

**Identificació de mecanismes de recàrrega
com a origen de contaminants emergents
en àrees d'agricultura intensiva**

**La Plana de Castelló, Comunitat
Valenciana, Espanya**

**Projecte d'investigació aplicada als recursos hídrics a
la Comunitat Valenciana**

Exercici 2020

Finançat per la Conselleria d'Agricultura, Desenvolupament
Rural, Emergència Climàtica i Transició Ecològica

EQUIP DE TREBALL

Ignacio Morell Evangelista	Catedràtic d'Hidrogeologia
Félix Hernández Hernández	Catedràtic de Química Analítica
Francisco López Benet	Catedràtic de Química Analítica
Arianna Renau Pruñonosa	Investigadora del IUPA
Olga García Menéndez	Investigadora de l'IGME

OBJECTIUS I JUSTIFICACIÓ

Aquesta memòria sintetitza els resultats obtinguts en el projecte d'investigació aplicada als recursos hídrics a la Comunitat Valenciana, que ha sigut realitzat amb l'ajuda de la Direcció General de l'Aigua, de la Conselleria d'Agricultura, Desenvolupament Rural, Emergència Climàtica i Transició Ecològica, de la Generalitat Valenciana.

La investigació realitzada es refereix a la identificació dels mecanismes de recàrrega i migració que estan en l'origen de la presència de contaminants emergents en les aigües subterrànies de la meitat meridional de la Plana de Castelló.

Aquest treball s'emmarca en una investigació de major cobertura que des de fa anys du a terme l'Institut Universitari de Plaguicides i Aigües sobre recàrrega artificial i els processos hidrodinàmics i hidrodinàmics associats.

L'objectiu últim d'aquest treball és establir una metodologia controlada de la recàrrega per a lluitar contra la intrusió marina en els aquífers costaners.

La recàrrega artificial, en sentit estricte, consisteix en la introducció conscient i directa d'aigua en el si d'un aquífer. Existeixen diversos mecanismes de recàrrega artificial, principalment a través de pous o basses de recàrrega, però també es poden aplicar altres mètodes de recàrrega induïda, com poden ser afavorir la infiltració en rius o provocar la percolació mitjançant inundacions controlades o simplement mitjançant reg.

En qualsevol cas, la recàrrega artificial provoca notables modificacions hidrodinàmiques i hidrogeoquímiques. Les primeres, és a dir, les modificacions hidrodinàmiques, consisteixen principalment en l'ascens més o menys localitzat de la superfície piezomètrica, encara que també poden consistir en alteracions del règim de flux o en afeccions a altres masses d'aigua amb les quals està connectat l'aquífer recarregat. En tot cas, l'objectiu és augmentar l'emmagatzematge en l'aquífer i obtindre d'això efectes positius addicionals, com pot ser, i aquest és el nostre cas, el desplaçament cap a la mar de l'aigua salina intruïda.

El control de les modificacions hidrogeoquímiques, al seu torn, té major complexitat, perquè depenen de les característiques fisicoquímiques de l'aigua de recàrrega, les de l'aigua resident i de la interacció de totes dues amb la matriu de l'aquífer.

En l'Institut Universitari de Plaguicides i Aigües s'ha abordat aquesta problemàtica i s'ha realitzat un assaig pilot de recàrrega artificial en l'àrea de la Rambleta (la Vall d'Uixó). Les principals conclusions obtingudes són que la recàrrega s'ha demostrat eficient en la reculada de la interfase aigua dolça – salina i que una actuació continuada podria garantir la recuperació de la qualitat original de l'aigua de l'aquífer a mitjà termini.

A més dels efectes hidrodinàmics aconseguits (elevació del nivell piezomètric, activació del flux natural i reculada de la interfase), s'han controlat també els processos hidrogeoquímics associats, no sols els relacionats amb la salinitat (clorurs essencialment) sinó també el comportament d'altres compostos contaminants, com els

nitrats, i els contaminants emergents, l'origen dels quals sembla estar lligat al reg amb aigües residuals, que s'utilitzen a causa de l'alta salinitat de l'aigua resident.

Encara que al final de l'article es mostra el nostre reconeixement a la Direcció General de l'Aigua per la seua ajuda, volem fer constar que sense la seua col·laboració no hauria sigut possible fer aquest treball addicional, que complementa les investigacions prèvies i que, d'altra banda, reforça el coneixement sobre els contaminants emergents en aigües, que ha sigut la línia de treball desenvolupada en col·laboracions prèvies de la Direcció General de l'Aigua amb el nostre Institut.

Identificació de mecanismes de recàrrega com a origen de contaminants emergents en àrees d'agricultura intensiva

La Plana de Castelló, Comunitat Valenciana, Espanya

RESUM

La deterioració de la qualitat de l'aigua subterrània s'ha convertit en un problema important en molts aqüífers. En àrees urbanes, industrials i agrícoles, es pot trobar una gran varietat de contaminants que s'introdueixen en l'aqüífer a través de diferents mecanismes. Els contaminants emergents (CE) corresponen en la majoria dels casos a contaminants no regulats, que poden ser candidats a una futura regulació, segons la investigació sobre els seus possibles efectes sobre la salut.

El reg constitueix una important font potencial de contaminació que podria afectar els cultius, el sòl, les aigües subterrànies i els ecosistemes associats. La Plana de Castelló (Espanya) és una zona costanera caracteritzada per una agricultura intensiva de cítrics des dels anys 70. L'aigua de reg prové tant d'aigües superficials (riu Millars) com subterrànies. Durant els últims anys, degut l'escassetat d'aigua en alguns sectors, els agricultors estan utilitzant una mescla d'aigua subterrània amb aigua recuperada d'una EDAR per al reg de cítrics.

Com a resultat, es troba una àmplia gamma de contaminants orgànics en aquest aqüífer. Els objectius del present estudi han sigut: i) avaluar l'ocurrència, distribució espacial i concentració de CE típics seleccionats, inclosos 32 antibiòtics, 8 UVF i 2 fàrmacs antiinflamatoris no esteroidals en aigües subterrànies en un context agrícola comú, ii) identificació de mecanismes de contaminació com a origen dels CE i iii) Suggestir CE com a indicadors d'arribades d'aigua recuperada en aqüífers detrítics heterogenis.

Hui dia, les EDAR convencionals (sistema de tractament primari i secundari) tenen baixa eficàcia en l'eliminació de la majoria de les CE, per tant, és habitual trobar CE en l'aigua efluent com s'ha demostrat en aquest estudi. Per tant, en les àrees que utilitzen aigües residuals per a reg, s'ha de controlar la presència d'aquests contaminants.

Per a dur a terme el seguiment, els CE detectats, com acetaminofén, carbamazepina, primidona i sulfametoxazol, podrien ser bons indicadors de l'arribada d'aigua recuperada a l'aigua subterrània en aqüífers amb característiques similars a l'àrea d'estudi (predomini del sòl de material argilenc) En general, s'han suggerit com a marcador d'aigües residuals a causa de la seua resistència a la degradació en les EDAR municipals. Els resultats obtinguts poden proporcionar informació important sobre la gestió dels recursos hídrics sobre la destinació i el comportament dels compostos persistents en contextos d'aqüífers similars.

PARAULES CLAU: Contaminants emergents, gestió de l'aigua, aigües residuals, aqüífer detrític

1. INTRODUCCIÓ

La deterioració de la qualitat de l'aigua subterrània s'ha convertit en un problema important en molts aqüífers. En àrees urbanes, industrials i agrícoles, es pot trobar una gran varietat de contaminants que s'introdueixen en l'aqüífer a través de diferents fonts de recàrrega. A més, l'aigua subterrània pot ser una font alternativa de subministrament d'aigua en àrees de clima àrid i semiàrid. Una avaluació adequada de la qualitat de l'aigua subterrània és obligatòria. Els

contaminants emergents (CE) són compostos de diferent origen i naturalesa química la presència de la qual en el medi ambient, o les possibles conseqüències d'aquest, han passat llarg temps desapercebudes (Barceló i López de Alda, 2008). Aquests compostos es van identificar recentment com a nous contaminants o no es reconeixen com a tals i la seua presència en el medi ambient s'ha detectat gràcies al desenvolupament de nous mètodes analítics cada vegada més sensibles (Daughton, 2004; Meffe i de Bustamante, 2014). Els CE inclouen una àmplia varietat de compostos (i els seus metabòlits) com a pesticides polars, drogues, productes industrials, drogues d'abús, productes per a la cura personal, etc. (Pal et al 2010; Schriks et al 2010; Tubau et al 2010; Hughes et al 2012; Jurat et al 2012a; Postigo i Barceló, 2014; Sorensen et al 2015). Els seus possibles efectes ecològics i per a la salut causen una preocupació creixent (Gràcia-Lor *et al.* 2011; Bijlsma *et al.* 2014, Hernández *et al.* 2015). Els CE corresponen en la majoria dels casos a contaminants no regulats, que poden ser candidats per a una futura regulació, depenent de la investigació sobre els seus possibles efectes sobre la salut i les dades de monitoratge respecte a la seua incidència. Els estudis relacionats amb els CE se centren principalment en tres grups principals: (1) els relacionats amb l'avaluació de la presència en aigües superficials com a rius, aigües residuals, aigües tractades (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2008 ; Gràcia-Lor *et al.* 2011; Gràcia-Lor *et al.* 2012; Gros *et al.* 2012; Loos *et al.* 2013; López-Serna *et al.* 2013a i 2013b; Meffe i de Bustamante, 2014; Bijlsma *et al.* 2014; Subedi *et al.* 2015 ; entre altres); (2) l'avaluació de la destinació i l'ocurrència en aigües subterrànies (principalment en àrees urbanes) (Musolff *et al.* 2009; Vulliet i Cren-Olivé, 2011; Jurat *et al.* 2012b; Stuart *et al.* 2012; Jurat *et al.* 2014a i 2014b; Lin *et al.* 2015; Pitarch *et al.* 2016; Tubau *et al.* 2017); i (3) en àrees agrícoles on la demanda d'aigua és major que els recursos naturals disponibles i les aigües residuals, els efluents de les EDAR i les aigües recuperades constitueixen una font important de reg. En conseqüència, el reg constitueix una important font potencial de contaminació que podria afectar els cultius, el sòl, les aigües subterrànies i els ecosistemes associats. Com a exemple, se sap que des dels anys 70, l'ús de pesticides (per exemple, atrazina) en les zones de cultiu del Mediterrani ha anat en augment fins als últims anys, quan tant els usuaris de la terra com l'administració pública eren conscients del seu potencial nociu sobre els ecosistemes i la salut humana (Jones-Lepp *et al.* 2004; Loch i Verdam 1989; Jayachandran *et al.* 1994; Ren i Jiang 2002; Baran *et al.* 2007; Geng *et al.* 2013; Pitarch *et al.* 2016, entre altres).

