



Identificación de contaminantes emergentes en las aguas subterráneas de la Plana de Castellón. Detección y causas

Proyecto de investigación aplicada a los recursos hídricos en la Comunidad Valenciana

Ejercicio 2020

Financiado por la Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica

EQUIPO DE TRABAJO

Ignacio Morell Evangelista	Catedrático de Hidrogeología
Félix Hernández Hernández	Catedrático de Química Analítica
Francisco López Benet	Catedrático de Química Analítica
Arianna Renau Pruñonosa	Investigadora del IUPA
Olga García Menéndez	Investigadora del IGME

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

Esta memoria sintetiza los resultados obtenidos en el proyecto de investigación aplicada a los recursos hídricos en la Comunidad Valenciana, que ha sido realizado con la ayuda de la Dirección General del Agua, de la Consellería de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica, de la Generalitat Valenciana.

La investigación realizada se refiere a la identificación de los mecanismos de recarga y migración que están en el origen de la presencia de contaminantes emergentes en las aguas subterráneas de la mitad meridional de la Plana de Castellón.

Este trabajo se enmarca en una investigación de mayor cobertura que desde hace años lleva a cabo el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas sobre recarga artificial y los procesos hidrodinámicos e hidrodinámicos asociados.

El objetivo último de este trabajo es establecer una metodología controlada de la recarga para luchar contra la intrusión marina en los acuíferos costeros.

La recarga artificial, en sentido estricto, consiste en la introducción consciente y directa de agua en el seno de un acuífero. Existen diversos mecanismos de recarga artificial, principalmente a través de pozos o balsas de recarga, pero también se pueden aplicar otros métodos de recarga inducida, como pueden ser favorecer la infiltración en ríos o provocar la percolación mediante inundaciones controladas o simplemente mediante riego.

En cualquier caso, la recarga artificial provoca notables modificaciones hidrodinámicas e hidrogeoquímicas. Las primeras, es decir, las modificaciones hidrodinámicas, consisten principalmente en el ascenso más o menos localizado de la superficie piezométrica, aunque también pueden consistir en alteraciones del régimen de flujo o en afecciones a otras masas de agua con las que estuviera conectado el acuífero recargado. En todo caso, el objetivo es aumentar el almacenamiento en el acuífero y obtener de ello efectos positivos adicionales, como puede ser, y ese es nuestro caso, el desplazamiento hacia el mar del agua salina intruida.

El control de las modificaciones hidrogeoquímicas, por su parte, tiene mayor complejidad, porque dependen de las características físico-químicas del agua de recarga, las del agua residente y de la interacción de ambas con la matriz del acuífero.

En el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas se ha abordado esta problemática y se ha realizado un ensayo piloto de recarga artificial en el área de la Rambleta (Vall de Uxó). Las principales conclusiones obtenidas son que la recarga se ha demostrado eficiente en el retroceso de la interfase agua dulce – salina y que una actuación continuada podría garantizar la recuperación de la calidad original del agua del acuífero a medio plazo.

Además de los efectos hidrodinámicos conseguidos (elevación del nivel piezométrico, activación del flujo natural y retroceso de la interfase), se han controlado también los

procesos hidrogeoquímicos asociados, no solo los relacionados con la salinidad (cloruros esencialmente) sino también el comportamiento de otros compuestos contaminantes, como los nitratos, y los contaminantes emergentes, cuyo origen parece estar ligado al riego con aguas residuales, que se utilizan debido a la alta salinidad del agua residente.

Aunque al final del artículo se muestra nuestro reconocimiento a la Dirección General del Agua por su ayuda, queremos hacer constar que sin su colaboración no habría sido posible realizar este trabajo adicional, que complementa las investigaciones previas y que, por otra parte, refuerza el conocimiento sobre los contaminantes emergentes en aguas, que ha sido la línea de trabajo desarrollada en colaboraciones previas de la Dirección General del Agua con nuestro Instituto.

Identificación de contaminantes emergentes en las aguas subterráneas de la Plana de Castellón. Detección y causas

RESUMEN

El deterioro de la calidad del agua subterránea se ha convertido en un problema importante en muchos acuíferos. En áreas urbanas, industriales y agrícolas, se puede encontrar una gran variedad de contaminantes que se introducen en el acuífero a través de diferentes mecanismos. Los contaminantes emergentes (CE) corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a una futura regulación, según la investigación sobre sus posibles efectos sobre la salud.

