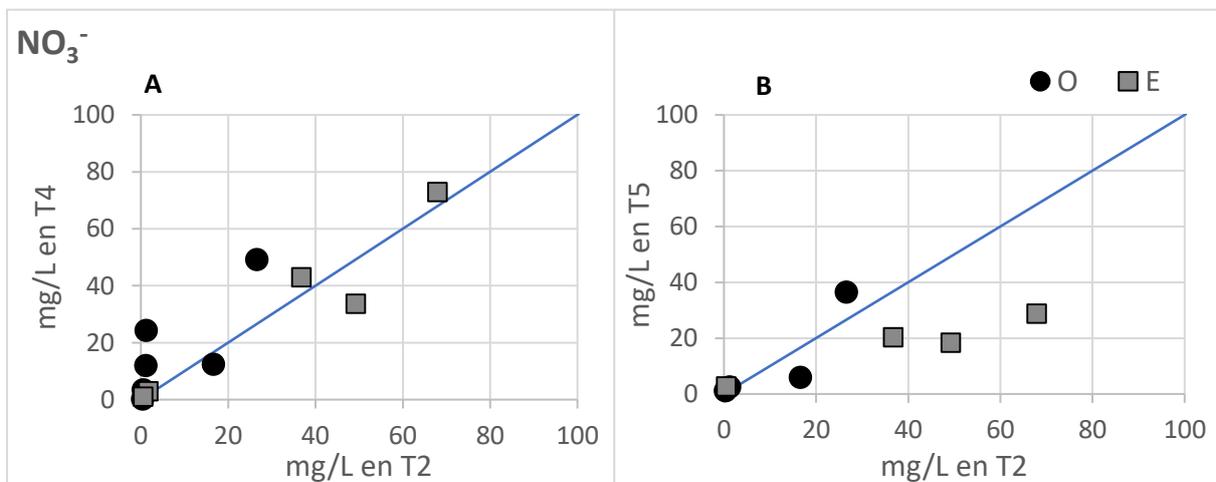


Figura 13. Comparación de las concentraciones de NO₃⁻ (mg/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

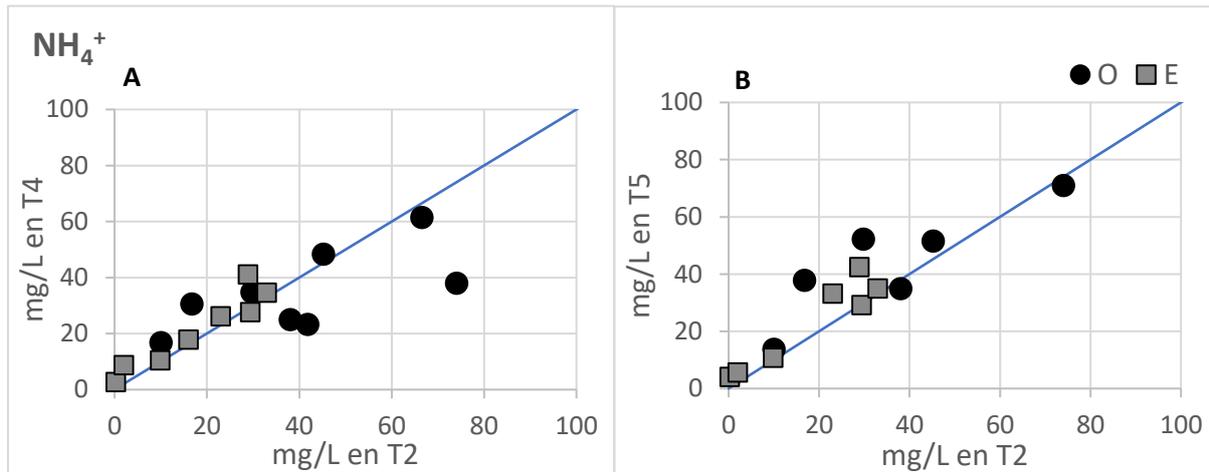


Figura 14. Comparación de las concentraciones de NH_4^+ (mg/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O)(círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

5.2.2 Evolución de los contaminantes emergentes presentes en el agua de recarga

En este apartado se describe cómo varían las eficiencias de eliminación de los diferentes grupos de EOCs estudiados al implementar barreras reactivas en las zonas de recarga y se analiza el comportamiento particular de algunos de los integrantes más representativos de estos grupos.

Las Figuras 15 y 17 muestran las tasas de eliminación de cada uno de los grupos de EOCs en el agua de salida de los tanques T2, T4 y T5 calculada como:

$$RE (\%) = \frac{\bar{C}_{REC} - \bar{C}_{OBS}}{\bar{C}_{REC}} \times 100$$

Donde \bar{C}_{REC} es la concentración promedio de un grupo de EOCs determinado medida en el agua de recarga para una etapa dada, y la \bar{C}_{OBS} es la concentración promedio del mismo grupo de EOCs medida en el efluente durante la misma etapa.

Las tasas de eliminación de los UVF (TPs) en los efluentes de los sistemas son siempre superiores al 60%. No se observa una mejora sustancial en los sistemas que operan con barrera reactiva, frente al sistema T2 en el que no hay barrera (Figura 15).

Los sistemas T4 y T5 (con barrera reactiva) eliminan los UVF de manera más eficiente que el sistema T2 (referencia). Con las barreras las tasas de eliminación, para estos compuestos, aumentan entorno al 20-30%.

La eliminación para los antidepresivos y β -bloqueantes tiene una eficiencia de eliminación muy alta, tanto en el sistema de referencia como con las barreras reactivas están entorno al 99%.

En cuanto a la cafeína y el gemfibrozil, ambos presentan siempre unas eficiencias de eliminación superiores al 80%, tanto en el sistema de referencia (T2) como en los sistemas con barreras (T4 y T5) (Figura 15), aunque se observa que las barreras mejoran ligeramente su eliminación.

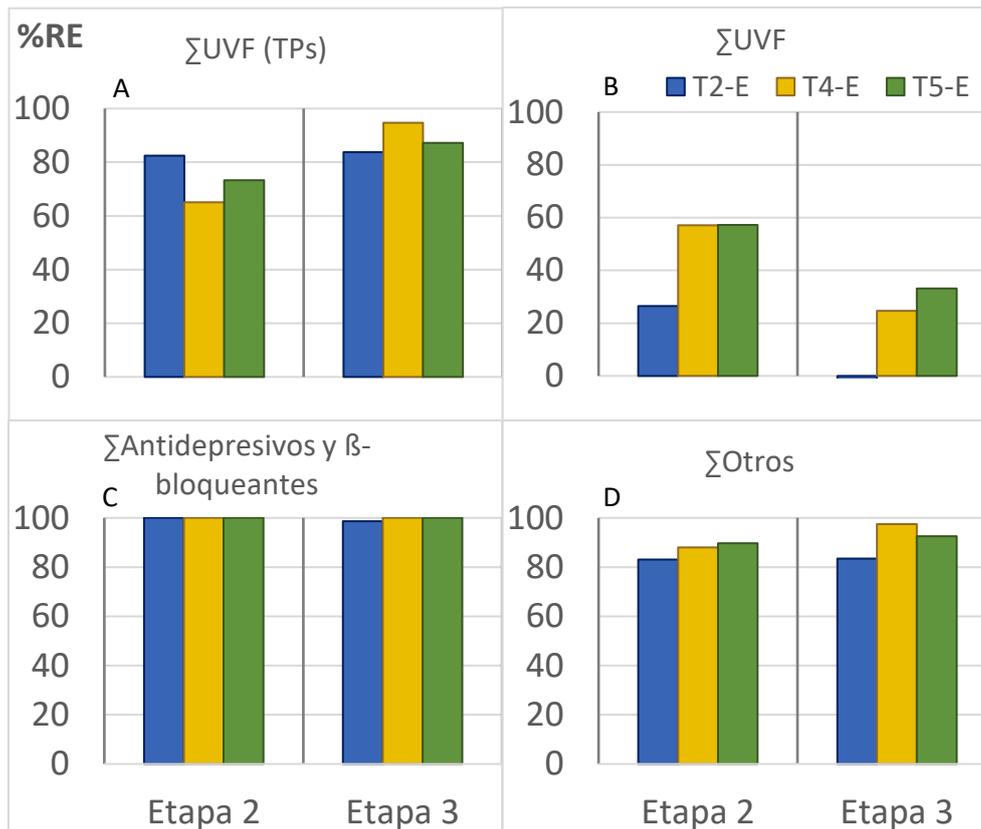


Figura 15. Eficiencias de eliminación (%RE) de (A) Σ UVF (TPs), (B) Σ UVF, (C) Σ Antidepresivos y β -bloqueantes y (D) Σ Otros, en los efluentes de los sistemas T2 (azul), T4 (amarillo) y T5 (verde) calculadas para las etapas 2 y 3.

