

Los contaminantes emergentes en las aguas subterráneas: el caso del NE de Gran Canaria

Esmeralda Estevez¹, María del Pino Palacios-Díaz², Antonio Molina-Díaz³, José Robles-Molina³ y María del Carmen Cabrera¹

¹ Dpto. de Física. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Campus de Tafira. 35017 Las Palmas de Gran Canaria. España.

² Dpto. de Patología animal, Producción animal, y Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Facultad de Veterinaria. 35416 Arucas. España.

³ Dpto. de Química Física y Analítica. Universidad de Jaén. Paraje de las Lagunillas. 23071 Jaén. España.

Mail de contacto: mcabrera@dfis.ulpgc.es

RESUMEN

En Gran Canaria se ha planteado el monitoreo de agua de riego y aguas subterráneas en el acuífero subyacente a un campo de golf regado con agua regenerada desde 1976. Con muestreos trimestrales entre 2009 y 2011, se han analizado 10 metales pesados en todo el periodo, 183 contaminantes emergentes y sustancias prioritarias (2008/105/CE) en el primer año y 350 en el segundo. Este trabajo discute las posibles fuentes de contaminación, relaciona la presencia de los contaminantes con la calidad del agua subterránea y analiza los resultados de 60 compuestos. De las sustancias analizadas en todo el periodo, el 67% se detectaron al menos una vez en alguna muestra. Los compuestos más frecuentes son cafeína y nicotina (analizados el primer año), hexaclorobenceno, clorpirifós etil, fenantreno, fluoreno y pireno. En general, la concentración fue inferior a 50 ngL⁻¹ aunque algunos fármacos y productos fitosanitarios alcanzaron incluso valores superiores a 0.1 µgL⁻¹.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, hidrogeoquímica, aguas regeneradas, Gran Canaria.

ABSTRACT

In Gran Canaria island, reclaimed water and groundwater have been monitored in an aquifer below a golf course irrigated with reclaimed water since 1976. The quarterly monitoring was carried out from 2009 to 2011 and 10 heavy metals, 183 emerging contaminants and priority substances (2008/105/CE) were determined the first year and 350 the second year. This paper discusses the potential sources of contamination, relates the presence of compounds with the quality of groundwater and analyzes the results of 60 compounds. Of the substances tested throughout the whole period, 67% were detected at least once in any sample. The most common compounds are caffeine and nicotine (analyzed the first year), hexachlorobenzene, chlorpyrifos ethyl, phenanthrene, fluorene and pyrene. Generally, concentrations were lower than 50 ngL⁻¹ although some pharmaceuticals and pesticides occasionally reached values higher than 0.1 µgL⁻¹.

Keywords: Contaminants of emerging concern, hydrogeochemistry, reclaimed water, Gran Canaria.

Introducción

Los contaminantes emergentes pueden definirse como aquellos compuestos químicos cuya presencia en el agua se ha detectado recientemente debido a la mejora en las técnicas de detección analíticas y cuyos efectos sobre la salud y el medio ambiente causan una preocupación creciente. En este campo se incluyen productos farmacéuticos, de higiene personal, plaguicidas y desinfectantes entre otros (Casas et al., 2011).

Estos compuestos pueden encontrarse en aguas subterráneas, procedentes de efluentes de aguas residuales o aguas reutilizadas, fosas

sépticas, actividades ganaderas y agrícolas o efluentes de hospitales (Lapworth et al., 2012). Los procesos que controlan el movimiento de los contaminantes emergentes en su migración a través del suelo y la zona no saturada son los de adsorción a la materia orgánica y los minerales de la arcilla, intercambio iónico y degradación microbiana o transformaciones. Una vez en el acuífero, lo que determina su concentración es la dilución, el tiempo de tránsito y los procesos de transporte en el medio poroso, como la adsorción al material del acuífero o los procesos de degradación (Teijon et al., 2010).

La reutilización de aguas regeneradas ofrece un suministro garantizado y contribuye a mitigar la escasez de recursos naturales especialmente en zonas semiáridas, donde suelen reutilizarse para el riego (Kinney et al., 2006). En Gran Canaria (Islas Canarias, España), se ha llevado a cabo la reutilización desde hace más de treinta años y actualmente constituye aproximadamente un 8% de los recursos de agua de la isla (CIAGC, com. per.)

La calidad del agua regenerada ha mejorado en los últimos tiempos debido a la instalación de nuevas infraestructuras y tratamientos. Así, en la EDAR de Las Palmas de Gran Canaria se instaló en 2002 una planta de ósmosis inversa para disminuir la salinidad del efluente.