El riego constituye una importante fuente potencial de contaminación que podría afectar a los cultivos, el suelo, las aguas subterráneas y los ecosistemas asociados. La Plana de Castellón (España) es una zona costera caracterizada por una agricultura intensiva de cítricos desde los años 70. El agua de riego proviene tanto de aguas superficiales (río Mijares) como subterráneas. Durante los últimos años, debido a la escasez de agua en algunos sectores, los agricultores están utilizando una mezcla de agua subterránea con agua recuperada de una EDAR para el riego de cítricos.

Como resultado, se encuentra una amplia gama de contaminantes orgánicos en este acuífero. Los objetivos del presente estudio han sido: i) evaluar la ocurrencia, distribución espacial y concentración de CE típicos seleccionados, incluidos 32 antibióticos, 8 UVF y 2 fármacos antiinflamatorios no esteroideos en aguas subterráneas en un contexto agrícola común, ii) identificación de mecanismos de contaminación como origen de los CE y iii) Sugerir CE como indicadores de llegadas de agua recuperada en acuíferos detríticos heterogéneos.

Hoy en día, las EDAR convencionales (sistema de tratamiento primario y secundario) tienen baja eficacia en la eliminación de la mayoría de las CE, por lo tanto, es habitual encontrar CE en el agua efluente como se ha demostrado en este estudio. Por lo tanto, en las áreas que utilizan aguas residuales para riego, se debe controlar la presencia de estos contaminantes.

Para llevar a cabo el seguimiento, los CE detectados, como acetaminofén, carbamazepina, primidona y sulfametoxazol, podrían ser buenos indicadores de la llegada de agua recuperada al agua subterránea en acuíferos con características similares al área de estudio (predominio del suelo de material arcilloso) En general, se han sugerido como marcador de aguas residuales debido a su resistencia a la degradación en las EDAR municipales. Los resultados obtenidos pueden proporcionar información importante sobre la gestión de los recursos hídricos sobre el destino y el comportamiento de los compuestos persistentes en contextos de acuíferos similares.

PALABRAS CLAVE: Contaminantes emergentes, gestión del agua, aguas residuales, acuífero detrítico

1. INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del agua subterránea se ha convertido en un problema importante en muchos acuíferos. En áreas urbanas, industriales y agrícolas, se puede encontrar una gran variedad de contaminantes que se introducen en el acuífero a través de diferentes fuentes de recarga. Además, el agua subterránea puede ser una fuente alternativa de suministro de agua en áreas de clima árido y semiárido. Una evaluación adecuada de la calidad del agua subterránea es obligatoria. Los contaminantes emergentes (EC) son compuestos de diferente origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente, o las posibles consecuencias del mismo, han pasado largo tiempo desapercibidas (Barceló y López de Alda, 2008). Estos compuestos se identificaron recientemente como nuevos contaminantes o no se reconocen como tales y su presencia en el medio ambiente se ha detectado gracias al desarrollo de nuevos métodos analíticos cada vez más sensibles (Daughton, 2004; Meffe y de Bustamante, 2014). Los CE incluyen una amplia variedad de compuestos (y sus metabolitos) como pesticidas polares, drogas, productos industriales, drogas de abuso, productos para el cuidado personal, etc. (Pal et al 2010; Schriks et al 2010; Tubau et al 2010; Hughes et al 2012; Jurado et al 2012a; Postigo y Barceló, 2014; Sorensen et al 2015). Sus posibles efectos ecológicos y para la salud causan una preocupación creciente (Gracia-Lor et al 2011; Bijlsma et al 2014, Hernández et al 2015). Los CE corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos para una futura regulación, dependiendo de la investigación sobre sus posibles efectos sobre la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. Los estudios relacionados con los CE se centran principalmente en tres grupos principales: (1) los relacionados con la evaluación de la presencia en aguas superficiales como ríos, aguas residuales, aguas tratadas (Kasprzyk-Hordern et al 2008 ; Gracia-Lor et al 2011; Gracia-Lor et al 2012; Gros et al 2012; Loos et al 2013; López-Serna et al 2013a y 2013b; Meffe y de Bustamante, 2014; Bijlsma et al 2014; Subedi et al 2015 ; entre otros); (2) la evaluación del destino y la ocurrencia en aguas subterráneas (principalmente en áreas urbanas) (Musolff et al 2009; Vulliet y Cren-Olivé, 2011; Jurado et al 2012b; Stuart et al 2012; Jurado et al 2014a y 2014b; Lin et al 2015; Pitarch et al 2016; Tubau et al 2017); y (3) en áreas agrícolas donde la demanda de agua es mayor que los recursos naturales disponibles y las aguas residuales, los efluentes de las EDAR y las aguas recuperadas constituyen una fuente importante de riego. En consecuencia, el riego constituye una importante fuente potencial de contaminación que podría afectar los cultivos, el suelo, las aguas subterráneas y los ecosistemas asociados. Como ejemplo, se sabe que desde los años 70, el uso de pesticidas (por ejemplo, atrazina) en las zonas de cultivo del Mediterráneo ha ido en aumento hasta los últimos años, cuando tanto los usuarios de la tierra como la administración pública eran conscientes de su potencial nocivo. efectos sobre los ecosistemas y la salud humana (Jones-Lepp et al 2004; Loch y Verdam 1989; Jayachandran et al 1994; Ren y Jiang 2002; Baran et al 2007; Geng et al 2013; Pitarch et al 2016, entre otros.