Las Figuras 16, 18 y 19 reflejan las concentraciones de los grupos de EOCs en el agua de recarga (INF), en el piezómetro oblicuo, situado justo debajo de la zona no saturada (O) y en la salida de los sistemas de recarga (E) en los tanques T2, T4 y T5. Globalmente se observa que la concentración de los EOCs estudiados disminuye durante la recarga artificial. Generalmente, se detecta una disminución acentuada de las concentraciones inmediatamente después de la barrera (punto O), seguida de una disminución más atenuada a lo largo del tanque (punto E) hasta la salida.

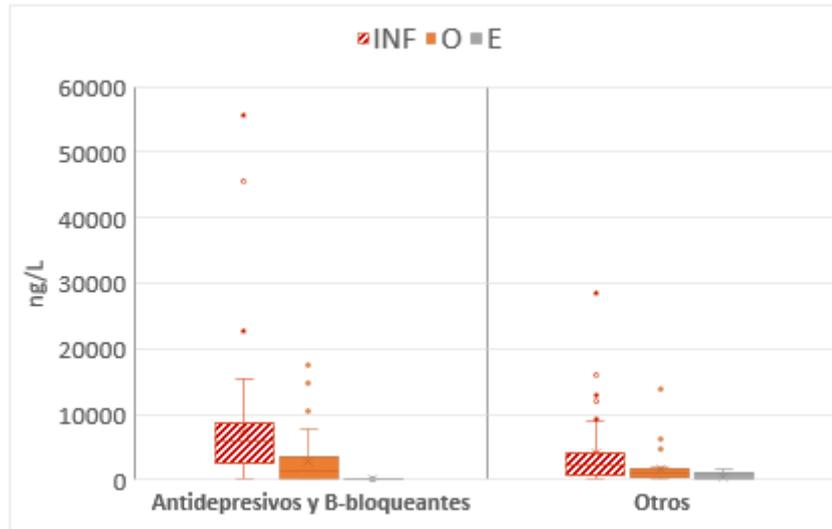


Figura 16. Concentración de antidepressivos, β -bloqueantes y otros, medidas en el agua de entrada (entramado rojo) y en muestras de los puntos de muestreo O (naranja) y E (gris).

El grupo de los antidepressivos y β -bloqueantes presenta concentraciones en torno a los 55000ng/L en el agua de recarga. Estos compuestos se reducen de manera muy efectiva durante la recarga artificial, disminuyendo su concentración a valores inferiores al límite de detección del método (en el rango de ng/L) en la salida de los sistemas de recarga (Figura 16).

Los sistemas de barreras tienen, de manera consistente, eliminaciones más altas que el sistema de referencia para los antiinflamatorios. Aunque se observa una gran variabilidad en las eficiencias de eliminación entre las diferentes etapas, en la segunda se logran valores que rondan el 80% mientras que en la tercera son inferiores, entorno al 50%.

El grupo de las fluoroquinolonas muestra eficiencias de eliminación superiores al 90% en los efluentes de los tres sistemas estudiados, indicando que este grupo de EOCs es capaz de degradarse durante la recarga artificial, incluso sin la presencia de barreras reactivas (Figura 17).

La eficiencia de eliminación de las sulfamidas y otros antibióticos supera siempre el 50%. En la segunda etapa los sistemas de barreras son más eficientes que el sistema de referencia. Sin embargo, en la tercera etapa no hay diferencias destacables entre los sistemas.

Los antiepilépticos presentan tasas de eliminación superiores con las barreras reactivas respecto al sistema de referencia. La barrera 2 es, en todos los casos, más eficiente que la barrera 1. No obstante, las eficiencias de eliminación pueden variar mucho de una etapa a otra, con eliminaciones máximas que superan el 60% en la segunda etapa y sobre el 20% en la tercera.

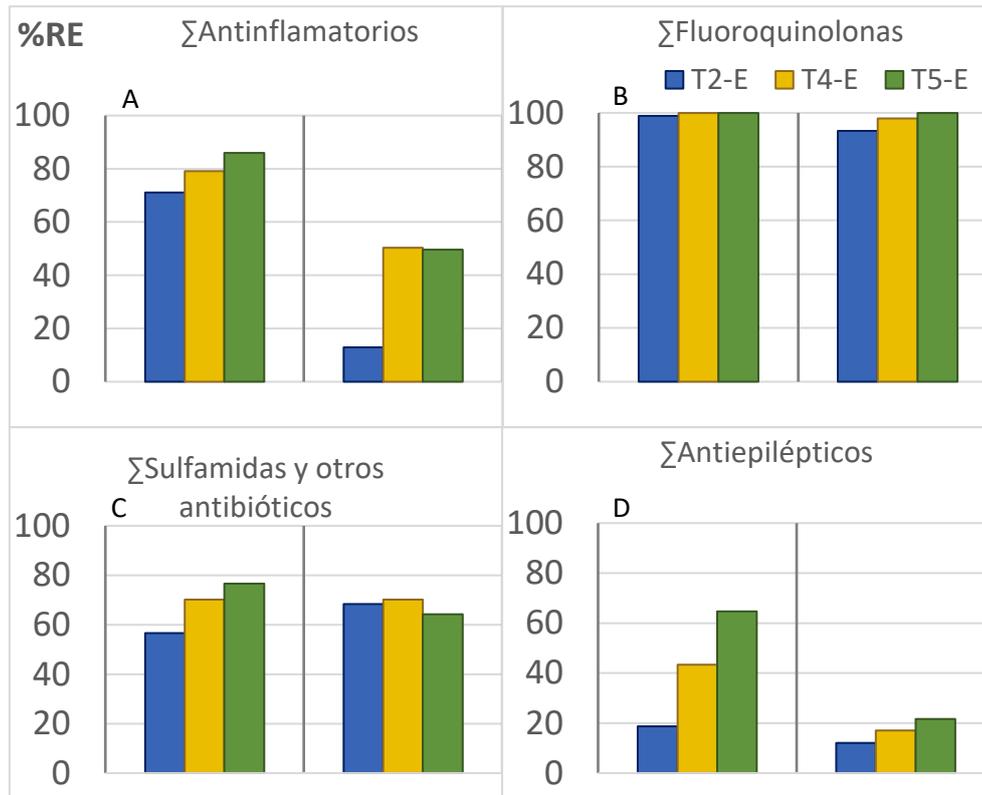


Figura 17. Eficiencias de eliminación (%RE) de (A) ΣAntinflamatorios, (B) ΣFluoroquinolonas, (C) ΣSulfamidas y otros antibióticos y (D) ΣAntiepilépticos, en los efluentes de los sistemas T2 (azul), T4 (amarillo) y T5 (verde) calculadas para las etapas 2 y 3.

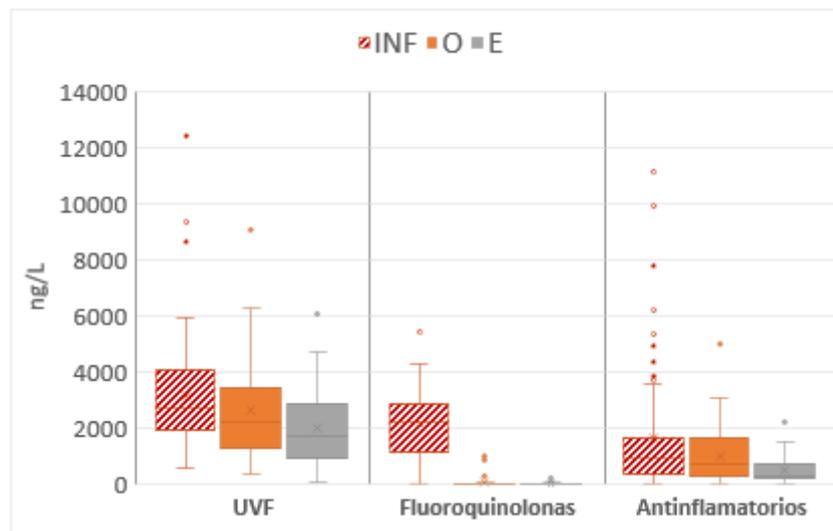


Figura 18. Concentraciones de UVF, fluoroquinolonas y antinflamatorios medidas en el agua de entrada (entramado rojo) y en muestras de los puntos de muestreo O (naranja) y E (gris).