El presente trabajo muestra los resultados de un estudio llevado a cabo en la zona NE de Gran Canaria, donde se sitúa el campo de golf de Bandama, que ha sido regado con aguas

depuradas-regeneradas desde hace más de 30 años. Este estudio ha incluido la determinación de contaminantes emergentes en agua de riego y agua subterránea entre 2009 y 2011 y tiene como objetivo la identificación de los procesos que condicionan la existencia de dichos contaminantes en el acuífero.

Materiales y métodos

La zona de estudio

El campo de golf de Bandama, con una dimensión de 32 has, está situado al NE de Gran Canaria, en la parte central de la Cuenca de Las Góteras, entre los 400m y 500m de altura (Figura 1). La precipitación media en la zona es de 300 mm, las temperaturas presentan una media de 19°C y la humedad oscila entre el 78% y 85%.

Este campo ha sido regado desde 1976 con agua depurada de la EDAR de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria.

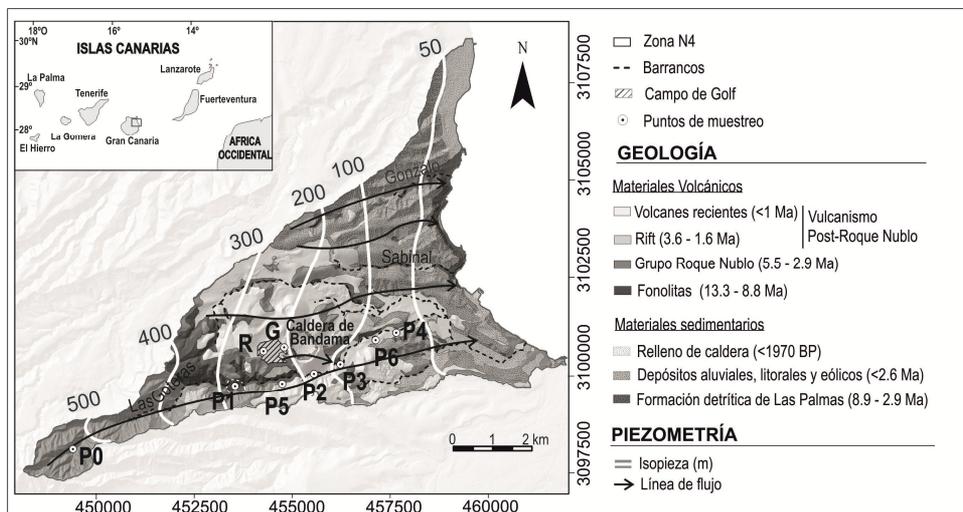


Figura 1. Situación y geología de la zona de estudio (modificada de Balcells et al., 1990), situación de los barrancos principales, la Caldera de Bandama, el campo de golf y los puntos de muestreo (R= agua regenerada, P0-P6= pozos y G= galería El Culatón). Se presenta la piezometría de enero de 2009 (modificada de Cabrera et. al., 2009)

Los materiales que afloran en la zona son lavas y piroclastos basálticos holocenos (2000 años de antigüedad), emitidos en las erupciones que cubrieron de cenizas más de 50 km² y dieron lugar al Pico y la Caldera de Bandama, de 900 m de diámetro y 250 m de profundidad (Hansen y Moreno, 2008). Estos materiales se situaron sobre materiales basálticos fracturados y brechas deslizadas (Grupo Roque Nublo) de

edad Pliocena que cubren materiales fonolíticos del Mioceno (Figura 1).

El funcionamiento hidrogeológico de Gran Canaria se caracteriza por la existencia de un acuífero único con superficie piezométrica en forma de domo que alcanza máximos en el centro de la isla. Este conjunto puede ser complejo dependiendo de la geología de cada zona, por lo que puede haber salidas

intermedias a los barrancos en forma de manantiales (Custodio y Cabrera, 2002).

La Figura 1 muestra la piezometría de la zona según datos inventariados en 2009 (Cabrera et al., 2009). El flujo de agua se produce desde la cumbre hacia la costa siguiendo un camino preferencial por el Barranco de Las Goteras, habiéndose identificado un flujo desde el campo de golf hacia dicho barranco. El nivel piezométrico se sitúa a unos 250 m por debajo del campo de golf y a unos 100 m del fondo de la Caldera.

Los pozos de explotación situados en el Barranco de Las Goteras (P0-P6 en Figura 1 y

Tabla 1) tienen un diámetro entre 2.5-3m, profundidades entre 15 y 300m y caudales medios diarios extraídos generalmente inferiores a 1 Ls⁻¹. El agua es utilizada para riego y procede de diferentes formaciones según la profundidad del pozo (Tabla 1).