A més, segons la directiva 2006/118 / CE, l'aigua subterrània és el cos d'aigua dolça més gran de la Unió Europea, però també és el més sensible (Jurado *et al.* 2012b). Per tant, una avaluació adequada de la qualitat de l'aigua subterrània requereix la identificació dels dits contaminants, a fi de preservar la qualitat de l'aigua subterrània per a permetre'n el consum o ús, evitant possibles problemes de salut (Directiva 2013/39/UE).

La part sud de la Plana de Castelló (Espanya) (Figura 1) és una zona costanera caracteritzada per tindre una agricultura intensiva de cítrics des dels anys 70. Tradicionalment, el 100 % de l'aigua de reg provenia de l'aigua subterrània. Durant les últimes dècades, els agricultors estan utilitzant una mescla d'aigua subterrània amb aigua recuperada d'una EDAR per a regar els cítrics. Aquesta situació es deu a l'escassetat i la baixa qualitat dels recursos hídrics (aigua subterrània), en alguns períodes de sequera, i l'augment de la salinitat per la intrusió d'aigua de mar.

Com a resultat, es troba una àmplia gamma de contaminants orgànics en aquests aqüífers. Atés que aquests contaminants arriben a les aigües subterrànies, la seua ocurrència i destinació depén, de la recàrrega, del transport subterrani simultani i els processos biogeoquímics. Els objectius del present estudi van ser: i) avaluar l'ocurrència, distribució espacial i concentració de CE típics seleccionats en un context agrícola comú, ii) identificació de les fonts de recàrrega

(contaminació) com a origen dels CE i iii) suggerir CE com a Indicators d'arribades d'aigua recuperada en aquífers heterogenis detrítics.

Seleccionem aquesta àrea d'estudi per les següents raons: (1) aquest lloc ha sigut caracteritzat amb precisió en estudis hidrogeològics previs i (2) estudis previs han reportat la presència de diferents contaminants i CE. Es preveu que els resultats d'aquest estudi ajudaran a millorar la nostra comprensió de l'ocurrència espacial de CE en contextos d'aigües subterrànies similars, així com proporcionar indicacions dels possibles efectes de l'ús intensiu d'aigua recuperada de PTAR per a reg en àrees agrícoles

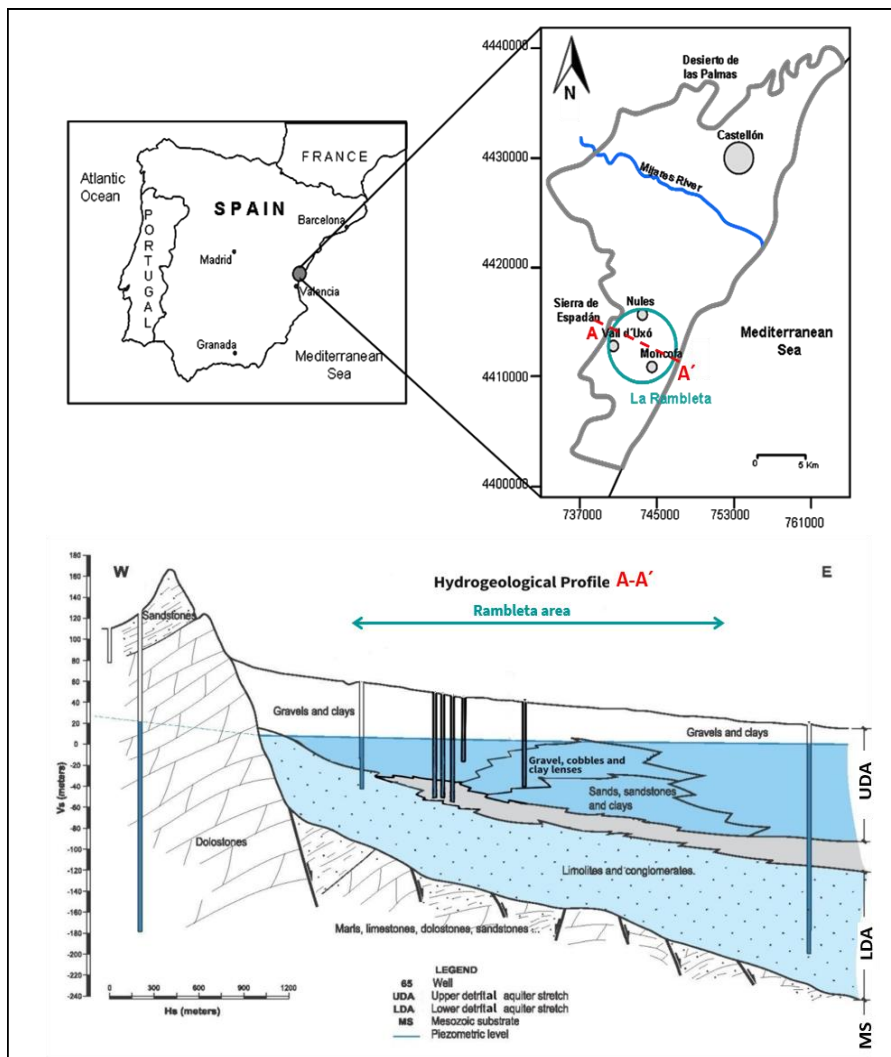


Figura 1. Situació de l'àrea d'estudi i tall hidrogeològic (García-Menéndez *et al.* 2018)

2. MATERIALS I MÈTODES

2.1. Descripció de l'àrea d'estudi

Al llarg de la costa mediterrània espanyola hi ha una sèrie de planes costaneres que alberguen aqüífers essencialment detrítics de gran interès hidrogeològic. La seua morfologia plana s'estén des del nivell de la mar (est) fins a les elevacions terra endins (oest). El lloc d'estudi (l'àrea de la Rambleta, l'aqüífer Plana de Castelló) presenta aquestes característiques típiques (Figura 1). Aquesta àrea té clima mediterrani, caracteritzat per hiverns suaus, estius calorosos i precipitacions irregulars. Des de 2007 fins a 2016, la precipitació mitjana anual va ser de 506 mm/any, que oscil·la entre 696 i 286 mm/any. (IVIA, 2016). Aquesta àrea, anteriorment dedicada a l'agricultura (sobre tots els cultius de cítrics), ara és compatible amb alguns xicotets assentaments industrials i nuclis urbans. L'alta demanda d'aigua provoca una explotació intensa i contínua dels recursos d'aigües. L'explotació intensiva d'aigües subterrànies fins a finals dels anys 70 va causar la intrusió d'aigua de mar que afecta una part significativa de l'àrea d'estudi amb la consegüent disminució de la qualitat de l'aigua subterrània (Renau-Llorens 2010; García-Menéndez *et al.* 2016).

Els diferents estudis duts a terme en la part sud de la Plana de Castelló es detallen sobre geologia (Canerot 1974) i hidrogeologia (Giménez 1988; Giménez *et al.* 1989). També s'han abordat temes específics, com els estudis sobre salinització, intrusió d'aigua de mar i contaminació (metalls pesants, CE, nitrat, ...) de les aigües subterrànies (Morell *et al.* 1987; Fidelibus *et al.* 1992; Gómez *et al.* 2003; Giménez *et al.* 2004; Renau-Llorens 2010; López-Gutiérrez *et al.* 2010; Giménez-Forcada i Vega 2015; García-Menéndez *et al.* 2016; Pitarch *et al.* 2016).

Respecte al context socioeconòmic d'aquesta àrea, l'activitat principal és l'agricultura de cítrics. És interessant ressaltar l'activitat industrial de l'àrea, amb un polígon industrial situat a l'est de l'àrea de la Rambleta. A més, existeix una extensa xarxa de canonades que connecten els estanys de reg amb pous i pous de reg, que s'utilitzen per a transferir aigua en temps d'escassetat d'aigua o de baixa qualitat de l'aigua subterrània entre zones.

2.2. Trets hidrogeològics

L'aqüífer de la Plana de Castelló consisteix en capes i lents de conglomerats, arenas i graves, intercalades i contingudes dins d'una sèrie d'argila llimosa, que formen una sola unitat aqüífera, d'edat plioquatnari (Figura 1). És una conca tectònica formada durant el Terciari com a resultat de la distensió neògena, generant un complex d'orts i grabens que continuen sota la mar. En l'àrea de Rambleta es reconeixen dues formacions: l'aqüífer detrític superior (UDA) i l'aqüífer detrític inferior (LDA), respectivament (García-Menéndez *et al.* 2016). L'UDA (80-90 m de profunditat) està format per conglomerats, arenas i graves amb una proporció significativa de materials fins. El LDA (50-100 m de profunditat) conté una major proporció d'argiles però també té limolites, gres i conglomerats. La sèrie se superposa a estrats mesozoics de permeabilitat variable: calcàries, margues i dolomies triàsiques (fàcies Muschelkalk), gres ortoquartzítiques (fàcies Buntsandstein) i margues amb algeps (fàcies Keuper). Els paràmetres hidrodinàmics UDA mostren una gran variabilitat, on la transmissivitat està en el rang entre 500 m²/d i 6000 m²/d (més alt prop de la costa), mentre que la permeabilitat hidràulica varia de 40 a 110 m/d. El coeficient d'emmagatzematge està entre 5 i 10%, característics d'un aqüífer detrític no confinat. Els cabals específics de bombament varien entre 5 i 10 l/s/m. La permeabilitat UDA és bastant

alta, sent explotada per la majoria dels pous, que LDA, que és menys permeable. (Morell *et al.* 1996; Renau-Llorens 2010).

Abans d'arribar a un alt grau d'explotació, la direcció del flux d'aigua subterrània era NNW-SSE, amb un gradient continu. Des de la dècada dels 1970, en l'àrea d'estudi es va intensificar l'activitat agrícola. Abans de 1970, la quantitat d'aigua subterrània bombada en l'àrea de la Rambleta era d'aproximadament 5 hm³/a. Aquesta situació va aconseguir un màxim a mitjan noranta amb una extracció total a l'entorn de 25 hm³/a, que va anar disminuint progressivament, i va arribar als 14 hm³/a durant els últims anys (García-Menéndez *et al.* 2016). Aquesta reducció s'ha produït pel fet que els sistemes de reg s'han modernitzat i optimitzat, i perquè, a causa de la pèrdua de qualitat de l'aigua subterrània, l'aigua recuperada de l'EDAR de la Vall d'Uixó, situada a 2 km al sud-oest de l'àrea d'estudi, s'han incorporat al voltant de 2,5 hm³/any a la xarxa de reg.

A causa de l'explotació de les aigües subterrànies, la situació piezomètrica de les aigües subterrànies ha canviat notablement des de 1970. El mapa piezomètric (Figura 2) mostra dos mínims, un en l'oest i l'altre en el centre de l'àrea. Aquestes dues depressions modifiquen la direcció natural del flux d'aigua subterrània i van causar en el seu moment un augment important de la intrusió d'aigua de mar (García-Menéndez *et al.* 2016).