El grupo de las fluoroquinolonas, presente en el agua de recarga con unas concentraciones promedio de 2111 ng/L, presenta una eliminación eficiente a lo largo de los sistemas de recarga,

mostrando concentraciones inferiores al límite de detección tanto en el punto de muestreo situado debajo de la zona no saturada (O), como en los efluentes de los sistemas (E) (Figura 18).

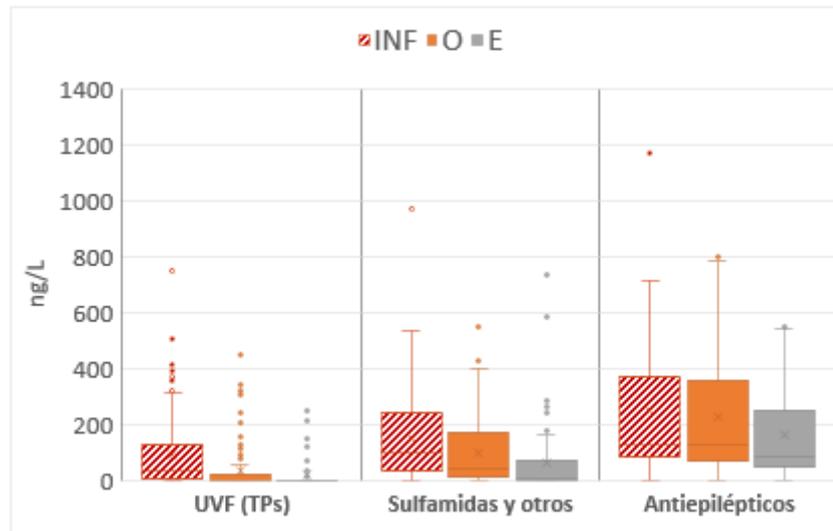


Figura 19. Concentraciones de Sulfamidas y otros antibióticos y antiepilépticos medidas en el agua de entrada (entramado rojo) y en muestras de los puntos de muestreo O (naranja) y E (gris).

El grupo de los antiepilépticos, por el contrario, presenta degradaciones muy discretas tanto en el punto de muestreo O como en los efluentes de los sistemas de recarga (Figura 19). Dentro de este grupo se encuentra la carbamazepina. La carbamazepina ha sido utilizada como trazador de aguas residuales debido a su persistencia a la eliminación en las EDARs (Moreno-Ortiz et al., 2017; Hai et al., 2018), lo que coincide con las bajas eliminaciones en nuestro sistema.

5.3 Comportamiento de los diez contaminantes emergentes seleccionados en los sistemas de recarga

A continuación, se comparan las concentraciones medidas en los piezómetros oblicuos (O) y en los efluentes de los sistemas que operan con las barreras reactivas (T4 y T5) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2) para los EOCs más representativos.

Los EOCs seleccionados como representativos de cada grupo son: Benzofenona 3 (BP3), Benzofenona 1 (BP1), 2,2'-4-metoxi-Benzofenona (DHMB), Etil 4-aminobenzoato (EtPABA), 1,2,3-Benzotriazol (BZT), Ofloxacina, Naproxeno, Atenolol, Carbamazepina (CBZ) y N-desMetilvenlafaxina (N-desVFX).

La BP3 presenta concentraciones menores en T4 y T5 respecto a T2 en los puntos oblicuos (O) (Figura 20A y 20B). Sin embargo, las concentraciones en el agua de salida suelen ser igual o superiores en los sistemas de barreras reactivas respecto al sistema de referencia (T2)

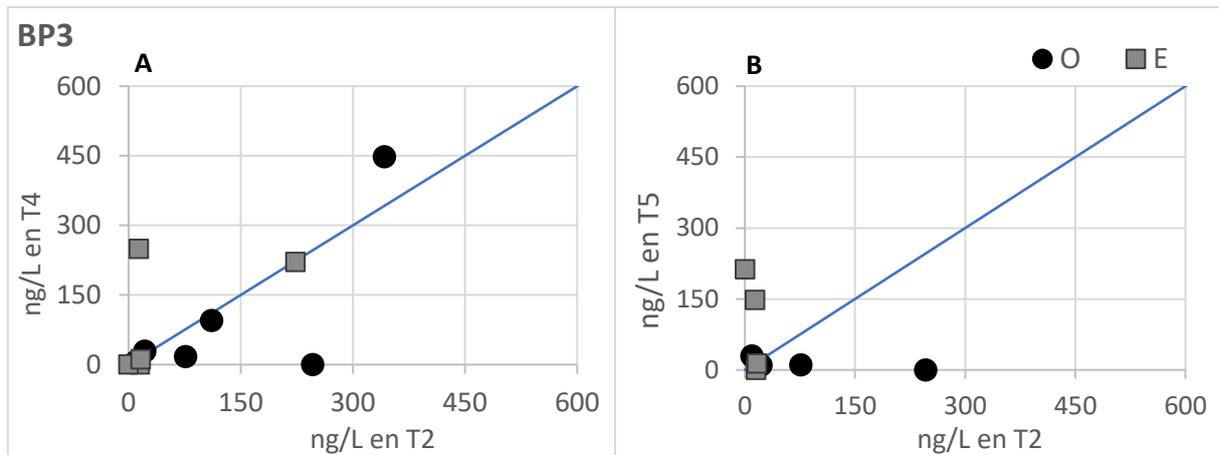


Figura 20. Comparación de las concentraciones de BP3 (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

Los sistemas de barreras son especialmente efectivos para la BP1. Las concentraciones en el piezómetro oblicuo se reducen a valores inferiores al límite de detección en la mayoría de los casos, mientras que con el sistema de referencia se alcanzan concentraciones de 342 ng/L (Figura 21). En la barrera 2 también se consigue una reducción importante, aunque menos destacable que con la barrera 1.

Respecto a las concentraciones de salida, no hay diferencias entre los sistemas de barreras y el sistema de referencia. En ambos se alcanzan concentraciones por debajo del límite de detección en la mayoría de las muestras.

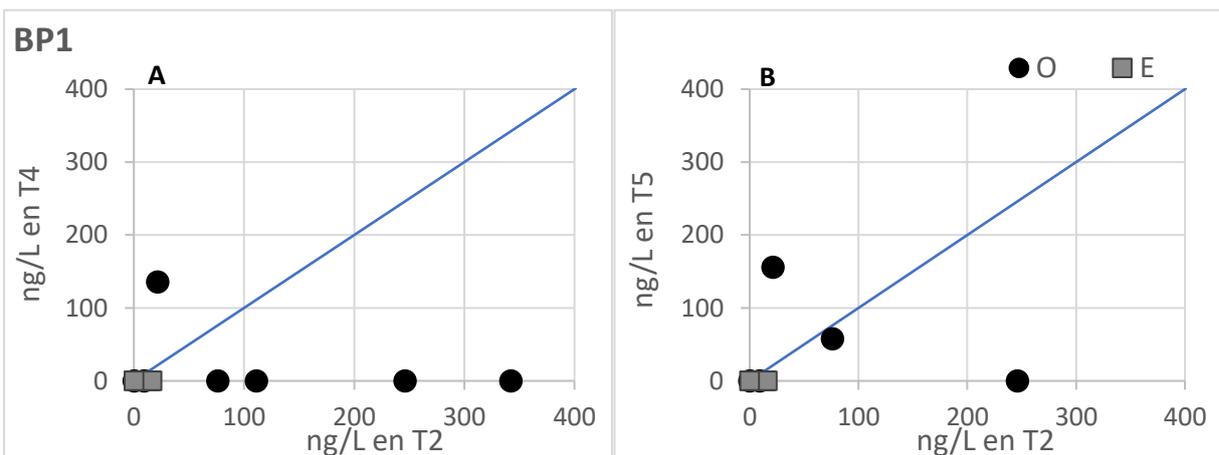


Figura 21. Comparación de las concentraciones de BP1 (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

En la Figura 22 se comparan las concentraciones medias del agua de recarga y de los puntos oblicuos y de salida para los tanques T2, T4 y T5 en la segunda etapa. Se observa que en los sistemas de barreras las concentraciones de BP1 disminuyen por debajo del límite de detección en los puntos oblicuos, indicando que la eliminación o transformación de este compuesto ocurre durante la infiltración del agua a través del primer metro de acuífero debido a los procesos de oxidación de la materia orgánica que se dan en las barreras reactivas, esto indica que el BP1 es fácilmente biodegradable.