La galería El Culatón (G en Figura 1 y Tabla 1) tiene una longitud aproximada de 40 m y se encuentra a unos 60 m por debajo del campo de golf. Drena un acuífero colgado delimitado en la base por arcillas de brechas deslizadas del Roque Nublo, con un caudal constante de unos 0.05 Ls⁻¹ e integra el agua de los retornos de riego del campo de golf de Bandama.

Tabla 1. Descripción de los pozos de muestreo (1: Profundidad (m), 2: Cota de fondo (m), 3: Formación explotada, 4: Familia hidroquímica).

	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	G
1	208	133	32	158	34	70	96	40**
2	504	168	183	27	76	205	57	430
3	Roque Nublo	Fonolitas	Basaltos recientes	Basaltos Recientes-Fonolitas	Fonolitas	Fonolitas	Basaltos Recientes-Fonolitas	Roque Nublo deslizada
4	HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-Na	HCO ₃ -Na	Cl-Na	Cl-SO ₄ -Na	Cl-Na	Cl-Na

La Figura 2 muestra la composición química de las aguas subterráneas en septiembre de 2011. La salinidad del agua subterránea aumenta de cumbre a costa y el agua pasa de ser bicarbonatada sódica (a veces con aportes de CO₂ de origen endógeno) a bicarbonatada clorurada sódica en la parte central y clorurada sódica en la costa (Cabrera et al., 2009, Estévez et al., 2013). El pozo situado a mayor cota (P0) representa un agua bicarbonatada sódica poco mineralizada, similar al agua de recarga en esta zona. P4 y P6 representan un agua típica de zonas de descarga al mar, que ha sufrido una progresiva salinización a lo largo del flujo, influencia de la recarga salina en la costa y los retornos de riego. P3 extrae agua bicarbonatada sódica a mayor profundidad, con altos contenidos en Na y enriquecida en CO₂ de origen volcánico. El agua de la galería (G) presenta un déficit en Ca, Mg y HCO₃, un alto contenido en NO₃ y los mayores valores detectados de P. G concentra el agua de riego, pero tiene otros aportes alternativos.

La zona está declarada como vulnerable a la contaminación de nitratos por el Gobierno de Canarias (RD Gobierno de Canarias 49/2000, de 10 de abril), que alcanzan 180 mgL⁻¹ en P4.

La red de control

La red de control estuvo operativa desde julio de 2009 hasta septiembre de 2011,

llevándose a cabo visitas trimestrales con toma de datos hidrogeológicos y muestras para análisis químico estándar, de contaminantes emergentes y de metales pesados (Figura 1).

Las muestras para los análisis de compuestos orgánicos se tomaron en botellas de vidrio ámbar (1L) con tapones de teflón y las muestras para analizar metales pesados se tomaron en botellas LDPE (250 mL). Todas las botellas se conservaron inmediatamente en frío y fueron enviadas por transporte urgente. Las muestras de agua de riego se tomaron directamente en una toma de agua situada en el campo de golf, la galería se muestreó en el depósito que recoge el agua situado a unos 100 m de la boca y los pozos se muestrearon después de un tiempo prudencial de bombeo.

Métodos de análisis

Los análisis de compuestos orgánicos y metales pesados se llevaron a cabo en el Laboratorio de Química Analítica de la Universidad de Jaén. La Tabla 2 indica los compuestos que se analizaron, distinguiendo entre los que no se detectaron de aquellos que se detectaron al menos en una ocasión.

Por un lado, durante todo el periodo (julio 2009 - septiembre 2011) se analizaron 60 contaminantes, en su mayoría productos fitosanitarios (PF) y también hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), mediante