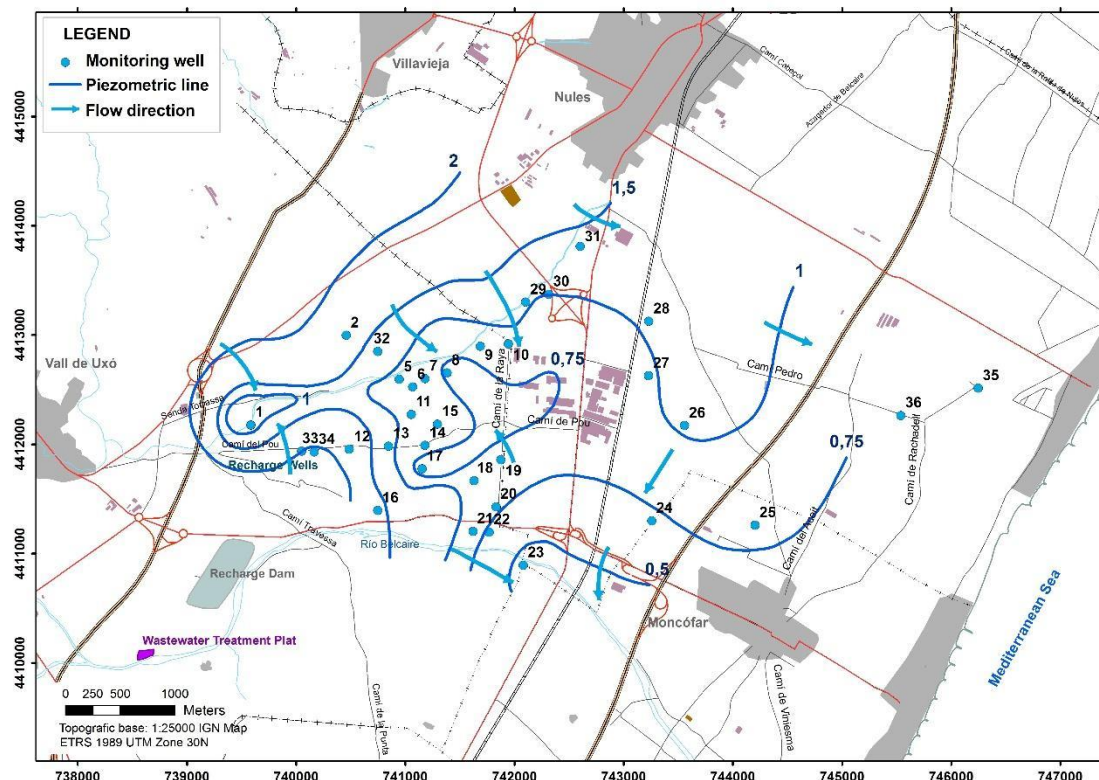


Figura 2: Mapa piezomètric de l'àrea de la Rambleta (modificat de García-Menéndez *et al.* 2016)

Com a conseqüència de la situació descrita, la hidroquímica de les aigües subterrànies mostra tres impactes principals: (1) salinització per intrusió d'aigua de mar (és a dir: concentració de clorur de més de 700 mg Cl L en la part central de l'àrea de subministrament d'aigua de mar);

(2) altes concentracions en compostos relacionats amb fertilitzants i agroquímics; i (3) potencial contaminació deguda a l'ús d'aigua recuperada de l'EDAR (Figura 3).

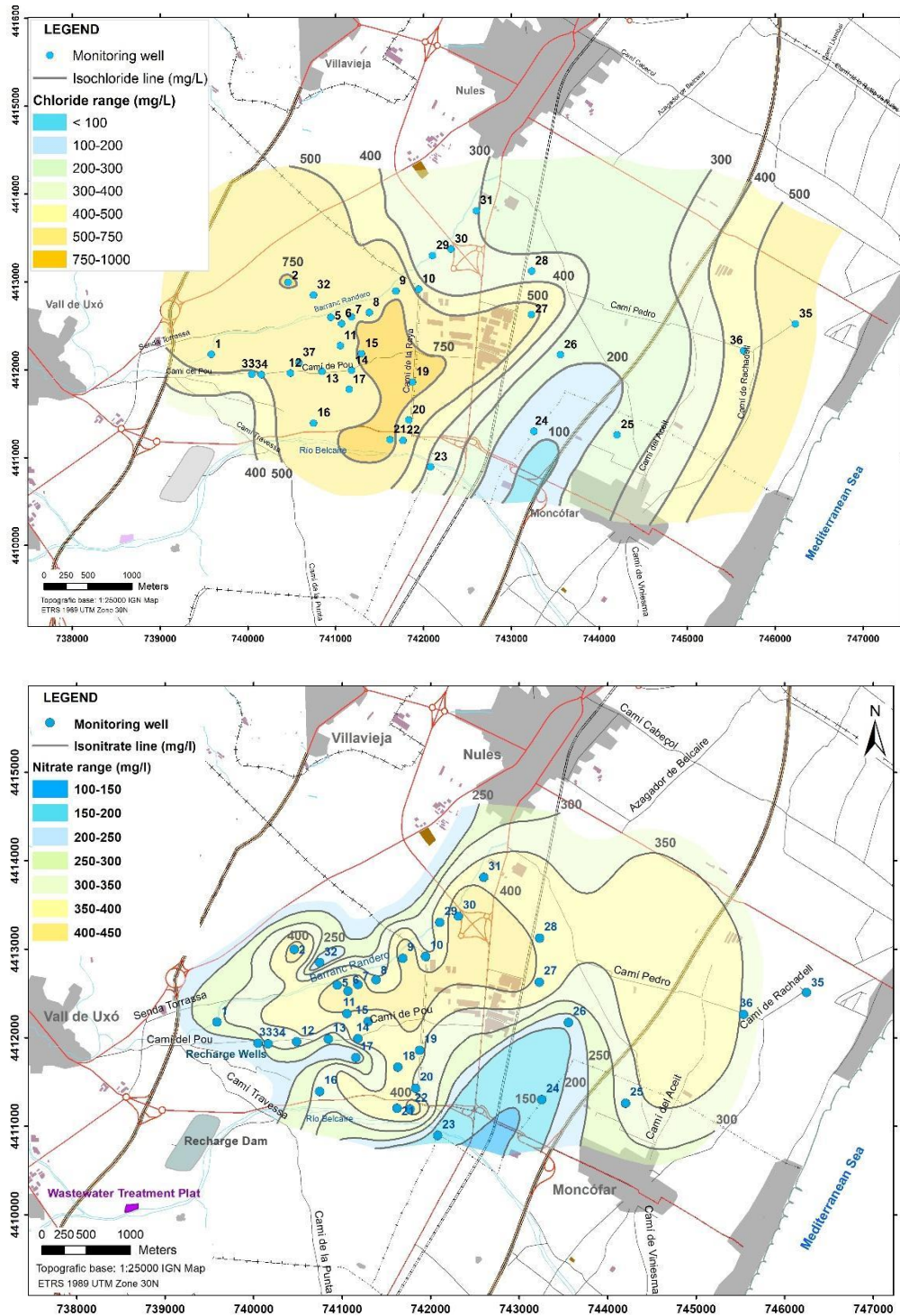


Figura 3. Mapa de clorurs (dalt) i nitrats (baix) en la Rambleta, (modificat de García-Menéndez *et al.* 2016)

2.3. Xarxa de control i mostreig

S'han seleccionat nou punts de mostreig. Una d'elles correspon a l'efluent de l'EDAR (EWW), una altra es recull de l'embassament d'aigua dolça (FW-D), i set són mostres d'aigua subterrània (GW). Es van realitzar dues campanyes en aquesta investigació, la primera va ser al febrer i la segona a l'abril. La Taula 1 resumeix les principals propietats dels punts de mostreig i la seua ubicació geogràfica en la Figura 2.

Taula 1. Identificació dels punts de mostreig.

Code	Type of water	Total Depth (m)	Coordinate (X) ETRS 89	Coordinate (I) ETRS 89	Observations
EWW	WWTP Effluent	-	738588	4410027	2 samples per survey (1 in weekend, 1 during the week)
FW-D	FW-D Effluent	-	739.123	4410796	Fresh water dam
GW-1	Groundwater	51	741869	4411851	Agricultural Well. Abandoned
GW-2	Groundwater	100	739579	4412167	Agricultural Well
GW-3	Groundwater	42	741058	4412523	Agricultural Well
GW-4	Groundwater	100	740485	4411955	Agricultural Well
GW-5	Groundwater	NA	740583	4412081	Piezometer. Abandoned
GW-6	Groundwater	100	740054	4412034	Piezometer
GW-7	Groundwater	100	740235	4411950	Piezometer

Les mostres de GW i EWW es van prendre en una botella de plàstic opac d'1 L. Es van prendre mostres de GW des d'una profunditat de 5 m per davall del nivell de l'aigua subterrània amb un mostrejador d'interval discret (Solinst 425) amb mecanisme d'obertura controlada. En tots els casos, es va realitzar el mateix protocol de mostreig. Les mostres es van emmagatzemar directament en una nevera portàtil i es van conservar a 4 °C fins a la recepció en el laboratori poques hores (de 2 a 8 hores) després del mostreig. En el cas de les mostres d'EDAR recol·lectades el diumenge, les mostres es van emmagatzemar en el refrigerador de l'EDAR a 4 °C durant 30 hores abans de la recepció del laboratori.

2.4. Característiques de l'aigua residual (WWTP) i l'aigua dolça (FW-D).

2.4.1. Planta de tractament d'aigües residuals (EDAR)

L'EDAR la Vall d'Uixó es troba a 2,5 km al sud de l'àrea de la Rambleta. Ofereix servei a 31.819 habitants (INE, 2019) amb un volum de tractament diari aproximat de 4.081 m³ (EPSAR, 2019). El sistema de tractament consisteix en dues línies, una línia de llot i una línia d'aigua, que presenta pretractament, tractament primari i secundari. Un percentatge del volum d'EWW es condueix directament cap a la bassa de reg, que és propietat de les comunitats d'agricultors. L'aigua de les basses de reg s'usa en moments amb necessitats hídriques, i la resta del volum EWW flueix cap al riu Belcaire (barranc). La Taula 2 mostra els resultats obtinguts per a analitzar l'EWW.