En el piezómetro oblicuo del sistema de referencia aún se encuentran concentraciones promedio por encima de los 200 ng/L. Sin embargo, a medida que se suceden los procesos de desnitrificación- nitrificación a lo largo del tanque, las concentraciones se reducen hasta valores ligeramente superiores al límite de detección. Por lo tanto, todos los sistemas de recarga artificial mejoran la calidad del agua, aunque la presencia de barreras reactivas acelera el proceso de eliminación o transformación.



Figura 22. Concentraciones promedio de BP1 (ng/L) medida en el agua de infiltración (rallas rojas), en las muestras del piezómetro O (barras naranjas) y en el efluente (Barras grises) de los sistemas T2, T4 y T5 en la etapa 2.

La DHMB exhibe concentraciones inferiores en las muestras de los sistemas T4 y T5 respecto al sistema de referencia, mostrando la elevada mejora de la calidad del agua recargada cuando el sistema opera con las barreras reactivas (Figura 23).

En el sistema T2 se observa una disminución importante en la concentración de DHMB en las muestras de los efluentes en comparación a las muestras de los piezómetros oblicuos. En el sistema T4 las concentraciones medidas en el piezómetro oblicuo ya están por debajo del límite de detección, lo cual indica que la eliminación o transformación de este compuesto se ve favorecida por los procesos de oxidación de la materia que ocurren durante la infiltración del agua a través del primer metro de acuífero.

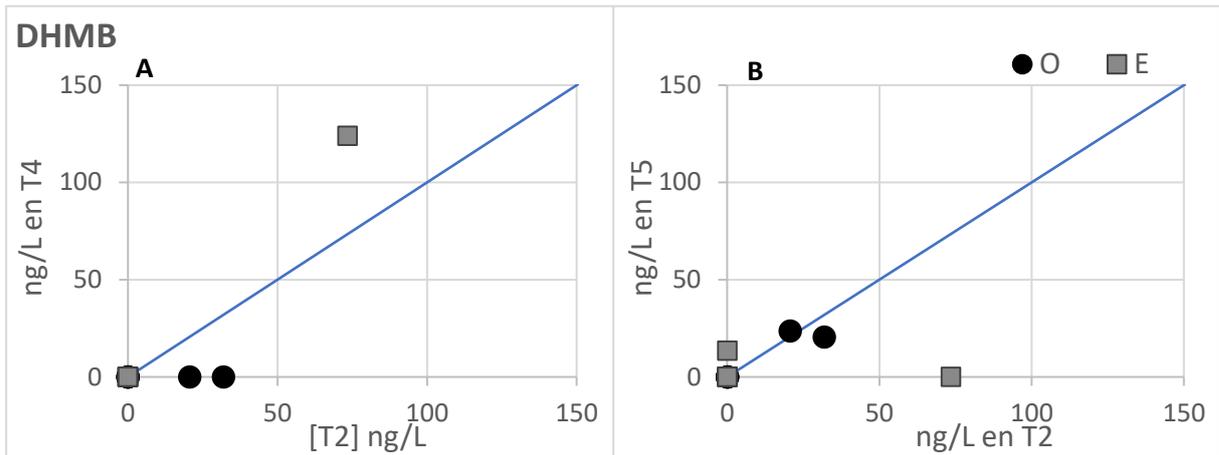


Figura 23. Comparación de las concentraciones de DHMB (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

El BZT muestra una relación bastante similar entre los sistemas de barreras y el sistema de referencia (T2) para el primer tramo del acuífero (en los puntos oblicuos) (Figura 24). No obstante, cuando se opera con barreras presenta unas concentraciones de salida inferiores a T2, especialmente con la barrera 1. Es posible que los procesos de desnitrificación-nitrificación que suceden a lo largo del tanque, favorezcan la eliminación o transformación del BZT.

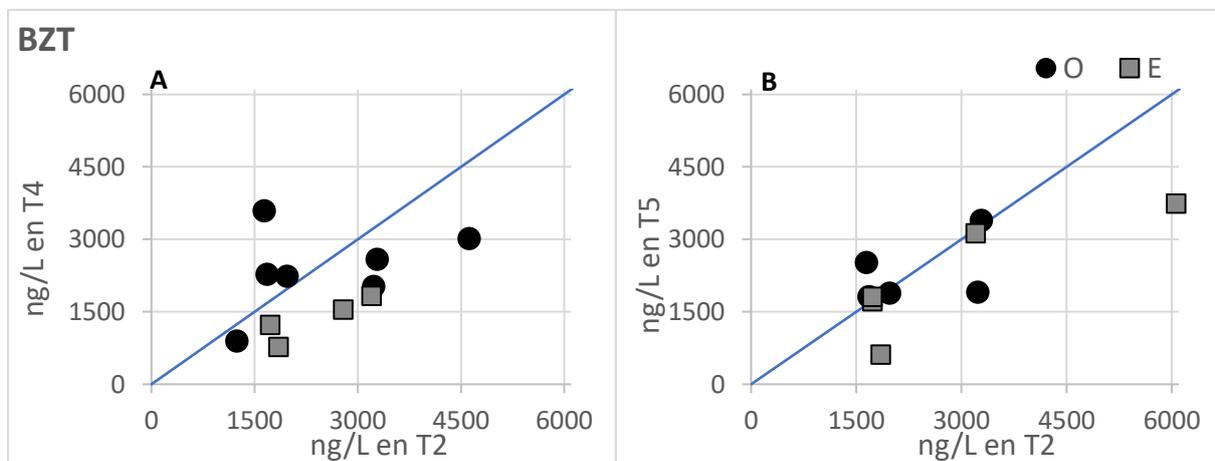


Figura 24. Comparación de las concentraciones de BZT (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2)

Todos los sistemas de recarga artificial presentan concentraciones inferiores al límite de detección para el EtPABA en la mayoría de las muestras analizadas (Figura 25). Esto indica que hay una elevada eliminación o transformación de este EOC incluso en el sistema de referencia.

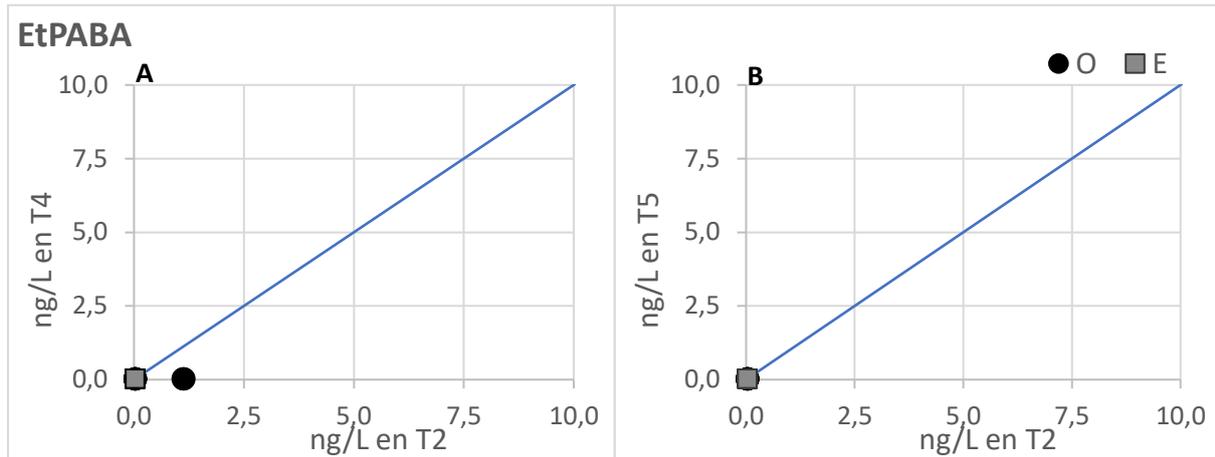


Figura 25. Comparación de las concentraciones de EtPABA (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

La Figura 26 refleja las concentraciones promedio tanto de la infiltración como de los puntos oblicuos y de salida de los tanques T2, T4 y T5 en la etapa 2. Pese a que el agua de entrada tiene una concentración media de EtPABA bastante baja (aproximadamente 13 ng/L), se observa como en todos los sistemas la eliminación presenta concentraciones promedio inferiores al límite de detección, lo que indica la mejora de la calidad del agua de recarga incluso con concentraciones iniciales bajas.