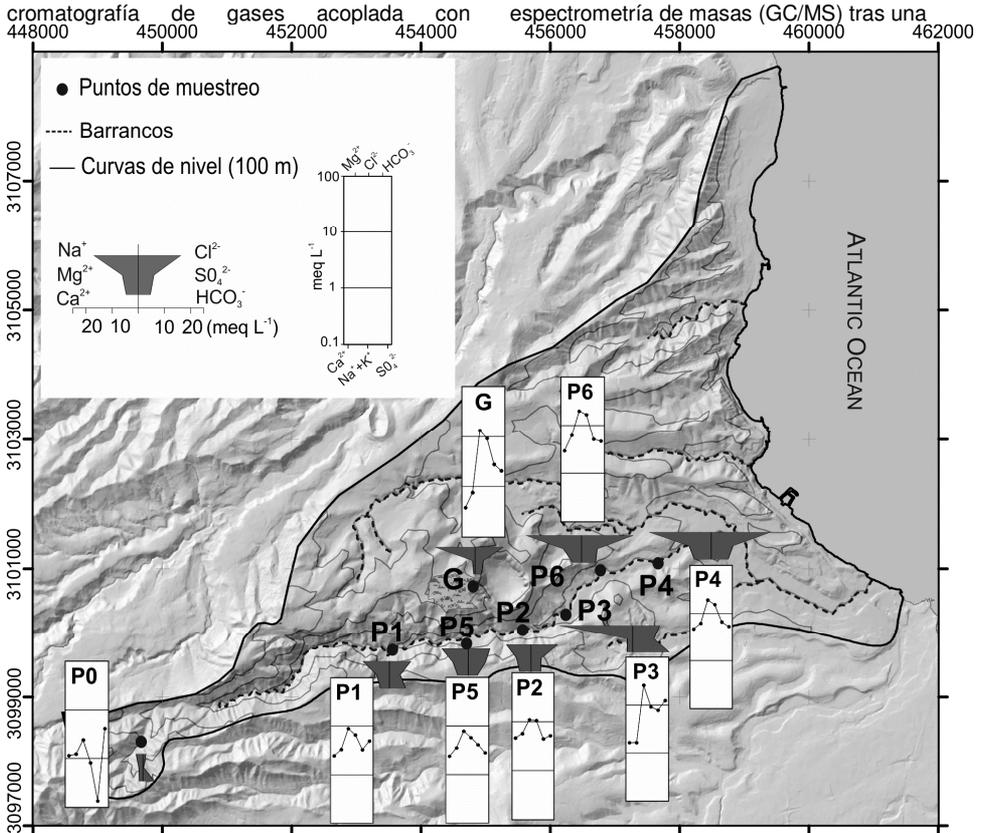


Figura 2. Representación espacial de los diagramas de Stiff modificados y los diagramas de Schoeller-Berkaloff para los puntos de muestreo según los análisis de septiembre de 2011 (modificado de Estévez et al., 2013).

extracción líquido-líquido (LLE) con n-hexano (Robles-Molina et al., 2010). Esta metodología se validó satisfactoriamente y obtuvo valores de recuperación y RDS (%) satisfactorios para la mayoría de los compuestos (Estévez et al., 2012). Por otro lado, a partir de mayo de 2010, se duplicó el número de compuestos analizados, en su mayoría fármacos y drogas de abuso (F), mediante cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas LC/MS. Sin embargo, la comparación de los resultados del primer año (130 compuestos) con los del segundo (300 compuestos) se vio dificultada por un aumento significativo en el periodo de conservación de las muestras y por modificaciones en el equipo usado. Las concentraciones medidas en los anteriores muestreos eran inferiores a los nuevos límites de detección, por lo que las sustancias pasaron

a ser indetectables en el segundo año y los datos incomparables para todo el periodo 2009-2011.

Los metales pesados (MP) analizados durante los dos años (julio 2009 - septiembre 2011) se determinaron por espectrometría de masas con plasma acoplado (ICP-MS) después del filtrado al vacío de las muestras.

Resultados

De las 60 sustancias orgánicas analizadas en todo el periodo, el 67% se detectó al menos una vez en alguna muestra. En cuanto a los MP, 6 de los 10 analizados superaron el límite de detección del equipo (Tabla 2).

En el primer año de muestreo, los compuestos detectados en el 100% de los casos fueron los fármacos cafeína y nicotina, el insecticida clorpirifós etil, y los HAP fenantreno, fluoreno y pireno. En todas las muestras de tres

muestreos llevados a cabo el primer año, se detectaron los fungicidas hexaclorobenceno y terbutilazina. En dos muestreos se detectaron simultáneamente cloruro de benzalconio (antiséptico), teofilina (broncodilatador), teobromina (metabolito de la cafeína) diurón y oxifluorén (herbicidas) y los HAP: acenafileno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno y criseno. En general, la concentración fue inferior a 50 ngL^{-1} aunque algunos F y PF alcanzaron incluso valores superiores a $0.1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, umbral establecido para pesticidas en aguas subterráneas por la Directiva 2008/118/CE.

La Figura 3 muestra los diagramas de caja y bigote obtenidos para los 21 compuestos detectados con mayor frecuencia (>15%) en el total de las muestras analizadas (julio 2009 - septiembre 2011).