Taula 2. Anàlisi d'EWW en tres dates, i de FW-D. Principals propietats fisicoquímiques

	EWW			FW-D
	1	2	3	April
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1145	1947	1023	311
Na ⁺ (mg/L)	130	180	111	9
K ⁺ (mg/L)	20	27	16	2
Ca ²⁺ (mg/L)	85	101	75	32
Mg ²⁺ (mg/L)	35	47	28	14
Cl ⁻ (mg/L)	118	180	107	14
SOTA ₄ ²⁻ (mg/L)	188	225	106	34
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	279	504	314	115
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	0	0	0	-
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	130	0	64	5
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<0,05	0	0	0.66
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<0,05	0	0	<0,05
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	<0,05	0	10.2	-
SiO ₂ ⁻ (mg/L)	11.1	12.7	10.6	-
MnO ₄ K oxidability (mg/L)	29.7	19.9	23.2	-
pH	7.05	7.66	7.27	8.00

(-) Not analyzed

2.4.2. Bassa d'aigua dolça (FW-D)

La bassa d'aigua dolça (FW-D) es troba a 2 km a l'est de l'àrea de la Rambleta. Té una capacitat de $2 \times 10^6 \text{ m}^3$, amb una profunditat d'aigua màxima de 12 m, i una àrea de $0,2 \text{ km}^2$. La bassa rep aigua (aigua d'escolament) del corrent de Belcaire durant els períodes de pluja intensa. Durant el període 2013 a 2014 es va realitzar un projecte pilot de recàrrega artificial (García-Menéndez *et al.* 2018). L'objectiu era millorar la qualitat de l'aigua subterrània afectada per la intrusió marina. Durant la prova de recàrrega artificial, l'aigua dolça es va transportar a través d'una canonada i es va injectar directament en l'aqüífer salobre a través de dos pous d'injecció. El volum total injectat durant sis mesos (entre novembre de 2013 i maig de 2014) va ser de 300.000 m^3 (García-Menéndez *et al.* 2018). Les característiques químiques de l'aigua en la bassa es mostren en la Taula 2.

2.5. Mètodes analítics

2.5.1. Instrumentació

Es va connectar un sistema de cromatografia líquida d'alt rendiment (UPLC) Waters Acquity (Waters, Milford, DT., els EUA), a un espectròmetre de masses de triple quadrupol Xevo TQS (Waters) equipat amb una interfície de ionització d'electropolvorització per ruixat Z ortogonal (ESI)

2.5.2. Selecció d'anàlits

S'han seleccionat quinze compostos farmacèutics: (acetaminofén, bezafibrat, carbamazepina, diclofenac, gemfibrozil, irbesartan, metoprolol, pantoprazol, fenazona, primidona, sulfametoxazol, trimetoprima, valsartan, venlafaxina i iopromida), benzoïna i tercur e mercuri (benzoïna), termosita i 2 productes de transformació (TP) d'atrazina (atrazina-desetil (DEA) i atrazina-desisopropil (DIA)).

La selecció dels compostos que anaven a analitzar-se es va realitzar d'acord amb els criteris del projecte europeu DEMEAU (Demostració de tecnologies prometedores per a abordar els contaminants emergents en aigua i aigües residuals) (DEMEAU, 2017): (i) presència en aigües residuals i subministraments d'aigua potable, (ii) rellevància ambiental; (iii) diferents propietats químiques i físiques i (iv) existència de mètodes analítics apropiats per a la seua quantificació.

2.5.3. Preparació de mostres

Es van centrifugar 2 ml de mostra d'aigua a 12.000 rpm durant 10 minuts i es va addicionar a 50 ng/L amb la mescla d'ILIS. Es van injectar 100 µL del sobrenedant directament en el sistema UHPLC-MS / MS.

2.5.4. Mètode UHPLC-MS/MS

El mètode quantitatiu aplicat es va basar en la determinació de vint compostos per LC-MS/MS amb triple quadrupol (QqQ). Dotze d'aquests havien sigut prèviament validats (Boix *et al.* 2015) en tres nivells de concentració (10, 100 i 1.000 ng/L) en deu mostres diferents d'aigües residuals i aigües superficials. Per als huit compostos addicionals, terbutilazina, atrazina-desetil (DEA), atrazina-desisopropil (DIA), iopromida, metoprolol, fenazona, primidona i simazina, van ser optimitzats espectres de masses d'exploració completa i paràmetres dependents del compost MS / MS (p. ex., Voltatge del con i col·lisió), per injecció directa de solucions estàndard individuals. La majoria dels compostos (dèset de vint) es van determinar en ESI que funciona en manera de ionització positiva, utilitzant la molècula protonada $[M + H]^+$, com a ió precursor. Només els productes farmacèutics diclofenac i bezafibrat es van determinar en ionització negativa usant $[M-H]^-$, com a ió precursor. Les dades es van adquirir en manera SRM, sent la molècula (des) protonada de cada compost triat com a ió precursor.

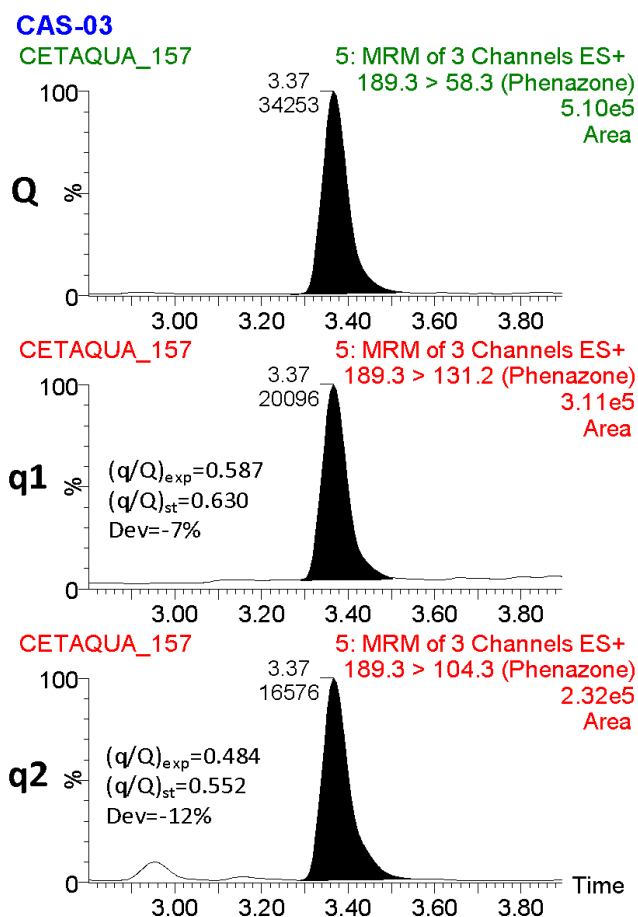
Per a garantir una identificació i quantificació inequívoca dels resultats positius, es van seleccionar les tres transicions SRM més sensibles (en termes de relació senyal/soroll) per a cada compost. La transició més abundant es va utilitzar per a la quantificació (Q) i les altres dues es van adquirir per a confirmació (q1, q2). Per a gemfibrozil, només es van poder monitorar dues transicions, a causa de la seua pobra fragmentació. Respecte a ILIS, només es va adquirir la transició SRM més intensa.

Com és ben sabut, els efectes matricials són un dels principals inconvenients de LC-MS/MS. Per a mostres aquoses, l'alta complexitat de les diferents matrius d'aigua va afectar considerablement els valors de recuperació d'alguns compostos. Per a la majoria dels compostos estudiats, els efectes de la matriu van donar com a resultat la supressió de ionització, sent més important en mostres EWW que en GW. Per aquesta raó, l'ús d'ILIS era l'opció preferida per a eliminar o compensar els efectes de la matriu. Deu compostos (carbamazepina, diclofenac, sulfametoxazol, trimetoprima, acetaminofen, benzoilecgonina, irbesartan, terbutilazina, valsartan i venlafaxina) podrien corregir-se amb el seu propi ILIS, obtenint valors satisfactoris després d'aplicar la correcció. Gemfibrozil, iopromida, metoprolol, fenazona, DEA, DIA i simazina es van corregir utilitzant un ILIS anàleg (Taula SI-2, Informació complementària). La selecció d'un ILIS anàleg es va basar principalment en la similitud del temps de retenció entre l'anàlit i l'ILIS, ja que s'esperava que tots dos es veren afectats per components similars de la matriu i/o també

per l'estructura química (Gracia-Lor *et al.* 2011). Només per als efectes de la matriu de bezafibrat, primidona i pantoprazol en les mostres d'aigua analitzades no van ser molt rellevants en quantificar-se mitjançant calibratge extern utilitzant respostes absolutes.

Per a assegurar una quantificació precisa, es van incloure controls de qualitat (QC) en cada lot de mostres. Van consistir en sis mostres diferents d'aigües residuals i aigües subterrànies afegides a tres nivells de concentració, 10, 100 i 1000 ng/L, amb tots els anàlits. Les recuperacions de CC van ser satisfactòries (en el rang de 70-120%) per a la majoria dels compostos en totes dues matrius d'aigua i en els tres nivells de concentració analitzats. No obstant això, els QC (a 100 i 1000 ng/L) per als metabòlits d'atrazina (DIA i DEA) que usen acetaminofen-d4 com ILIS, van presentar valors de recuperació de 63 a 128 % en aigua subterrània. S'ha informat prèviament en la literatura que l'ús d'ILIS anàlegs no sempre assegura una correcció eficient dels efectes de la matriu (Benijts *et al.* 2004; Boix *et al.* 2015). Per als vuit compostos que no havien sigut validats per Boix (Boix *et al.* 2015), els LOQ es van estimar per a una relació senyal / soroll (S/N) de 10 a partir de cromatogrames de mostra de CC en el nivell més baix provat, utilitzant la quantificació transició. El límit de quantificació en GW va ser, en general, inferior a 3,8 ng/L, mentre que en EWW les mostres van ser inferiors a 8,2 ng / L per a tots els compostos, amb l'excepció de iopromur i DIA (21 i 10 ng/L, respectivament).

Com a exemple, la Figura 4 mostra una troballa positiva de fenazona en un EWW. La troballa es va considerar positiva quan el temps de retenció i almenys una relació iònica experimental estaven dins de les toleràncies establides (± 0.2 min i $\pm 30\%$, respectivament) en comparació amb un estàndard de referència (Sanco, 2013). Com es pot veure, les tres transicions van mostrar un pic al mateix temps de retenció (3.37 min). A més, totes dues relacions q/Q estaven dins dels límits de tolerància $<30\%$ (Sanco, 2013).



(q/Q)_{exp}: in the sample; (q/Q)_{st} in the reference standard; Dev: deviation (%)

Figura 4. UHPLC-MS/MS cromatogrames detectats positiu de fenazona en una mostra d'EWV.

3. RESULTATS AND DISCUSSIÓ

3.1 Avaluació de l'ocurrència, distribució espacial i concentració de CE típics seleccionats en aigües subterrànies en un context agrícola comú.