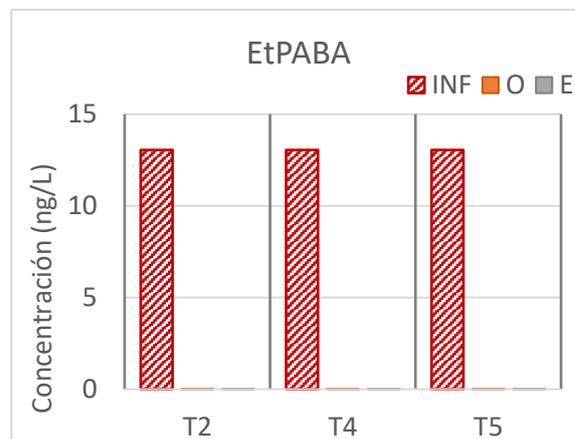


Figura 26. Concentraciones promedio de EtPABA (ng/L) medida en el agua de infiltración (rallas rojas), en las muestras del piezómetro O (barras naranjas) y en el efluente (Barras grises) de los sistemas T2, T4 y T5 en la etapa 2.

El Ofloxacin muestra concentraciones más bajas en las muestras correspondiente a los sistemas de barreras T4 y T5 que en el sistema de referencia, indicando la gran mejora de la calidad del agua recargada cuando el sistema opera con las barreras reactivas (Figura 27).

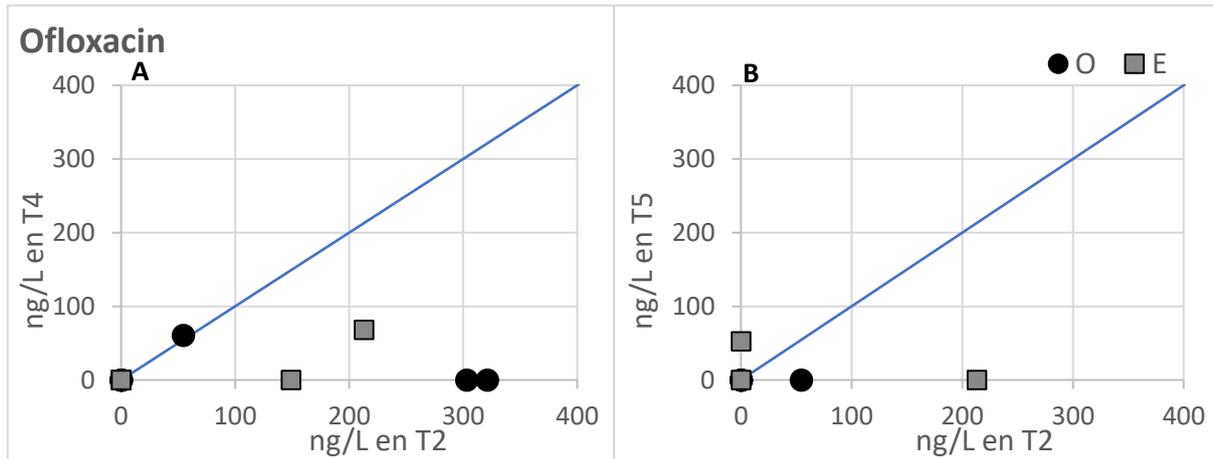


Figura 27. Comparación de las concentraciones de ofloxacina (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

En la Figura 28 se comparan los promedios de la etapa 2 tanto de la infiltración como de los piezómetros O y E en los tanques T2, T4 y T5. Se muestra como los sistemas de barreras eliminan o transforman totalmente este compuesto en el primer metro del acuífero. Sin embargo, en la misma distancia, el sistema de referencia disminuye las concentraciones únicamente en un orden de magnitud y, a lo largo del tanque, se reduce la concentración de Ofloxacina hasta un promedio de 49 ng/L. Esto supone que todos los sistemas de recarga artificial mejoran la calidad del agua de infiltración, pero los sistemas de barreras son más efectivos y aceleran el proceso de degradación.

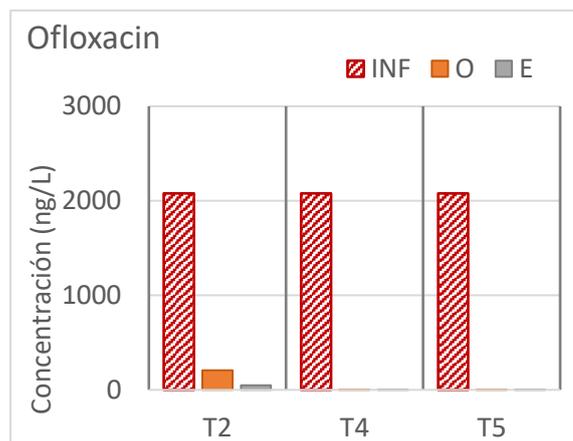


Figura 28. Concentraciones promedio de Ofloxacina (ng/L) medida en el agua de infiltración (rallas rojas), en las muestras del piezómetro O (barras naranjas) y en el efluente (Barras grises) de los sistemas T2,

Las concentraciones de Naproxeno tienen un comportamiento parecido entre los sistemas de barreras y el sistema de referencia (Figura 29). Sin embargo, para los puntos oblicuos las concentraciones son ligeramente inferiores en los sistemas de barreras, especialmente en la barrera 1 (T4). Esto señala que los procesos bioquímicos de degradación de la materia orgánica que suceden en las barreras, mejoran la degradación del Naproxeno.

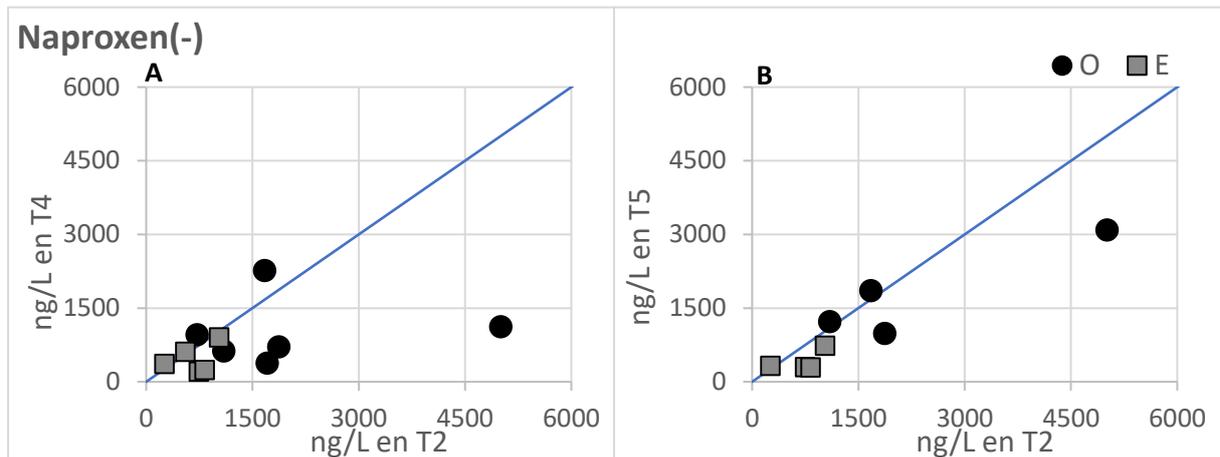


Figura 29. Comparación de las concentraciones de Naproxen (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

El atenolol presenta unas concentraciones inferiores en los puntos oblicuos de la barrera 1 respecto al sistema de referencia. Entre la barrera 2 y el sistema de referencia hay una relación similar en las concentraciones. Lo cual indica que el sistema de la barrera 1 mejora la calidad del agua respecto a T2 en el primer metro del acuífero, pero no se puede afirmar que la barrera 2 sea más efectiva que T2 (Figura 30).