Al ampliar el periodo de muestreo y el número de pozos, los compuestos más frecuentemente detectados fueron los mismos que en el primer año. Sin embargo, sólo los HAP fenantreno, fluoreno y pireno se detectaron el 100% de las veces. Se trata de contaminantes incluidos en la lista de los 30 compuestos más detectados en aguas subterráneas de Inglaterra (Stuart et al., 2012).

Los PF con frecuencia mayor al 50 % fueron: hexalorobenceno (fungicida), clorpirifós etil (insecticida, acaricida y nematocida), terbutilazina, diurón y oxifluorén (herbicidas).

Resultados similares de estos compuestos frecuentes, se han publicado para el acuífero del delta del Río Llobregat (Cabeza et al., 2012).

Entre los 10 HAP más frecuentes se observó frecuencias similares en agua de riego (R) y aguas subterráneas (AS). Sin embargo, algunos PF (clorfenvinfos, terbutrina y diazinón) se detectaron casi siempre en R (>90%) pero su frecuencia en AS no fue elevada (27, 22 y 2, respectivamente). Terbutrina (herbicida) y diazinón (insecticida) poseen una alta capacidad de adsorción en suelos agrícolas, lo que explica su baja presencia en AS (Mesiter, 1994; Eisler, 1986).

En general, la mediana de las concentraciones de cada compuesto orgánico es inferior a 10 ngL^{-1} . Se observa una relación directa entre la frecuencia y la concentración de HAP, siendo los más ubicuos (fluoreno, fenantreno y pireno) los que alcanzan mayores concentraciones (rangos menores que 7 ngL^{-1} , 12 ngL^{-1} y 25 ngL^{-1} , respectivamente).

Varios F (en el primer año de muestreos) y PF (en todo el periodo de dos años) superaron el umbral establecido por la Directiva 2008/118/EC para pesticidas en agua

subterránea (Tabla 2). En la mayoría de los PF (terbutilazina, diurón, terbutrina, atrazina y propazina) se trató de valores extremos, mientras que para clorpirifós y procimidona fueron atípicos y máximo en diazinón (Figura 3).

En la Tabla 2 se distinguen en cursiva las 26 sustancias prioritarias (Dir 2008/105/EC) analizadas, de las cuales 21 fueron detectadas. Entre estas sustancias, clorpirifós etil superó en AS la concentración máxima admisible de $0.1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, que además coincide con el umbral establecido en la Dir 2008/118/CE para pesticidas en aguas subterráneas.

Según la EPA (2009), el uso continuado de este plaguicida representa un riesgo para los trabajadores agrícolas y sus familias. De hecho, está incluido en la lista de plaguicidas a monitorear por sus efectos potenciales en el sistema endocrino (EPA, 2010). La presencia generalizada de este insecticida, acaricida y nematocida se relaciona con su amplio espectro y su uso en las prácticas agrícolas, campos de golf, ganadería y medios urbanos. A pesar de que su persistencia en el suelo puede depender de la formulación, tasa de aplicación, tipo de suelo, clima y otras condiciones (Roberts et al., 1999), el clorpirifós suele ser estable en suelos, con vidas medias que varían entre 7 y 120 días (Christensen et al., 2009). Todo esto hace intuir que la alta frecuencia y concentración de este compuesto adsorbible detectado en el acuífero Las Góteras es coherente con el transporte de flujo preferencial descrito en acuíferos volcánicos (Custodio, 2004).

En cuanto a los metales pesados, los más frecuentemente detectados fueron Zn, Cu y Ni (Figura 3). Los dos primeros se detectaron siempre en R y en más del 75% de las muestras de AS. La mediana de la concentración en R ($400 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, y $8 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente) fue mayor que en el acuífero ($300 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, $4 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ y $7 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente). Cd y Pb se detectaron en más del 15% de las muestras, a concentraciones inferiores a $1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. Entre los MP considerados como sustancias prioritarias, Ni y Pb no exceden en ningún momento los límites permitidos ($20 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ y $7.2 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$) y Hg no fue detectado en ningún caso.

En cuanto a los metales pesados, los más frecuentemente detectados fueron Zn, Cu y Ni (Figura 3). Los dos primeros se detectaron siempre en R y en más del 75% de las muestras de AS. La mediana de la concentración en R ($400 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, y $8 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente) fue mayor que en el acuífero ($300 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, $4 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ y $7 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente). Cd y Pb se detectaron en más del 15% de las muestras, a concentraciones inferiores a $1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$.

Tabla 2. Compuestos detectados y no detectados por los métodos analíticos GC-MS y ICP-MS empleados en el periodo total (julio 2009- septiembre 2011) y por el método LC-MS utilizado en el primer año de muestreos (julio 2009 – mayo 2010). Agrupados por PF: productos fitosanitarios, F: fármacos y drogas de abuso, HAP: hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, MP: metales pesados, COV: Contaminantes Orgánicos Volátiles y RLI: retardantes de llama.