Además, según la directiva 2006/118 / CE, el agua subterránea es el cuerpo de agua dulce más grande de la Unión Europea, pero también es el más sensible (Jurado et al 2012b). Por lo tanto, una evaluación adecuada de la calidad del agua subterránea requiere la identificación de dichos contaminantes, a fin de preservar la calidad del agua subterránea para permitir su consumo o uso, evitando posibles problemas de salud (Directiva 2013/39/UE).

La parte sur de La Plana de Castellón (España) (Figura 1) es una zona costera caracterizada por tener una agricultura intensiva de cítricos desde los años 70. Tradicionalmente, el 100% del agua de riego provenía del agua subterránea. Durante las últimas décadas, los agricultores están utilizando una mezcla de agua subterránea con agua recuperada de una EDAR para regar los cítricos. Esta situación se debe a la escasez y la baja calidad de los recursos hídricos (agua

subterránea), en algunos períodos de sequía, el aumento de la salinidad por la intrusión de agua de mar.

Como resultado, se encuentra una amplia gama de contaminantes orgánicos en estos acuíferos. Dado que estos contaminantes alcanzan las aguas subterráneas, su ocurrencia y destino depende, de la recarga, del transporte subterráneo simultáneo y los procesos biogeoquímicos. Los objetivos del presente estudio fueron: i) evaluar la ocurrencia, distribución espacial y concentración de CE típicas seleccionadas en un contexto agrícola común, ii) identificación de las fuentes de recarga (contaminación) como origen de los CE y iii) sugerir CE como Indicadores de llegadas de agua recuperada en acuíferos heterogéneos detríticos.

Seleccionamos esta área de estudio por las siguientes razones: (1) Este sitio ha sido caracterizado con precisión en estudios hidrogeológicos previos y (2) estudios previos han reportado la presencia de diferentes contaminantes y CE. Se prevé que los resultados de este estudio ayudarán a mejorar nuestra comprensión de la ocurrencia espacial de CE en contextos de aguas subterráneas similares, así como proporcionar indicaciones de los posibles efectos del uso intensivo de agua recuperada de PTAR para riego en áreas agrícolas