En el cas de la PTAR, les mostres provenen de l'efluent (EWV). Els valors de concentració d'EC (ng/L) detectats per a cada compost i totes dues campanyes en mostres EWV, FW-D i GW es mostren en la Taula 4 i la Figura 4. Sobre les mostres EWV, Valsartan, utilitzat per a tractar la pressió arterial alta, va ser el compost amb els nivells de concentració més alts, fins a 24 µg/L. A continuació, el mitjà de contrast, iopromida i els productes farmacèutics irbesartan i bezafibrat, tots tenen nivells de concentració superiors a 1 µg/L. Respecte a les mostres de GW, també es van detectar tots els anàlits objectiu, i es van detectar benzafibrat, primidona, acetaminofen, sulfametoxazol i venlafaxina a les concentracions més altes, es van quantificar valors màxims de 10, 7,5, 6,5, 6,1 i 5,6 ng/L, respectivament.

A pesar que tots els compostos no es van eliminar després de la PTAR i encara eren detectables en diferents concentracions en mostres EWV, gemfibrocil (agent regulador dels nivells de lípids), metoprolol (agent hipertensiu), pantoprazol (agent inhibidor de la bomba de protons), trimetopríma (agent antibiòtic) i valsartan (agent hipertensiu) quasi no es van detectar en GW.

La resta dels contaminants, acetaminofen (agent analgèsic), benzoilecgonina (TP de cocaïna), bezafibrat (agent regulador de reducció de lípids), carbamazepina (agent anticonvulsiu i estabilitzador de l'estat d'ànim), diclofenac (agent antiinflamatori no esteroïdal), iopromida (agent de contrast de raigs X), irbesartan (agent hipertensiu), fenazona (agent antiinflamatori no esteroïdal), primidona (agent anticonvulsiu), sulfametoxazol i venlafaxina (agent antidepressiu), en general es van detectar en menor concentració en mostres de GW que en mostres d'EWW. Els resultats de diclofenac, irbesartan i fenazona mostren una tendència bastant similar entre si, en poques mostres de GW la concentració és baixa. En el cas d'irbesartan, les concentracions han disminuït de 1,547 ng/L (concentració màxima en la mostra EWW) a menys de LOQ ng/L (0.2 ng/L en la mostra GW), diclofenac de 802 ng/L (concentració màxima en EWW mostra) a menys de LOQ (6.8 ng/L en la mostra GW) i la concentració de fenazona en EWW és 612 ng/L i en GW és 4.2 ng/L.

La taxa de degradació dels compostos durant la trajectòria de la WWTP a la GW ha sigut superior al 90 % (excepte gemfibrocil 73 % i metropolol 86.5 %). Gemfibrocil i trimetoprima són els que tenen el menor nombre de positius (7 %). A més, pantoprazol i valsartan tenen 14 % de positius. Dins del grup de compostos que s'han detectat per davall del 30 %, el diclofenac i el metoprolol es van detectar en el 21 % de les mostres dels pous. En el cas de bezafibrat, carbamazepina, irbesartan i venlafaxina, el 100 % de les mostres són positives per a aquests compostos (Taula 3).

Entre aquests, és interessant destacar el bezafibrat, que en el 50 % de les mostres analitzades la concentració supera els 7 ng/L. Els resultats obtinguts per Siemens *et al.* (2008) van exposar que les espècies aniòniques, bezafibrat, entre altres, presenten baixa retenció en els sòls argilencs, per tant, s'han detectat en GW. Respecte a la carbamazepina, els resultats estan en desacord amb Siemens *et al.* (2008), que van demostrar que les espècies catiòniques/neutres van ser retingudes en el sòl argilenc i no haurien d'aparèixer en el GW. En el present estudi, no obstant això, la carbamazepina està present en el GW. Diversos estudis revelen que aquest compost es considera altament estable en aigua/sediment (Chefetz *et al.* 2008) i, per tant, la seua presència en GW ha sigut reportada per diversos investigadors (Sacher *et al.* 2001; Loos *et al.* 2013; Fram i Belitz 2011; Candela *et al.* 2016). Respecte a la venlafaxina, els estudis recents expliquen que no és un compost que es degenera fàcilment i ràpidament en el seu TP (Boix *et al.* 2016). Per tant, aquest comportament ajuda a preservar el compost en l'EWW, durant el procés de reg i posterior emmagatzematge en la zona saturada de l'aquífer. El sulfametoxazol presenta una baixa tendència a la sorció del sòl perquè és altament resistent a una major biodegradació en el subsol (Lam *et al.* 2004). Aquestes característiques permeten detectar el compost en mostres de GW. En el cas d'irbesartan, diferents autors han confirmat la presència d'aquest compost en GW (Hernández *et al.* 2015, entre altres).

Finalment, estudis recents sobre CEs a tot el món (Gracia-Lor *et al.* 2012; Petrie *et al.* 2015; Stankiewicz *et al.* 2015; Papageorgiou *et al.* 2016; Pereira *et al.* 2016; Watababe *et al.* 2016 i Zeitzschmann *et al.* 2016) revelen que la majoria dels valors de les concentracions detectades en EWW de la Vall d'Uixó estan dins dels rangs característics en l'EDAR d'una ciutat urbana. Les diferències, que podrien observar-se entre els valors de CE de la Vall d'Uixó i les referències consultades, es deuen principalment a dos factors: els hàbits dels ciutadans i les característiques dels sistemes de tractament d'aigües residuals.

	MITJANA EWW (ng/L)	MITJANA GW (ng/L)	DEGRADATION	POSITIVE	POSITIVE (%)	QUANTIFIED	QUANTIFIED (%)	Mitj <15
<i>Pharmaceuticals</i>								
Acetaminophen	57	3.7	93.58	13	93	5	35.7	
Bezafibrate	3591	5.5	99.85	14	100	13	114.3	
Carbamazepine	85	1.3	98.49	14	100	10	71.4	
Diclofenac	629.25	0	100.00	3	21	0	0.0	
Gemfibrozil	356	96	73.03	1	7	1	7.1	
Irbesartan	1265.75	0.3	99.98	14	100	4	28.6	
Metoprolol	20	2.7	86.50	3	21	1	7.1	
Pantoprazole	7.025	0	100.00	2	14	0	0.0	
Phenazone	481.75	4.2	99.13	5	36	1	7.1	
Primidone	68.25	4.8	93.02	12	86	9	64.3	
Sulfamethoxazole	132.5	4.2	96.80	13	93	8	57.1	
Trimethoprim	107.75	0	100.00	1	7	0	0.0	
Valsartan	21078.5	0	100.00	2	14	0	0.0	
Venlafaxine	803.25	2.2	99.73	14	100	9	64.3	
<i>Contrast mitjana</i>								
Iopromide	4739	0	100.00	10	71	0	0.0	
<i>Drugs of abuse</i>								
Benzoylcegonine	476.5	0.7	99.86	11	79	5	35.7	

Taula 3. Percentatge de degradació durant la trajectòria de WWTP a GW

Taula 4. Concentració de CEs i pesticides analitzats en EWW, FW i GW (2 campanyes)

	CONCENTRATION (ng/L)										
	EWW			GW							
	LOQ	(A-B) 1*	(A-B) 2*	LOQ	FW-D	GW-1 (1*2*)	GW-2 (1*2*)	GW-3 (1*2*)	GW-4 (1*2*)	GW-5 (1*2*)	GW-6 (1*2*)
gls	1.5	106-44	42-36	1.1	<LOQ-10	4.8-<LOQ	6.5-(-)	< LOQ	< LOQ-(-)	2.0-< LOQ	3.3-1.7
en	2.1	1219 -780	1095-1270	1.3	11-12	8.1-7.3	7.0-4.9	4.4-5.0	4.7-7.6	10-8.4	7.6-<LO
ne	1.1	84-97	73-86	0.2	<LOQ	0.5-1.2	< LOQ	< LOQ	1.2-1.5	0.9-1.3	1.1-1.9
	7.2	538-408	769-802	6.8	-	< LOQ-(-)	3.1-(-)	4.6-(-)	-	-	-
	1.8	327-359	416-322	2.3	96-(-)	-	-	-	-	-	-
	1.0	1547-1123	1147-1246	0.2	<LOQ	< LOQ-0.3	< LOQ	< LOQ	< LOQ-0.3	< LOQ-0.3	< LOQ-0
	2.6	17-12	30-21	0.6	-	2.7-(-)	< LOQ-(-)	-	-	< LOQ-(-)	-
e	0.8	7.9-4.9	6.8-8.5	0.1	-	< LOQ	-	(-)-<LOQ	-	-	-
	8.2	612-145	563-607	2.1	-	-	(-)-<LOQ	(-)-<LOQ	(-)-<LOQ	-	(-)-<LO
	4.0	151-57	37-28	1.1	<LOQ	(-)-<LOQ	< LOQ-2.9	< LOQ--	7.2-7.5	3.8-5.3	2.0-3.6
ole	0.8	140-115	153-158	0.5	<LOQ	4.1-<LOQ	< LOQ-4.4	(-)-<LOQ	6.1-4.7	3.4-2.8	< LOQ-4

n	2.3	103-81	145-102	1.8	-	<LOQ-(-)	-	-	-	-	-
	4.2	23172-13509	23350-24283	3.8	9.2-18	3.1-<LOQ	< LOQ	-	-	-	-
	1	962-619	831-801	0.2	1.1-<LOQ	5.6-1.3	1.2-1.4	< LOQ	< LOQ-1.2	<LOQ-1.5	< LOQ-1
m	21	1244-2362	2362-8616	7.6		-	< LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ
e	0.1	226-585	898-197	0.1		1.7-<LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ	0.2-<LOQ	0.3-(-)	(-)-<LOQ
(DEA)				1.8		5.0-9.0	11-18	15-(-)	19-19	11-11	9.2-9.0
yl (DIA)				1.7		5.2-6.1	<LOQ-1.9	3.6-(-)	4.5-4.1	4.0-4.6	<LOQ-2
				0.6		5.3-6.6	(-)-1.0	<LOQ-1.7	<LOQ-18	<LOQ-0.7	6.9-0.6
e				0.5		5.4-4.7	<LOQ-2.4	1.6-4.0	1.0-<LOQ	6.5-8.7	4.2-3.7

EWW: Effluent Water-Waste // FW-D: Fresh Water Dam // GW: Groundwater // (-): Not detected //1*:February 2015 survey //2*: April 2015 survey // A: During the week sample // B: Weekend sample

3.2 Identificació de l'origen dels CEs

Les possibles fonts de contaminació situades dins i al voltant de l'àrea d'estudi són difuses (agricultura i ramaderia) o puntuals (xicotets abocadors tancats i il·legals i descàrregues al riu Belcaire) (Figura 5).