Método GC-MS (julio 2009 – septiembre 2011)	
Compuestos no detectados	Compuestos detectados
<p>PF: <u>alacloro</u>, ametrina, aldrina, atrazina desetil, deltametrina, dieldrina, endosulfán sulfato, etión, endrín, heptacloro, isodrina, iprodiona, paratión, paratión metil, trifluralina, <u>α-HCH</u>, <u>β-endosulfán</u>, <u>β-HCH</u>, <u>δ-HCH</u>.</p>	<p>PF: 4,4'-DDE, <u>4,4'-DDT</u>, <u>atrazina*</u>, <u>clorfenvinfos</u>, clorotolurón, <u>clorpirifós etil*</u>, diazinón**<u>,</u> <u>diurón*</u>, <u>hexaclorobutadieno</u>, <u>hexaclorobenceno</u>, <u>isoproturón</u>, metoxicloro, oxifluorfen, paratión etil, <u>pentaclorobenceno</u>, procimidona*, propazina*, <u>simazina</u>, terbutilazina*, terbutrina*, <u>alfa-endosulfán</u>, alfa-cipermetrina, <u>gamma-HCH</u>.</p> <p>F: acetaminofén, antipirina.</p> <p>HAP: acenafileno, <u>antraceno</u>, <u>benzo(a)antraceno</u>, <u>benzo(a)pireno</u>, <u>benzo(b)fluoranteno</u>, <u>benzo(g,h,i)perileno</u>, <u>benzo(k)fluoranteno</u>, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoreno, <u>indeno(1,2,3-cd)pireno</u>, pireno.</p>
Método ICP-MS (Julio 2009 – septiembre 2011)	
Compuestos no detectados	Compuestos detectados
MP: <u>Hg</u> , Sn, Pt and Pd	MP: <u>Cd</u> , Cu , <u>Ni</u> , <u>Pb</u> , Zn and Tl.
Método LC-MS (julio 2009- mayo 2010)	
Compuestos no detectados	Compuestos detectados
<p>F: 11-nor-9-carboxi-THC, 3-metilxantina, 4-AA, acetilmorfina, anfetamina, atropina, bendorfumetiazida, benzotiazol, cannabidiol, carbadox, cefotaxima, clorotetraciclina, clombuterol, cloxacilina, cocaína, demeclociclina, dicloxacilina, digoxigenina, digoxina, doxiciclina, enalapril, enoxacina, enrofloxacina, etilamfetamina, etilmorfina, famotidina, fenofibrato, flumequina, heroína, hidroflumetiazida, indometacina, josamicina, ketamina, verde leucomalaquita, lomefloxacina, verde malaquita, MDA, MDEA, MDMA, ácido meclofenámico, metanfetamina, metformina, metronidazol, mevastatina, minociclina, naproxeno, norfloxacina, ácido oxolínico, oxitetraciclina, fenacetina, fenilbutazona, pindolol, ácido pipemídico, pravastatina, ranitidina, roxitromicina, salbutamol, sarafloxacina, espiramicina I, sulfaclopiridazina, sulfadiazina, sulfamerazina, sulfanilamida, sulfatiazol, tetraciclina, timolol, tilosina, warfarina, δ-9-THC.</p> <p>PF: etoiquina, tiabendazol, tributiltina clorada, N-nitrosodietilamina, N-nitrosodimetilamina, N-nitrosodi-n-dibutilamina, N-nitrosometiltilamina, N-nitrosomorfolina, N-nitroso-n-difenilamina, N-nitrosopiperidina, N-nitrosopirrolidina.</p>	<p>F: ácido flufenámico^x, ácido mefenámico, antipirina, atenolol, bezafibrato, benzoilecgonina, cafeína, carbamazepina, cimetidina, cis-diltiazem, claritromicina, cloruro de benzalconio^x, codeína, danofloxacín, difenidramina, EDDP, efedrina, eritromicina^x, estrona, etilamfetamina, fenilefrina, gemfibrozilo, ibuprofeno, ketoprofeno, lincomicina, MDMA, metadona, metformina, mebendazol, miconazol, morfina, nicotina^x, nifuroxazida^x, oxacilina, propranolol, propifenazona, ranitidina, sulfadimetoxina, sulfametizol, sulfametoxazol, sulfapiridina, teobromina^x, teofilina^x, trimetoprima, ofloxacina, verde malaquita.</p> <p>COV y RLI: TBP, TEP.</p>

Subrayado: sustancias prioritarias (2008/105/EC):* Compuestos detectados al menos una vez en agua subterránea (AS: G, P0-P4) a más de 0.1 µg L⁻¹, ** detectados al menos una vez en agua de riego (R) a más de 0.1 µg L⁻¹.