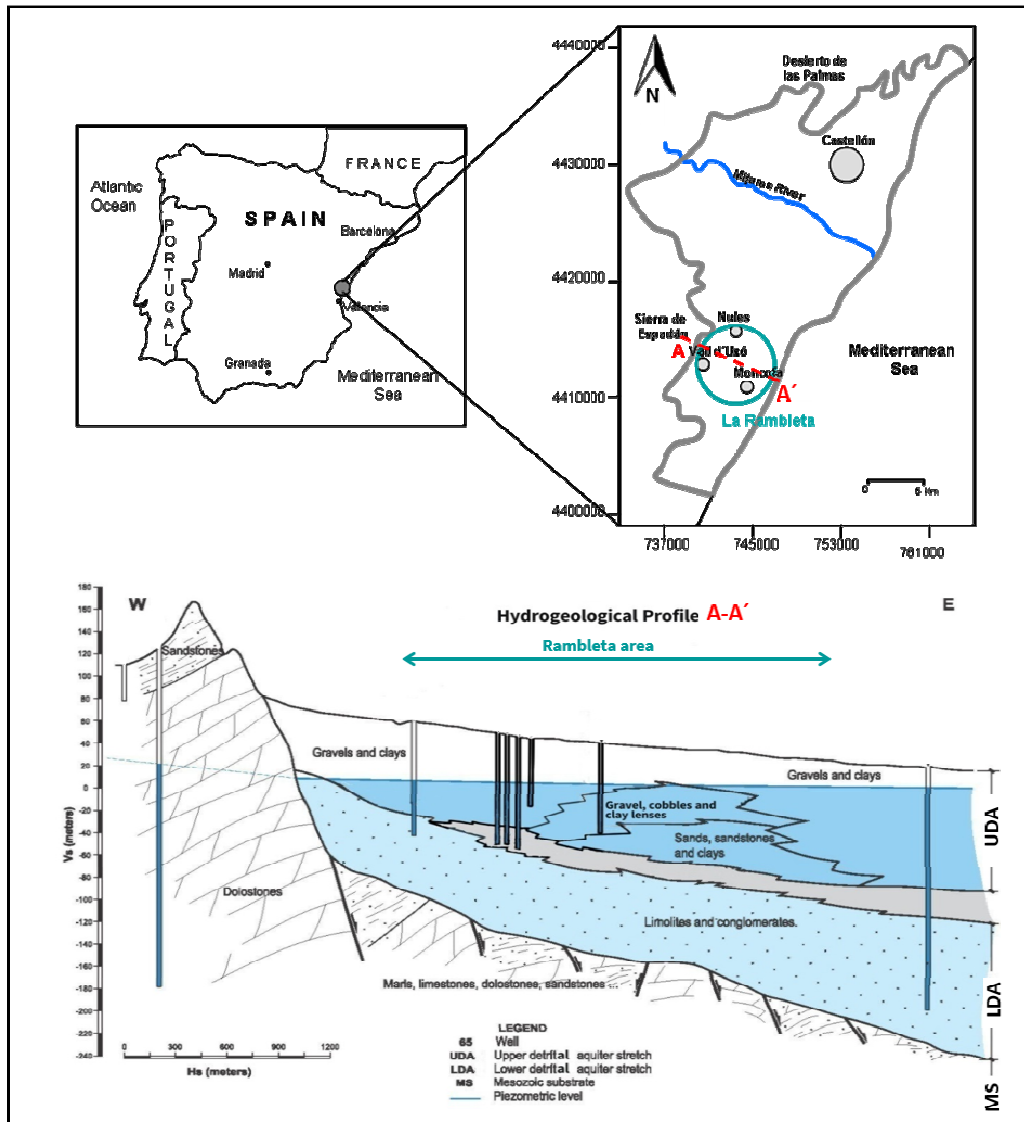


Figura 1. Situación del área de estudio y corte hidrogeológico (García-Menéndez et al 2018)

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Descripción del área de estudio

A lo largo de la costa mediterránea española, hay una serie de llanuras costeras que albergan acuíferos esencialmente detríticos de gran interés hidrogeológico. Su morfología plana se extiende desde el nivel del mar (Este) hasta las elevaciones tierra adentro (Oeste). El sitio de estudio (el área de la Rambleta, el acuífero Plana de Castellón) presenta estas características típicas (Figura 1). Esta área tiene clima mediterráneo, caracterizado por inviernos suaves, veranos calurosos y precipitaciones irregulares. Desde 2007 hasta 2016, la precipitación media anual fue de 506 mm/año, que oscila entre 696 y 286 mm/año. (IVIA, 2016). Esta área, anteriormente dedicada a la agricultura (sobre todos los cultivos de cítricos), ahora es compatible con algunos pequeños asentamientos industriales y núcleos urbanos. La alta demanda de agua provoca una explotación intensa y continua de los recursos de aguas. La explotación intensiva de aguas subterráneas hasta finales de los años 70 causó la intrusión de agua de mar que afecta a una parte significativa del área de estudio con la consiguiente disminución de la calidad del agua subterránea (Renau-Llorens 2010; García-Menéndez et al 2016).