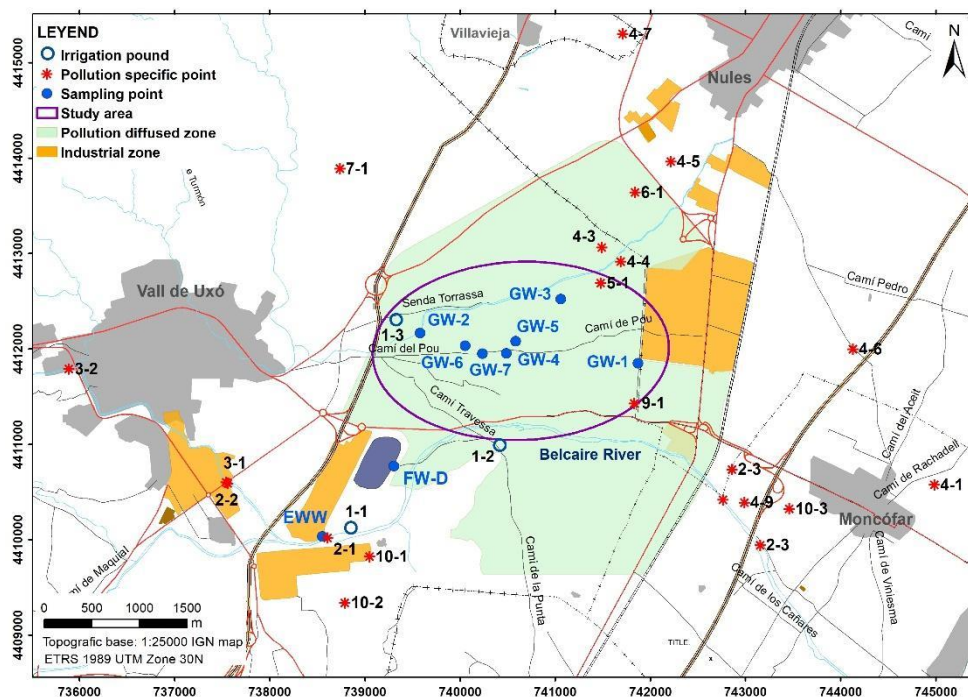


Figura 5. Situació de punts de mostreig, focus potencials de contaminació difusa i puntual.

Origen: Contaminació agrícola

Els pesticides (herbicides) analitzats i detectats són simazina, atrazina-desetil (DEA), atrazina-desisopropil (DIA) i terbutilazina. La contaminació per pesticides ha sigut causada per l'activitat agrícola en l'àrea, que té una activitat intensiva durant més de 50 anys (cultius de cítrics).

En la Taula 5 s'indiquen les concentracions de DEA (Figura SM) i DIA (Figura 6), TP d'atrazina, simazina i terbutilazina, tots aquests herbicides detectats en GW. Les concentracions no aconsegueixen 0,1 ng/L, el màxim permès per a pesticides en aigua per a consum humà (Directiva 2013/39 / UE). Tots aquests s'han utilitzat de forma generalitzada i intensiva per a controlar les males herbes al llarg de l'aquífer de la Plana de Castelló fa unes dècades. Però en l'àrea, l'ús de simazina i atrazina en l'agricultura cítrica va acabar a principis del segle XXI, mentre que l'ús de terbutilazina va acabar fa alguns anys (2010). Segons Hansen *et al.* (2013), l'atrazina, la seua relativa alta solubilitat en l'aigua i baixa adsorció en el sòl, així com l'alta persistència (Graymore *et al.* 2001; Nödler *et al.* 2013) són la raó freqüent de trobar atrazina en cossos d'aigua. En altres països com Alemanya (Tappe *et al.* 2002) i Finlàndia (Tajla *et al.* 2008), deu anys després de la prohibició de l'atrazina, es va detectar el compost i, a vegades, sense una

tendència a la disminució considerable de la concentració de GW. La concentració d'herbicides en l'aigua subterrània varia d'un lloc a un altre, depenent del comportament dels químics en la mena de sòl, la grandària de partícula, el contingut de matèria orgànica, les condicions climàtiques (temperatura i pluja) i les pràctiques de maneig de camp (Thurman *et al.* 1994; Worrall i Kolpin 2004; Tajla *et al.* 2008). Segons Barra *et al.* (20), el comportament recalitrant dels herbicides en les aigües subterrànies podria explicar-se a causa de les baixes concentracions de contaminants. La degradació bacteriana dels herbicides no pot ser efectiva a causa de les baixes concentracions existents. L'atenuació natural dels contaminants sols s'ha trobat quan les concentracions excedeixen els 40 ng/L (Tappe *et al.* 2002).

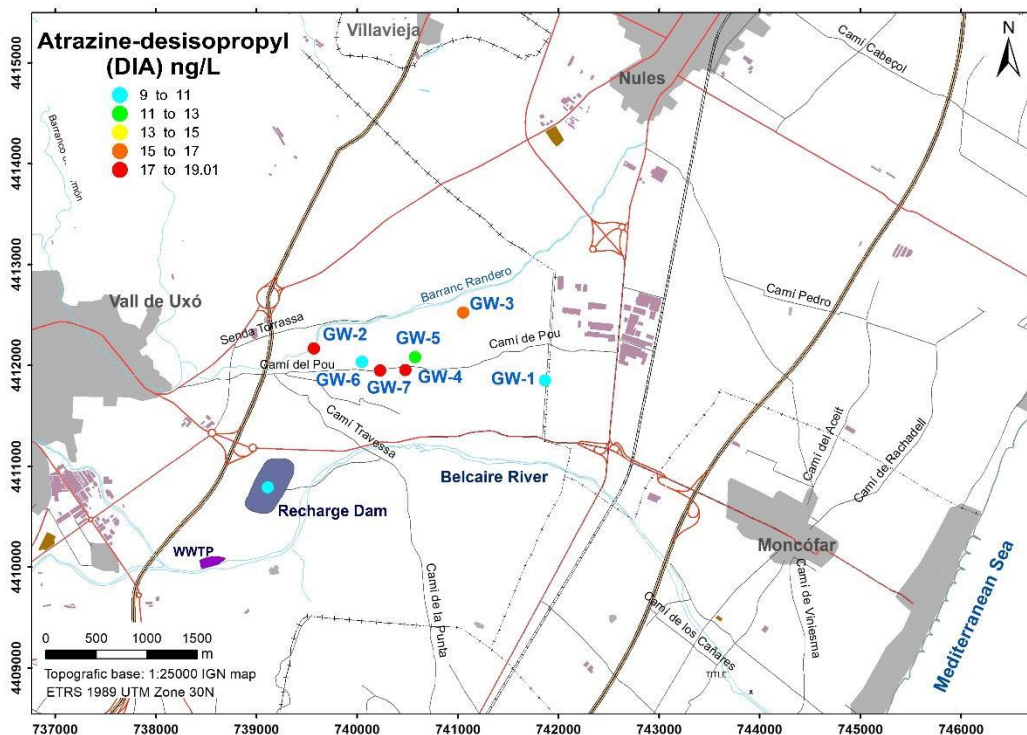


Figura 6. Màximes concentracions detectades d'atrazina-desisopropyl (DIA)

Origen: Aigües regenerades

El reg en l'àrea d'estudi és realitzat per GW. L'aigua de reg s'obté directament del pou o s'emmagatzema en basses de reg (IP). En el cas de les basses, l'aigua es distribueix a través d'una xarxa de rases i canonades, fins i tot entre els pous de reg hi ha canonades subterrànies que es comuniquen per a transferir l'aigua. En temps de necessitat d'aigua (estiu), les aigües IP es mesclen amb aigües residuals per a satisfer les necessitats de reg o es reguen directament amb l'aigua regenerada. D'altra banda, en temps de pluja extrema, els IP drenen els emmagatzemats per canals al riu Belcaire, per a evitar desastres o desbordaments. Els principals compostos relacionats detectats són: benzafibrat, carbamazepina, cenlafaxina i sulfametoxazol, vegeu els mapes de distribució en la Figura 7 i informació complementària (secció SI (Figures SI-4, SI-5 i SI-6)).

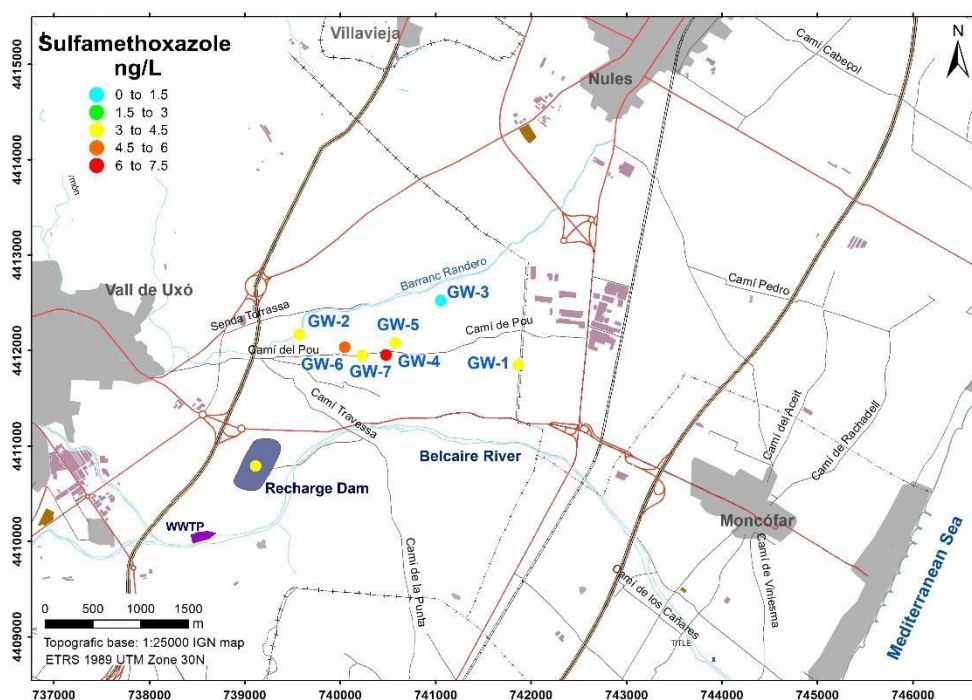


Figura 7. Màximes concentracions detectades de sulfamethoxazole.