Entre los MP considerados como sustancias prioritarias, Ni y Pb no exceden en ningún momento los límites permitidos (20 µg L⁻¹ y 7,2 µg L⁻¹) y Hg no fue detectado en ningún caso.

Estevez et al (2013) concluyó que no existen variaciones estacionales o alguna tendencia clara en la evolución temporal de la concentración de las sustancias analizadas en el agua subterránea

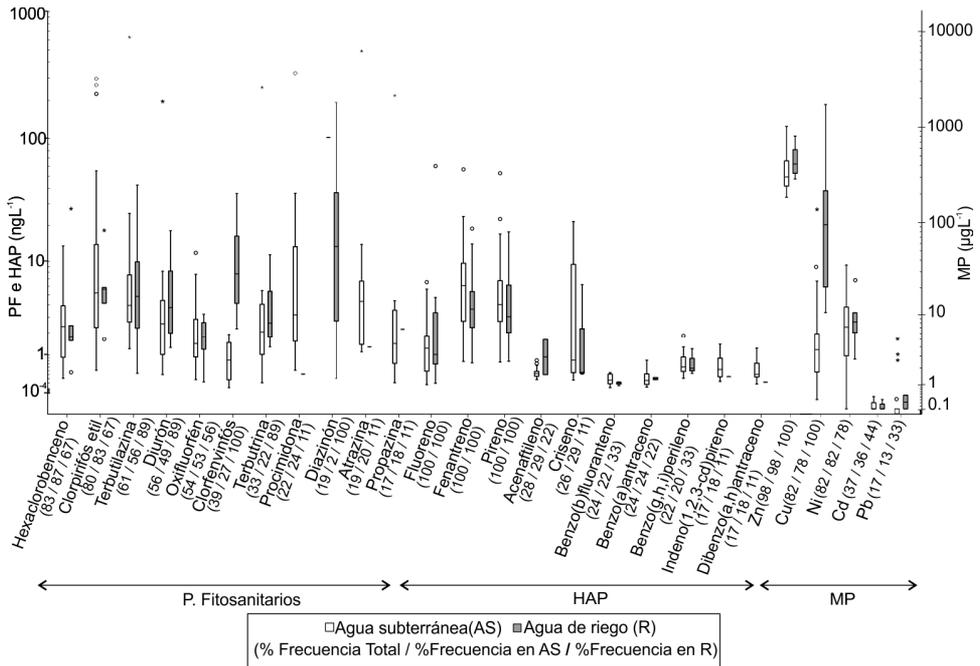


Figura 3. Diagramas de cajas y bigotes de los compuestos detectados con frecuencia total mayor al 15%, diferenciado aguas de riego y subterráneas de la zona de estudio. La escala izquierda corresponde a la concentración de productos fitosanitarios (PF) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y la escala derecha corresponde a la concentración de metales pesados (MP).

Conclusiones

Se ha demostrado la presencia generalizada de contaminantes emergentes en el acuífero del NE de Gran Canaria, incluso a concentraciones superiores a las permitidas en el caso varios PF, que llegan al acuífero de forma puntual.

Además del riego con aguas regeneradas, las posibles fuentes de contaminación en la zona son las fosas sépticas situadas a lo largo del barranco, las roturas en la red de saneamiento y los retornos de riego.

Los valores más altos obtenidos en el agua subterránea, no sólo del clorpirifós, sino de otros PF (diazinón, diurón, terbutrina y terbutilazina), coincidieron con una mayor conductividad eléctrica del agua o contenido de nitratos. Por lo tanto, la presencia de altas concentraciones parece corresponder a eventos de contaminación ocasionales, como el uso en jardinería o agricultura, o la rotura de alguna tubería; y no al riego generalizado con aguas depuradas o a la existencia de un nivel de contaminación difusa peligroso.

El agua regenerada, con 17 sustancias prioritarias (11 PF y 6 HAP) presentes alguna vez por debajo de los límites establecidos, tiene una buena calidad y puede ser utilizada sin que implique un riesgo ambiental. Por ello, la existencia de PF en las aguas subterráneas y especialmente en el pozo más cercano a la costa parece corresponder a la utilización de los mismos en los regadíos de la zona, ya que dicho pozo recoge todos los vertidos de la cuenca.