En el agua de salida, todos los sistemas presentan concentraciones de atenolol inferiores al límite de detección. Por lo tanto, todos mejoran la calidad del agua recargada.

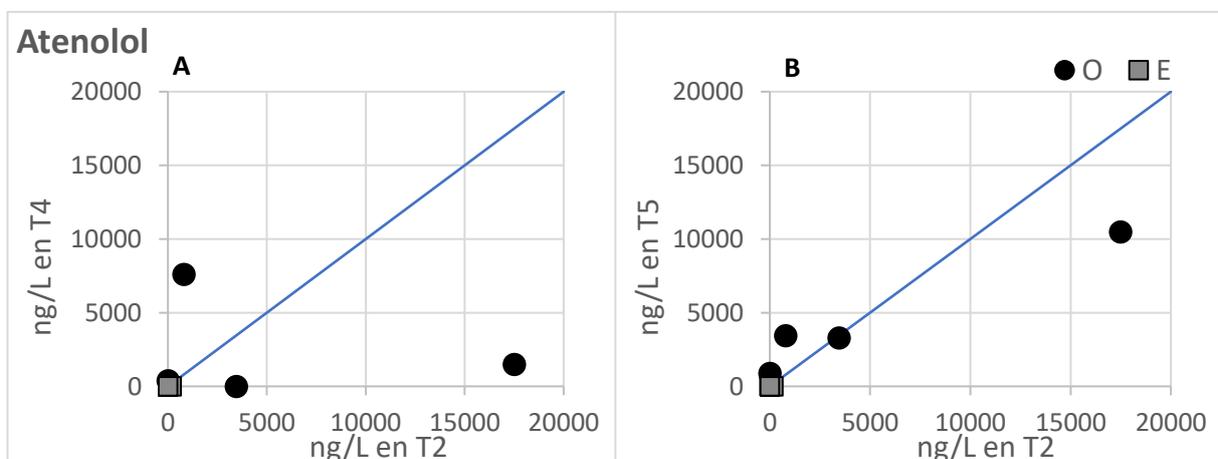


Figura 30. Comparación de las concentraciones de Atenolol (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

Las concentraciones de CBZ son inferiores en el sistema de barrera 1 respecto al sistema de referencia. Sin embargo, el sistema de barrera 2 tiene un comportamiento bastante similar a T2. Por tanto, la barrera 1 es ligeramente más efectiva en la mejora de la calidad del agua de recarga que la barrera 2 y que el sistema de referencia (Figura 31).

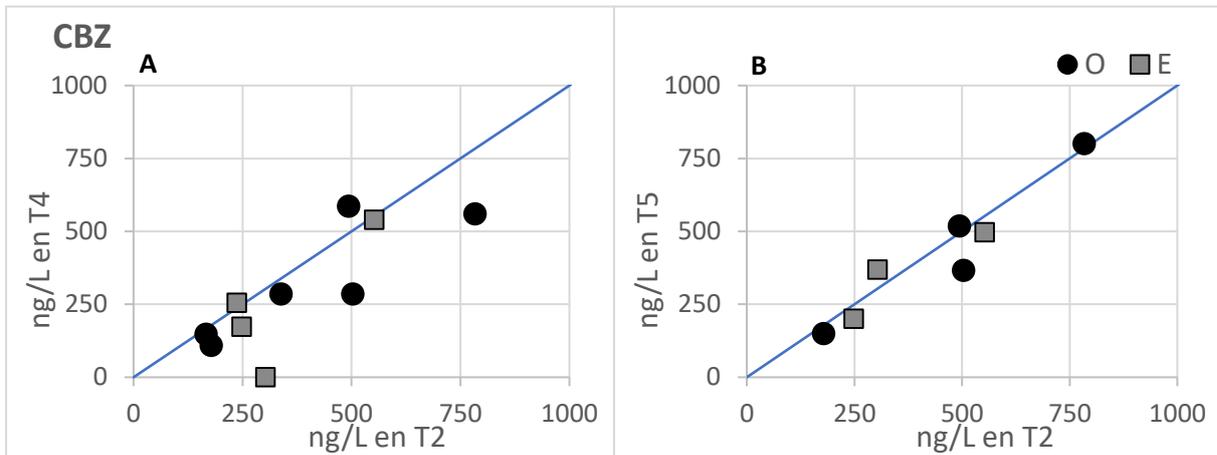


Figura 31. Comparación de las concentraciones de CBZ (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

Las concentraciones de N-desVFX son prácticamente iguales en la barrera 2 que en el sistema de referencia para los resultados en los puntos oblicuos (Figura 32). En cambio, si se observa un pequeño descenso en las concentraciones de la barrera 1 en comparación con T2. A lo largo del tanque la disminución es muy importante, obteniendo concentraciones del agua de salida inferiores al límite de detección en todos los sistemas. Aunque la barrera 1 acelera de forma discreta la degradación de N-desVFX, la mayor reducción en las concentraciones se produce durante los procesos de desnitrificación-nitrificación que suceden en los tanques, independientemente del tipo de barrera instalada.

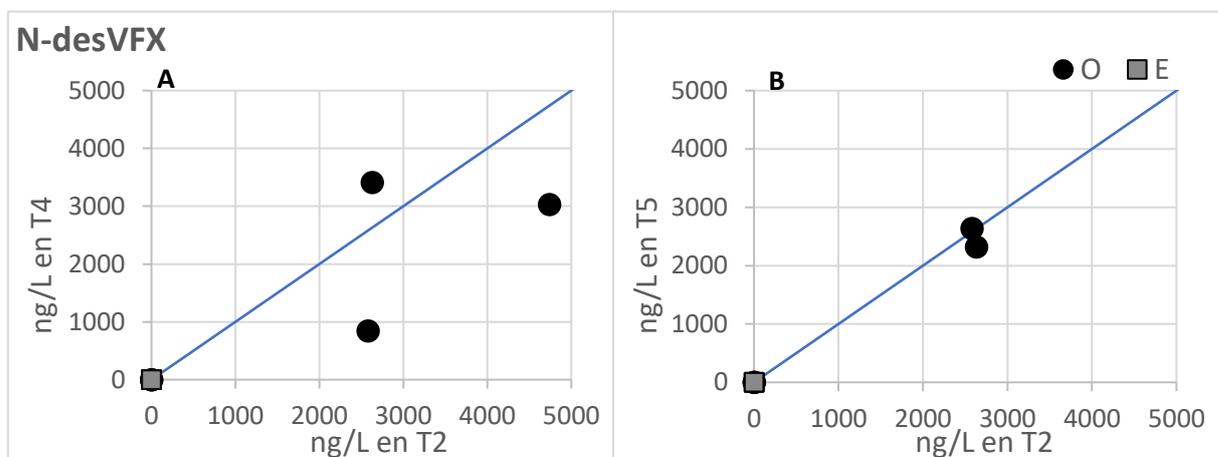


Figura 32. Comparación de las concentraciones de N-desVFX (ng/L) medidas en los piezómetros oblicuos (O) (círculos negros) y en los efluentes (E) (cuadrados grises) de los sistemas que operan con la barrera 1 (A) y la barrera 2 (B) frente a las concentraciones medidas en el sistema de referencia (T2).

5.4 Estudio preliminar de la transferencia de EOCs desde el agua de riego a los cultivos

La Figura 33 muestra las concentraciones totales de EOCs en las lechugas cultivadas en los diferentes sistemas de cada una de las parcelas agrícolas. Se observa que los cultivos regados mediante sistemas de aspersión tienen concentraciones más bajas respecto a los que aplican el sistema de goteo.

Los resultados reflejan que se produce una transferencia de contaminantes del agua a las lechugas. Sin embargo, el uso del agua regenerada mediante sistemas artificiales de recarga con barreras reactivas, en general, reduce las concentraciones transferidas respecto al uso del agua procedente directamente del tratamiento secundario de la EDAR.