3.3 Suggeriment de CEs com a indicadors de l'arribada d'aigües regenerades a les aigües subterrànies en mitjans detrítics a través de la zona de guals

Set compostos podrien ser bons indicadors de l'arribada d'aigua regenerada a les aigües subterrànies en aquífers amb característiques similars a l'àrea de Rambleta (predomini del sòl de material argilenc oposat al sòl de matèria orgànica). S'han detectat acetaminofén, bezafibrato, carbamazepina, irbesartan, primidona, sulfametoxazol i venlafaxina en més del 85 % en mostres de GW, però només hi ha quatre (acetaminofeno, carbamazepina, primidona i sulfametoxazol) que es presenten en poca concentració en l'EWW (< 150 ng/L) i la degradació del compost és inferior al 90 % (excepte gemfibrocil 73% i metropolol 86.5%). (Taula 3). Respecte a aquests compostos, el sulfametoxazol presenta una baixa tendència a l'adsorció del sòl perquè és altament resistent a una major biodegradació en el subsol (Lam *et al.* 2004). Aquestes característiques permeten detectar el compost en mostres de GW. D'altra banda, encara que s'ha detectat acetaminofén en aquest cas, Lesser *et al.* (2018) van mostrar que l'acetaminofén es va degradar i no es va detectar en GW, però no van especificar el tipus de sòl. En 2002 (Drewes *et al.* 2002) van assenyalar que tant la primidona com la carbamacepina són particularment atractives per als estudis de GW, perquè ambdues s'han detectat. Són més recalcitrants que altres compostos (Jurat *et al.* 2014b), però no s'especificuen les característiques de l'aquífer. Finalment, és necessari destacar la carbamazepina perquè a més de ser un bon indicador per a sòls amb poca matèria orgànica i caràcter argilenc, ja que s'ha demostrat que és apropiada per a sòls de matèria orgànica (Chefetz *et al.* 2008). Respecte a la venlafaxina, els estudis recents expliquen que no és un compost que es degenera fàcilment i ràpidament en el seu PT (Boix *et al.* 2016). Per tant, aquest comportament ajuda a preservar el compost en l'EWW, durant el procés de reg i posterior emmagatzematge en la zona de l'aquífer saturat.

4.- CONCLUSIONS

Tenint en compte l'escassetat de recursos hídrics en les àrees mediterrànies, l'ús d'aigua regenerada per al reg és una alternativa real. Probablement, aquest tipus de recurs es converteix en una font necessària de subsistència a mitjà termini si es compleixen les prediccions estimades sobre el canvi climàtic i el creixement de la població mundial. Per tant, per a conèixer l'existència, el comportament i la persistència d'aquests CE en el GW són la clau per a preservar la qualitat del GW contra la deterioració, i és necessari definir l'indadors ambientals per a un gran nombre de compostos no regulats.

Els resultats d'aquest estudi ajudaran a millorar la nostra comprensió de l'ocurrència espacial de CE en contextos GW similars, així com a proporcionar indicacions dels possibles efectes de l'ús intensiu d'aigua regenerada de l'EDAR per a reg en àrees agrícoles. Els resultats obtinguts poden proporcionar informació important de la gestió dels recursos hídrics sobre la destinació i el comportament dels compostos persistents (CE i pesticides) en sistemes naturals similars

4.1 Avaluació de l'ocurrència, distribució espacial i concentració de CE típics seleccionats en aigües subterrànies en un context agrícola comú

Els resultats mostren que els CE, inclosos els pesticides, s'han detectat en tots els punts de mostreig, per la qual cosa la contaminació afecta tota l'àrea d'estudi i no un sector en particular. Actualment, les PTAR convencionals (sistema de tractament primari i secundari) tenen una baixa eficàcia en l'eliminació de la majoria dels CE, per tant, és habitual trobar-les en l'EWV com s'ha corroborat en aquest estudi. D'altra banda, s'ha observat que en altres llocs del planeta s'han detectat CE i pesticides, la qual cosa indica que és un problema global i no local.

4.2 Identificació de fonts de contaminació per CEs

Encara que es poden observar xicotetes fonts de contaminació puntual (abocadors il·legals o tancats i descàrregues antigues contaminades en el riu Belcaire) en l'àrea, el reg amb aigua recuperada de la PTAR és la principal font de contaminació en el GW de l'àrea. Els contaminants (compostos farmacèutics) oposats en GW són els detectats en l'EWV, encara que en diferents concentracions. Quant a les CE, la seua detecció en l'aigua subterrània revela el seu moviment a través de la zona no saturada, fins i tot tenint en compte les característiques de l'àrea, el reg per degoteig, com en l'àrea d'estudi (optimitzant al màxim el recurs), aqüífers amb predomini de sòl argilenc oposat al sòl de matèria orgànica i 40-15 m de grossària de zona no de gual. En el cas dels herbicides estudiats, s'ha revelat la persistència d'aquests contaminants, que es va detectar dècades després de suspendre'n l'ús, en el cas de simazina, DIA i DEA, i, pocs anys després del seu ús, la terbutilazina.

4.3 Suggeriment de COEs com a indicadors de l'arribada d'aigua regenerada a aqüífers detrítics heterogenis

Una de les tasques indispensables dins de la gestió dels recursos hídrics és el control de contaminants. Per a dur a terme el seguiment, els CE detectats com acetaminofén, carbamazepina, primidona i sulfametoxazol podrien ser bons indicadors de l'arribada d'aigua recuperada a l'aigua subterrània en aqüífers amb característiques similars a l'àrea de la Rambleta (predomini del sòl de material argilenc oposat al sòl de matèria orgànica, 40-15 m de la ZNS i aqüífer no confinat). En general, s'ha suggerit com a marcador d'aigües residuals a causa

de la seua resistència a la degradació en les EDAR municipals. Aquests compostos es presenten en poca concentració en l'EWV (<150ng/L) però s'han detectat en la majoria de les mostres d'aigua subterrània analitzades (mostres de GW), la qual cosa suggereix la seua tendència a aconseguir l'aigua subterrània. Entre els compostos nomenats, és necessari destacar la carbamazepina perquè a més de ser un bon indicador per a sòls amb poca matèria orgànica i caràcter argilenc, ja que s'ha demostrat que és apropiada per a sòls de matèria orgànica (Chefetz *et al.* 2008). D'altra banda, es demostra que independentment d'EWV, gemfibrozil, pantoprazol, trimetopríma i valsartan no han d'usar-se com a indicadors de l'arribada d'aigua recuperada a l'aquífer amb les característiques esmentades anteriorment, perquè quasi no s'han detectat en mostres de GW a pesar que concentracions fins i tot valsartan, amb una concentració màxima de més de 23.000 ng/L, només s'ha detectat en una mostra de GW amb una concentració de 9.5 ng/L. Això es deu al fet que el compost presenta facilitat per a transformar-se en PT (Boix *et al.* 2016) i, en menor mesura, per a retindre's en la zona de guals, que en aquest cas té una profunditat mitjana de 20 m.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha sigut possible gràcies a l'ajuda rebuda de la Direcció General d'Aigua de la Conselleria de Medi Ambient, Desenvolupament Rural, Emergència Climàtica i Transició Ecològica, del Govern Valencià, per a l'execució en 2020 de projectes d'investigació aplicats als recursos hídrics en el Comunitat valenciana

REFERÈNCIES

aran N, Mouvet C, Negrel O (2007) Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévillers, France). *Environmental Pollution*. Vol 148:729-738

Barra A, Fajardo C, Grenni P, Saccà CL, Amalfitano S, Ciccoli R, Martin M, Gibello A (2009), The role of a groundwater bacterial community in the degradation of the herbicide terbuthylazine. *FEMS Microbiology Ecology*, Vol 71 (1), 127-136, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00787.x>

Barceló, D. & López de Alda, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf (August, 2019)

Benijts T, Lambert W, De Leenheer A (2004). Analysis of Multiple Endocrine Disruptors in Environmental Waters via Wide-Spectrum Solid-Phase Extraction and Dual-Polarity Ionization LC-Ion Trap-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 76 (3) 704-711 <https://doi.org/10.1021/ac035062x>

Bijlsma L, Beltrán E, Boix C, Sancho JV, Hernández F (2014). Improvements in analytical methodology for the determination of frequently consumed illicit drugs in urban wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 406: 4261–72. Doi:10.1007/s00216-014-7818-4

Boix C, Ibáñez M, Sancho JV, Rambla J, Aranda JL, Ballester S, Hernández F (2015). Fast determination of 40 drugs in water using large volume direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* 131, 719–27. Doi:10.1016/j.talanta.2014.08.005

Boix C, Ibáñez M, Fabregat-Safont D, Morales E, Pastor L, Sancho JV, Sánchez-Ramírez JE, Hernández F (2016). Behaviour of emerging contaminants in sewage sludge after anaerobic digestion. *Chemosphere*, 163: 296-304. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.098

Candela L, Tamoh K, Vasdillo I, Valdes-Abellan J (2016). Monitoring of selected pharmaceuticals over 3 years in a detrital aquifer during artificial groundwater recharge. *Environmental Earth Sciences*, Vol 75: 244

Canerot J (1974). *Recherches géologiques aux confins des Chaines Ibériques et Catalanes. Espagne.* Univ Paul Sabatier. Toulouse

Chefetz B, Mualem T, Ben-Ain J (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 73(8):1335-1343

Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the Council of 12th of December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.

Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

Daughton CG (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*. Vol 24:711–32.

Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and waste water (DEMEAU, 2017). Accessible online: <https://demeau-fp7.eu/> (December, 2017)

Drewea JE, Heberer T, Reddersen K (2002). Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Science and Technology*, 46 (3): 73-80. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0058>

Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana (EPSAR, 2019). Accessible online: www.epsar.gva.es (August 2019)

Fidelibus MD, Giménez E, Morell I, Tulipano L (1992). Salinization processes in the Castellón plain aquifer. In: Custodio, E.; Galofré, A. (Eds.). *Study and Modelling of Salt Water Intrusion into Aquifers*. Proc. 12th Saltwater Intrusión Meeting. 267-283. Barcelona.

Fram MS, Belitz K (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*. Vol 409: 3409-3417.

García-Menéndez O, Morell I, Ballesteros BJ, Renau-Pruñonosa A, Renau-Llorens A, Esteller MV (2016). Spatial characterization of the seawater upconing process in coastal Mediterranean aquifer (Plana de Castellón, Spain): evolution and controls. *Environmental Earth Sciences*. Doi: 10.1007/s12665-016-5531-7

García-Menéndez O, Ballesteros BJ, Renau-Pruñonosa A, Morell I, Mochales T, Ibarra PI, Rubio FM (2018). Using electrical resistivity tomography to assess the effectiveness of managed aquifer recharge in a salinized coastal aquifer. *Environmental Monitoring Assessment*. Doi: 10.1007/s10661-017-6446-9.

Geng Y, MA J, Jia R, Xue L, Tao C, Li C, MA X, Lin Y (2013). Impact of long-term atrazine use on groundwater safety in Jilin Province, China. *Journal of Integrative Agriculture*. Vol 12: 305-313

Giménez, E. 1988. Caracterización hidroquímica de la intrusión marina en acuíferos detríticos costeros. Aplicación a los acuíferos de Oropesa, Castellón y Gandía (provincias de Castellón y Valencia). Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (Spain).

Giménez E, Morell I, Esteller MV (1989). La sobreexplotación en relación con el incremento del cultivo de regadío en la provincia de Castellón. *Temas Geológicos-Mineros*, 10, III:357-370.