El aumento del tiempo de conservación de las muestras entre los primeros muestreos (julio2009-mayo2010) y los consecutivos, ha dado lugar a que se pueda sospechar que la menor incidencia de algunos compuestos en los segundos se deba a problemas de conservación y no se puedan comparar los resultados. A esto hay que sumar los cambios instrumentales, que dieron lugar a mayores límites de detección. Así, se debe resaltar la importancia de llevar a cabo un muestreo adecuado, una conservación de las muestras respetando siempre la cadena de frío y un análisis rápido mediante una misma técnica durante todo el periodo de estudio.

Agradecimientos

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

Referencias

- Balcells, R., Barrera, J.L. y Ruiz, M.T. 1990. *Mapa geológico de España 1:25000* (MAGNA). IGME. Madrid.
- Cabrera, M.C., Palacios, M.P., Estévez, E., Cruz, T., Hernández-Moreno, J.M. y Fernández-Vera, J. 2009. La reutilización de aguas regeneradas para riego de un campo de golf: evolución geoquímica y probable afección a un acuífero volcánico (Islas Canarias). *Boletín Geológico y Minero*, 120 (4): 519-655.
- Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D. y Teijón, G. 2010. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 32 (9): 239-240.
- Casas, A., Tapias, J., de Bustamante, I., Iglesias, J.A., de Miguel, A., Lillo, J., Leal, M., Candela, L., Cabrera, M.C., Palacios-Díaz, P., Salas, J.J., Martín, I. y Mas, J. 2011. *Guía metodológica para el uso de aguas regeneradas en riego y recarga de acuíferos*. Ed. CONSOLIDER-TRAGUA, Madrid.
- Christensen, K., Harper B., Luukinen B., Buhl K. y Stone, D. 2009. *Chlorpyrifos Technical Fact Sheet*; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. <http://npic.orst.edu/factsheets/chlorptech.pdf>
- Custodio, E. y Cabrera, M.C. 2002. ¿Cómo convivir con la escasez de agua?. El caso de las Islas Canarias. *Boletín Geológico y Minero de España*, 113 (3), 243-258.
- Custodio, E. 2004. *Hydrogeology of volcanic rocks*. In: Kovalensky VS, Kruseman GP, Rushton KR, editors. *Groundwater studies*. An international guide for hydrogeological investigations. UNESCO. p. 395-425.
- Eisler, R. 1986. *Diazinon Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review*. Washington, DC.: U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Report N° 85(1.9). Washington, DC.
- EPA. 2009. *Draft List of Initial Pesticide Active Ingredients and Pesticide Inerts to be Considered for Screening Under the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act*. Federal Register /Vol. 74, No. 71 /Wednesday, April 15, 2009 /Notices.
- EPA. 2010. *Endocrine Disruptor Screening Program; Second List of Chemicals for Tier 1 Screening*. Federal Register /Vol. 75, No. 221 /Wednesday, November 17, 2010/ Notices.
- Estévez, E., Cabrera, M.C., Molina-Díaz, A., Robles-Molina, J. y Palacios-Díaz, M.P. 2012. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Sci. Total Environ.*, 433, 538-546.
- Estevez, E., Cabrera, M.C., Fernández-Vera, J.R.; Molina-Díaz, A.; Robles-Molina, J.R. y Palacios-Díaz, M.P. 2013. Temporal evolution of emerging contaminants, priority substances and heavy metals most frequently detected in reclaimed water and groundwater in a volcanic aquifer. *13th International Conference on Environmental Science and Technology CEST2013*. Atenas (in press).
- Hansen, A. y Moreno, C. 2008. *El Gran Volcán. La Caldera y el Pico de Bandama*. Ediciones Consejería de Medio Ambiente y Aguas del Cabildo de Gran Canaria. Las Palmas.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L. y Cahill, J.D. 2006. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 25: 317-26.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E. y Ward, R.S. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environmental Pollution*, 163: 287-303.
- Mesiter, R. 1994. *Farm Chemicals Handbook'94*. Meister Publishing Company. Willoughby.
- Roberts, T. R. y Hutson, D. H. 1999. *Metabolic Pathways of Agrochemicals - Part 2: Insecticides and Fungicides*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F. y Molina-Díaz, A. 2010. Determination of organic priority pollutants in sewage treatment plant effluents by gas chromatography high-resolution mass spectrometry. *Talanta*, 82: 1318-1324.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., y Hart, A. 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ.*, 416: 1-21.
- Teijón, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A. y Fernández-Alba, A.R. 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix. *Science of the Total Environment*, 408: 3584-3595.