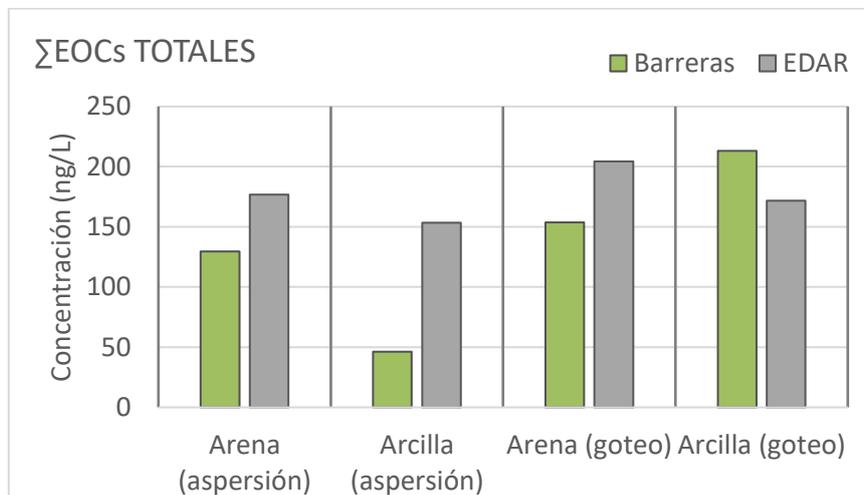


Figura 33. Concentración total de los EOCs analizados (ng/L) en los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas regadas con agua regenerada mediante AR (barras verdes) y con el efluente del tratamiento secundario de la EDAR (barras grises).

Los sistemas de barreras contribuyen en la reducción de la transferencia de UVFs a los cultivos, siempre y cuando, se utilice el riego por aspersión en terrenos arcillosos (Figura 34). En los fármacos los sistemas de barreras son, de manera consistente, los que producen concentraciones más bajas de contaminantes transferidos (Figura 35).

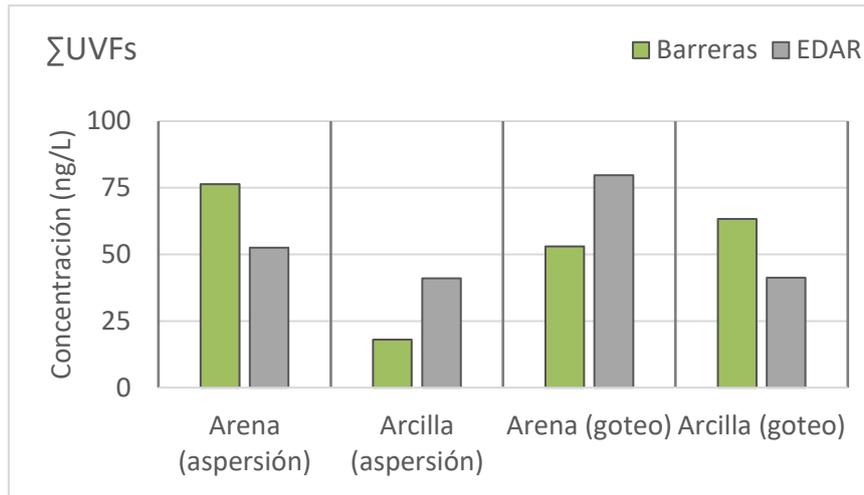


Figura 34. Concentración total de los UVFs, en ng/L, para los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas regadas con agua regenerada mediante AR (barras verdes) y con el efluente del tratamiento secundario de la EDAR (barras grises).

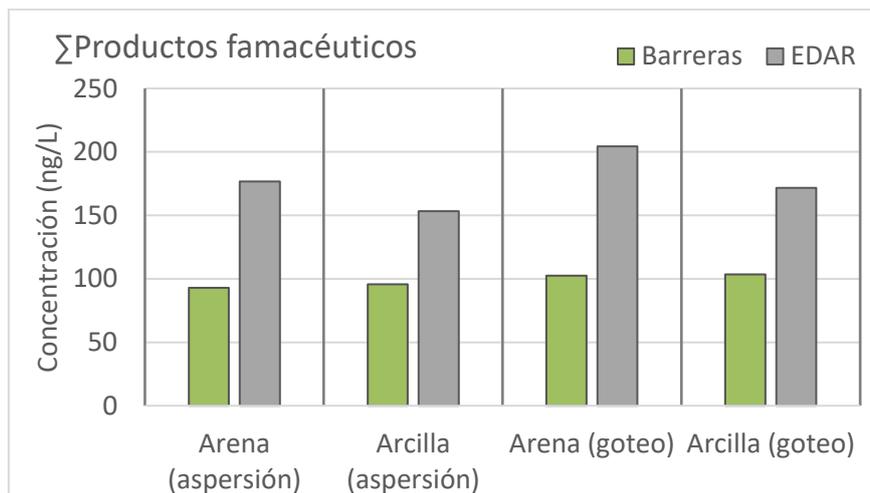


Figura 35. Concentración total de los fármacos analizados, en ng/L, en los cultivos obtenidos en cada una de las secciones de las parcelas agrícolas regadas con agua regenerada mediante AR (barras verdes) y con el efluente del tratamiento secundario de la EDAR (barras grises).

6. CONCLUSIONES

La calidad del agua que alimenta el sistema de recarga artificial es bastante variable a lo largo del año. La variabilidad observada es sintomática del gran impacto de los flujos turísticos en las poblaciones de esta zona costera.

Todos los grupos de EOCs estudiados han sido detectados en el agua de recarga. Los antidepressivos y los β -bloqueantes son el grupo que presenta concentraciones más elevadas en todas las etapas de recarga y los UVF (TPs), las sulfamidas y los antiepilépticos, los grupos con menor presencia.

De forma general, las concentraciones de los EOCs disminuyen durante la recarga artificial, produciéndose generalmente una disminución importante a lo largo de la zona no saturada, seguida de una disminución más atenuada a lo largo del tanque. El uso de barreras reactivas favorece la disminución en la zona no saturada de muchos de los EOCs estudiados. Esto demuestra que las barreras tienen un impacto positivo acelerando la eliminación y/o transformación de los EOCs. Los sistemas de recarga artificial son especialmente efectivos en la eliminación y/o transformación de las fluoroquinolonas, los antidepressivos y los β -bloqueantes estudiados, para los que se han obtenido tasas de eliminación superiores al 99%. Por el contrario, los antiepilépticos estudiados parecen ser más persistentes y exhiben tasas de eliminación entorno al 21% en la etapa 3 y al 64% en la etapa 2.

La mayoría de EOCs seleccionados presentan concentraciones más bajas en los sistemas de barreras que en el sistema de referencia. Sin embargo, los dos tipos de barreras estudiadas tienen grados de eliminación variables en función de los distintos EOCs analizados. En general, no hay diferencias destacables entre las dos barreras reactivas.

El estudio preliminar de la transferencia de EOCs a los cultivos demuestra que existe transferencia de EOCs del agua regenerada a las lechugas, tanto en los sistemas regados con el efluente secundario de la EDAR como en los regados con el agua regenerada del sistema de recarga artificial. Sin embargo, el uso de las barreras reactivas durante la recarga artificial favorece una menor transferencia de EOCs.

El sistema de parcelas agrícolas con mayor contenido en arcillas y utilizando riego por aspersión sería el mejor escenario para la utilización de aguas residuales regeneradas en agricultura, ya que minimiza la transferencia de EOCs a los cultivos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Anekwe, J., Abdallah, AE., & Harrad, M. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Arbeláez, P.A. (2016). Contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora. *Universitat Rovira i Virgili*.
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10). [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01106-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3)
- Celiz, M.D.; Tso, M.; Aga, D.S. (2009). Pharmaceutical metabolites in the environment: Analytical challenges and ecological risks. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 2473-2484. <https://doi.org/10.1897/09-173.1>
- Bazin, Ingrid & Mawart, Aurelie & Touraud, Eveline & Roig, Benoit. (2010). Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment: Data for Environmental Toxicity Assessment. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3509-7_14
- Bueno, M. J. M., Gomez, 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, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>
- Bonafeu, M., Costa, M., Ferrer, M., Estrada, M. & Roger, E. (2009). *La hidrosfera*. A Ciències de la Terra i del Medi Ambient 2, p.36. Barcelona: Castellnou.
- Cajigas, Á. (2012). La evolución de la depuración de las aguas residuales urbanas en España. *Ingeniería Civil*, 168, 9–20.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2008). Trace organic chemicals contamination in ground water recharge. *Chemosphere*, 72(3), 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.031>
- Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., ... Koschorreck, J. (2018). Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Farré, M. la, Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991–1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Fent, K., Kunz, P., Zenker, A., y Rapp, K. (2010). A tentative environmental assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Marine Environmental Research*, (69), 4-66. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2009.10.010>
- Franzellitti, S., Buratti, S., Valbonesi, P., & Fabbri, E. (2013). The mode of action (MOA) approach reveals interactive effects of environmental pharmaceuticals on *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 140–141, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.06.005>
- Gago-Ferrero, P., Mastroianni, N., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., (2013). Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1294, 106-116. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.037>