Giménez E, Morell I, Renau A (2004). Geoquímica isotópica del boro en el acuífero de la Plana de Castellón. VIII Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos XXVI*: 137-146. Zaragoza.

Giménez-Forcada E, Vega M (2015). Arsenic, barium, strontium and uranium geochemistry and their utility as tracers to characterize groundwaters from the Espadán–Calderona Triassic Domain, Spain. *Science of Total Environment*, 512-513C: 599-612. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.010

Gracia-Lor E, Sancho JV, Hernández F (2011). Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1218, 2264–2275. doi:10.1016/j.chroma.2011.02.026

Gracia-Lor E, Sancho JV, Serrano R, Hernández F (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, Vol 87: 453-462

Graymore M, Stagnitti F, Allison G (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystem. *Environmental International*, Vol 26: 483-495

Gómez JD, López-Geta JA, Garrido E (2003). The state of seawater intrusion in Spain. Coastal aquifers intrusion technology. IGME (Ed.) ISBN: 84-7840-470-8.

Gros M, Rodríguez-Mozaz s, Barcelo D (2012). Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem *Journal of Chromatography A*. Vol 1248: 104- 121

Hansen AM, Treviño-Quintanilla LG, Máquez-Pacheco H, Villada-Canela M, González-Márquez LC, Guillén-Garcés RA, Hernández-Antonio A (2013). Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminantes Ambientales*, Vol 29: 65-84.

Hernández F, Ibáñez M, Portolés T, Cervera I (2015). Advancing towards universal screening for organic pollutants in Waters. *Hazardous Materials*. Vol 282:86-95

Hughes SR, Kay P, Brown LE (2012). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science & Technology*. Vol 47 (2): 661-677.

Instituto Nacional de Estadística (INE, 2019). Accessible online: www.ine.es. (September 2019).

Valencian Institute of Agricultural Research (IVIA 2016) <http://riegos.ivia.es/> (July 2019)

Jayachandran K, Steinheimer TOR, Somasundaram L, Moonman TB, Kanwar RS, Coats JR (1994). Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *Journal of Environmental Quality*, 23: 311-319

Jones-Lepp TL, Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN (2004). Polar Organic Chemical Integrative Sampling and Liquid Chromatography–Electrospray/Ion-Trap Mass Spectrometry for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 47(4): 427-439. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-3146-6>

Jurado A, Mastroianni N, Vázquez-Suñe E, Carrera J, Tubau I, Pujades E, Postigo C, Lopez de Alda M, Barceló D (2012a) “Drugs of abuse in urban groundwater. A case study: Barcelona”. *Science of the Total Environment* 424 (2012) 280-288. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.074.

Jurado A, Vázquez-Suñe E, Carrera J, López de Alda M, Pujades E, Barceló D (2012b). Emerging contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in an European context. *Science of Total Environment*, Vol 440: 82-94

Jurado A, P. Gago-Ferrero, E. Vázquez-Suñe, J. Carrera, E. Pujades, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló (2014a). Urban groundwater contamination by residues of UV filters. *Journal of Hazardous Materials*, 271 (2014) 141–149. Doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.036

Jurado A; R. López-Serna; E. Vázquez-Suñe; J. Carrera; E. Pujades; M. Petrovic; D. Barceló (2014b) Occurrence of carbamazepine and five metabolites in an urban aquifer. *Chemosphere*, 115 (2014) 47–53. Doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.014

Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ (2008). Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol 391:1293-1308

Nödler K, Hillebrand O, Idzik K, Strathmann M, Schipperski F, Zirlewagen J, Licha T (2013). Occurrence and fate of the angiotensin II receptor antagonist transformation product valsartan acid in the water cycle – A comparative study with selected β -blockers and the persistent anthropogenic wastewater indicators carbamazepine and acesulfame. *Water Research*, 47: 6650-6659

Meffe R, de Bustamente I (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment*, Vol 481:280-295

Morell I, Giménez E, Esteller MV (1987). Ejemplo de utilización de registros verticales de conductividad, temperatura, pH y oxígeno disuelto. Aplicación a los acuíferos de Oropesa-Torreblanca y Moncofar (Castellón). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XI: 171-182.

Morell I, Giménez E, Esteller MV (1996) Application of principal components analysis to the study of salinization of the Castellon Plain (Spain). *Science of the Total Environment*. Vol 177: 161-171

Musolff A, Leschik S, Möder M, Strauch G, Reinstorf F, Schirmer M (2009). Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, Vol 157:3069-3077

Lam M, Young CJ, Brain RA, Johnson DJ, Hnason MA, Wilson CJ, Richards SM, Solomon KR, Mabury SA (2004). Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, [23 \(6\)](https://doi.org/10.1897/03-421). <https://doi.org/10.1897/03-421>

Lesser LE, Mora A, Moreau C, Mahlkecht J, Hernández-ANtoio A, Ramírez AI, Barrios-Piña H (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, Vol. 198: 510-521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>

Lin Y, Lai WW, Tung H, Lin AY (2015): Occurrence of pharmaceuticals, hormones and perfluorinated compounds in groundwaters in Taiwan. *Environmental Monitoring Assessment*, Vol 187: 256

Loch JP, Verdam B (1989). Pesticide residues in groundwater in Netherlands: state of observations and future directions of research. *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Bodem- und Lufthygiene*, 79:349-363

Loos R, Carvalho r, António DC, Comero S, Locoro G, Tavazzi S, PARacchini B, Chiani M, Lettieri t, Blaha L, Jarosova B, Voorspoels S, Servaes K, Haglund P, Fick J, Lindberg RH, Schwesig D, Gawlik BM (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, Vol 47:6475-6487

López Gutiérrez J, García-Menéndez O, Ballesteros B.J, (2010). The origins of mercury found in the coastal aquifer of la Plana de Castellón (Eastern Spain). *Boletín Geológico y Minero*, 121(3):279-298

López-Serna R, A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. Petrović and D. Barceló (2013a). Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution* 174 (2013) 305-315. Doi: [10.1016/j.envpol.2012.11.022](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.022)

López-Serna R, Kasprzyk-Hordern B, Petrovic M, Barceló D (2013). Multi-Residue enantiomeric analysis of pharmaceuticals and their active metabolites in the Guadalquivir River basin (South Spain) by chiral liquid chromatography couple with tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 405: 5859-5873

Pal A, Gin KYH, Lin AYC, Reinhard M (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, Vol: 408 (24): 6062-6069

Papageorgiou M, Kosma C, Lambropoulou d (2016). Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of the Total Environment*, Vol 543:547-569

Pereira AMPT, Silva LJC, Lino CM, Meisel LM, Pena A (2016). Assessing environmental risk of pharmaceuticals in Portugal: An approach for the selection of Portuguese monitoring stations in line with directive 2013/39/EU. *Chemosphere*, Vol 144: 2507-2515.

Petrie B, Baden R, KAsprzyk-Hordern B (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, Vol 75:3-27

Pitarch E, Cervera MI, Portolés T, Ibáñez M, Barreda M, Renau-Pruñonosa A, Morell I, López F, Albarrán F, Hernández F (2016). Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surroundings of a solid-waste treatment plant of Castellón. *Science of the Total Environment*, Doi:10.1016/j.citotenv.2015.12.166

Postigo C, Barceló D (2014). Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Science of the Total Environment*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.019>.

Ren J, Jiang K (2002). Atrazine and its degradation products in surface and ground waters in Zhangjiakou District, China. *Chinese Science Bulletin*, Vol 47:1612-1616

Renau-Llorens EA (2010). Elementos minoritarios y traza en la masa de agua subterránea 080.021 (Plana de Castelló). Origen y procesos asociados. PhD Thesis. Universitat Jaume I, Castellón de la Plana (Spain). ISBN: 978-84-695-3675-9

Sacher F, Lange FT, Brauch H, Blankenhorn I (2001). Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods and results of monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, Vol 938:199-210.

SANCO/12571/2013; European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. http://www.accredia.it/UploadDocs/4584_AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf.

Schriks M, Heringa MB, van der Kooi MM, de Voogt P, van Wezel AP (2010). Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Resesearch*, Vol 44 (2): 461-476

Siemens J, Huschek G, Siebe C, Kaupenjohann M (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley, *Water Research*. Vol 32: 2124-2134

Sorensen JPR, Lapworth DJ, Nkhuwa DCW, Stuart ME, Goody DC, Bell RA, Chirwa M, Kabika J, Liemisa M, Chibesa M, Pedley (2015). Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research*, Vol 72: 51-56

Stankiewicz A, Giebultowicz J, Stankiewicz U, Wroczynski P, Nalecz-Jawecki G (2015). Determination of selected cardiovascular active compounds in environmental aquatic samples- Methods and results, a review of global publications from the last 10 years. *Chemosphere*, Vol 138: 642-656

Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, Vol 416:1-21

Subedi B, Codru N, Dziewulski DV, Wilson LR, Xue J, Tun S, Braun-Howland E, Minihane C, Kannan K (2015). A pilot study on the assessment of trace organic contaminants including pharmaceuticals and personal care products from on-site wastewater treatment system along Skaneateles Lake in New York State, USA. *Water Research*, Vol 72:28-39

Tubau I, Vázquez-Suñé E, Carrera J, González S, Petrovic M, López de Alda M, Barceló D (2010). Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate surfactants in urban groundwater. Barcelona case study. *Journal of Hydrology*, 383 (1-2), 102-110. Doi:10.1016/j.jhydrol.2009.11.030.

Tubau I, Vazquez-Suñe E, Carrera J, Valhondo C, Criollo R (2017). Quantification of Groundwater Recharge in Urban Environments. *Science of Total Environment*, 592 (391-402). Doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.118.

Tajla KM, Kaukonen S, Kilpi-Koski J, Malin I, Kairesalo T, Romantschuk M, Tuominen J, Kontro MH (2008). Atrazine and terbutryn degradation in deposits from groundwater environment with the Boreal region in Lathi, Finland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol 56: 11962-11968.

Tappe W, Groeneweg J, Jantsch B (2002). Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation*, Vol 13 (1): 3-10.

Thurman EM, Meyer MT, Mills MS, Zimmermann LR, Perry CA (1994). Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. *Environmental Sciences Technology*, Vol 28: 2267-2277

Vulliet E, Cren-Olivé C (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, Vol 159: 2929-34

Watababe Y, Bach LT, Dinh PV, Prudente M, Aguja S, Phay N, Nakata H (2016). Ubiquitous detection of artificial sweeteners and iodinated X-ray contrast media in aquifer environmental and wastewater treatment plant samples from Vietnam, the Philippines and Myanmar. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 70: 671-681

Worrall F, Koplin DW (2004) Aquifer vulnerability to pesticide pollution-Combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*, Vol 293: 191-204

Zeitzschmann F, Stützer C, Jekel M (2016). Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater-Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Research*, Vol 92:180-187.