- García-Gil, A., Schneider, E.G., Mejías, M., Barcelo, D., Vázquez-Suné, E., Díaz-Cruz, S., (2018). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in the urban aquifer of Zaragoza (Spain) and its relationship with intensive shallow geothermal energy exploitation. *J. Hydrol.* 566, 629-642. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.09.066>.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gil, M., Soto, M., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. 7(2), 52–73.
- Gil, G. D., Martínez G, M., Uclés, S., L, A., & Fernández, A. R. (2018). Ultrasound-assisted extraction based on QuEChERS of pesticide residues in honeybees and determination by LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(21), 5195–5210. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1167-7>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, 6(September 2017), 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Hai, F. I., Yang, S., Asif, M. B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., ... Yamamoto, K. (2018). Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water (Switzerland)*, 10(2), 1–32. <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Hernández, M. E., Carrazana, G. D., González, G. R., García, L. R., Marrero, C. O., Águila, J. E., ... Hernández, L. (2017). Ecotoxicidad aguda en *Physa cubensis* P. y *Artemia salina* L. de 8 antibacterianos con riesgo ambiental. *Revista de Toxicología*, 34(1), 118–123.
- Laws, B. V., Dickenson, E. R. V., Johnson, T. A., Snyder, S. A., & Drewes, J. E. (2011). Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge. *Science of the Total Environment*, 409(6), 1087–1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.021>.
- Luffiego, M., Herrero, F., Alonso, F., Milicua, M., Moreno, M., Peral, C. & Pérez, M. (2005). La hidrosfera. Problemática y gestión sostenible. A Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, p.131. Consejería de Educación Gobierno de Cantabria.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., ... Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon. *Science of the Total Environment*, 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Mayor Susan (2018); Antibiotic resistant bacteria cause nearly one in five infections in wealthy countries, report warns doi: <https://doi.org/10.1136/bmj.k4762>
- Melián-Navarro, A., & Fernández-Zamudio, M. Á. (2017). Reutilización de agua para la agricultura y el medioambiente. *Agua y Territorio*, (8), 80. <https://doi.org/10.17561/at.v0i8.3298>
- Mekonnen, M. M. y Hoekstra, A. Y. (2016). Four billion people facing severe water scarcity. *Science Advances*, Vol. 2, No 2. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500323>
- Molins-Delgado, D., Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2016). Single and joint ecotoxicity data estimation of organic UV filters and nanomaterials toward selected aquatic organisms. Urban groundwater risk assessment. *Environmental Research*, 145, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.11.026>
- Molins-Delgado, D., Silvia Díaz-Cruz, M., & Barceló, D. (2015). Removal of polar UV stabilizers in biological wastewater treatments and ecotoxicological implications. *Chemosphere*, 119, S51–S57. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.084>
- Moreno-Ortiz, V. C., Martínez-Núñez, J. M., Kravzov-Jinich, J., Pérez-Hernández, L. A., Moreno-Bonett, C., & Altagracia-Martínez, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 44(4), 17–29.
- Peñuela, G. y Morató, J. (2010). *Manual de tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas*. Red ALFA TECSPAR. 117 p. ISBN: 978-958-44-5307-
- Pestotnik, K., Kosej, T., Heath, E., (2014). Transformation Products of Personal Care Products: UV Filters Case Studies. John Wiley and Sons Ltd. Chapter 15. <https://doi.org/10.1002/9781118339558.ch15>

- Picot Groz, M., Martínez Bueno, M. J., Rosain, D., Fenet, H., Casellas, C., Pereira, C., Gomez, E. (2014). Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/MS. *Science of the Total Environment*, 493, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.062>
- Petrovic, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
- Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., & Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Sanz, M. (2017). Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. Productos farmaceuticos, de cuidado personal y drogas de abuso. Colegio Oficial de Farmacéuticos de Zaragoza. Z 1331-2017
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central journal*, 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- SDG. (2018). *Sustainable Development Goal 6 Synthesis Report on Water and Sanitation 2018*. Un. <https://doi.org/10.1126/science.278.5339.827>
- Serra-Roig, M. P., Jurado, A., Díaz-Cruz, M. S., Vázquez-Suñé, E., Pujades, E., & Barceló, D. (2016). Occurrence, fate and risk assessment of personal care products in river–groundwater interface. *Science of the Total Environment*, 568, 829–837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.006>
- USEPA (2014). EPA 505-F-14-006. Technical fact sheet polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs). Office of Solid Waste and Emergency Response. Hoja Técnica. Washington, DC, EUA, pp. 1-7
- USGS. (2014). United States geological survey. Emerging contaminants in the environment
- Valhondo, C., Carrera, J., Ayora, C., Tubau, I., Martínez-Landa, L., Nödler, K., & Licha, T. (2015). Characterizing redox conditions and monitoring attenuation of selected pharmaceuticals during artificial recharge through a reactive layer. *Science of the Total Environment*, 512–513(C), 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.030>
- Valhondo, C., Martínez-Landa, L., Hidalgo, J., Tubau, I., De Pourcq, K., Grau-Martínez, A., & Ayora, C. (2016). Tracer test modeling for characterizing heterogeneity and local-scale residence time distribution in an artificial recharge site. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(10), 4209–4221. <https://doi.org/10.5194/hess-20-4209-2016>
- Valhondo, C. (2016). A reactive barrier to enhance the removal of emerging organic compounds during artificial recharge of aquifers through infiltration basins, 149. Retrieved from <https://www.tdx.cat/handle/10803/405794>
- Valhondo, C., Martínez-Landa, L., Carrera, J., Díaz-Cruz, S. M., Amalfitano, S., & Levantesi, C. (2019). Six Artificial Recharge Pilot Replicates to gain Insight into Water Quality Enhancement Processes. *Chemosphere*, 240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124826>
- World Health Organization. (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44630>
- Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO). 2019. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás. París, UNESCO
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

Yuan, J., Van Dyke, M. I., & Huck, P. M. (2017). Identification of critical contaminants in wastewater effluent for managed aquifer recharge. *Chemosphere*, 172, 294–301.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.120>

Pàgines web

Consorci de la Costa Brava (CCB). Diputació de Girona. URL: <http://www.ccbgi.org>

Empresa Mixta d'Aigües de la Costa Brava S.A. (EMACBSA). URL: <http://www.aiguescb.com>

Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC). Generalitat de Catalunya. Departament de Territori i Sostenibilitat. URL: <http://www.icgc.cat/>

Institut d'Estadística de Catalunya (IDESCAT). Generalitat de Catalunya. Departament de la Vicepresidència i d'Economia i Hisenda. URL: <https://www.idescat.cat/>

Servei Meteorològic de Catalunya (SMC). Generalitat de Catalunya. Departament de Territori i Sostenibilitat. URL: www.meteo.cat.

8. ANEXOS

ANEXO I. Calendario de recogida de muestras de los diferentes parámetros durante las cuatro etapas de recarga.

ETAPA 1	Compuestos mayoritarios							DOC							Emergentes						Campo							
	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O
25/01/2018	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

ETAPA 2	Compuestos mayoritarios							DOC							Emergentes						Campo							
	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O	INF	T2-E	T2-O	T4-E	T4-O	T5-E	T5-O
20/02/2018	X		X		X		X	X		X		X		X								X		X		X		X
06/03/2018	X						X							X								X						
07/03/2018	X	X		X		X		X	X		X		X		X	X		X		X		X	X		X		X	
23/03/2018	X														X													
25/03/2018	X														X							X						
26/03/2018	X														X							X						
27/03/2018	X		X	X	X	X									X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
28/03/2018	X														X							X						
29/03/2018	X														X							X						
30/03/2018	X														X							X						
31/03/2018	X														X							X						
01/04/2018	X														X							X						
02/04/2018	X														X							X						
03/04/2018	X														X							X						
04/04/2018	X														X							X						