Los diferentes estudios llevados a cabo en la parte sur de La Plana de Castellón se detallan sobre geología (Canerot 1974) e hidrogeología (Giménez 1988; Giménez et al 1989). También se han abordado temas específicos, como los estudios sobre salinización, intrusión de agua de mar y contaminación (metales pesados, CE, nitrato, ...) de las aguas subterráneas (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 y Vega 2015; García-Menéndez et al 2016; Pitarch et al 2016).

Con respecto al contexto socioeconómico de esta área, la actividad principal es la agricultura de cítricos. Es interesante resaltar la actividad industrial del área, con un polígono industrial ubicado al este del área de la Rambleta. Además, existe una extensa red de tuberías que conectan los estanques de riego con pozos y pozos de riego, que se utilizan para transferir agua en tiempos de escasez de agua o de baja calidad del agua subterránea entre zonas.

2.2. Rasgos hidrogeológicos

El acuífero de La Plana de Castellón consiste en capas y lentes de conglomerados, arenas y gravas, intercaladas y contenidas dentro de una serie de arcilla limosa, que forman una sola unidad acuífera, de edad pliocuaternario (Figura 1). Es una cuenca tectónica formada durante el Terciario como resultado de la distensión neógena, generando un complejo de hores y grabens que continúan bajo el mar. En el área de Rambleta se reconocen dos formaciones: el acuífero detrítico superior (UDA) y el acuífero detrítico inferior (LDA), respectivamente (García-Menéndez et al 2016). La UDA (80-90 m de profundidad) está formado por conglomerados, arenas y gravas con una proporción significativa de materiales finos. El LDA (50-100 m de profundidad) contiene una mayor proporción de arcillas pero también tiene limolitas, areniscas y conglomerados. La serie se superpone a estratos mesozoicos de permeabilidad variable: calizas, margas y dolomías triásicas (facies Muschelkalk), areniscas ortocuarcíticas (facies Buntsandstein) y margas con yesos (facies Keuper). Los parámetros hidrodinámicos UDA muestran una gran variabilidad, donde la transmisividad está en el rango entre 500 m²/d y 6000 m²/d (más alto cerca de la costa), mientras que la permeabilidad hidráulica varía de 40

a 110 m/d. El coeficiente de almacenamiento está entre 5 y 10%, característicos de un acuífero detrítico no confinado. Los caudales específicos de bombeo varían entre 5 y 10 l/s/m. La permeabilidad UDA es bastante alta, siendo explotada por la mayoría de los pozos, que LDA, que es menos permeable. (Morell et al 1996; Renau-Llorens 2010).

Antes de alcanzar un alto grado de explotación, la dirección del flujo de agua subterránea era NNW-SSE, con un gradiente continuo. Desde la década de los 1970, en el área de estudio se intensificó la actividad agrícola. Antes de 1970, la cantidad de agua subterránea bombeada en el área de la Rambleta era de alrededor de 5 hm³/a. Esta situación alcanzó un máximo a mediados de los noventa con una extracción total de alrededor de 25 hm³/a, que fue disminuyendo progresivamente, alcanzando los 14 hm³/a durante los últimos años (García-Menéndez et al 2016). Esta reducción se ha debido a que los sistemas de riego se han modernizado y optimizado, y a que, debido a la pérdida de calidad del agua subterránea, el agua recuperada de la EDAR de Vall de Uxó, ubicada a 2 km al suroeste del área de estudio, se han incorporado alrededor de 2,5 hm³/año a la red de riego.

Debido a la explotación de las aguas subterráneas, la situación piezométrica de las aguas subterráneas ha cambiado notablemente desde 1970. El mapa piezométrico (Figura 2) muestra dos mínimos, uno en el oeste y el otro en el centro del área. Estas dos depresiones modifican la dirección natural del flujo de agua subterránea y causaron en su momento un aumento importante de la intrusión de agua de mar (García-Menéndez et al 2016).

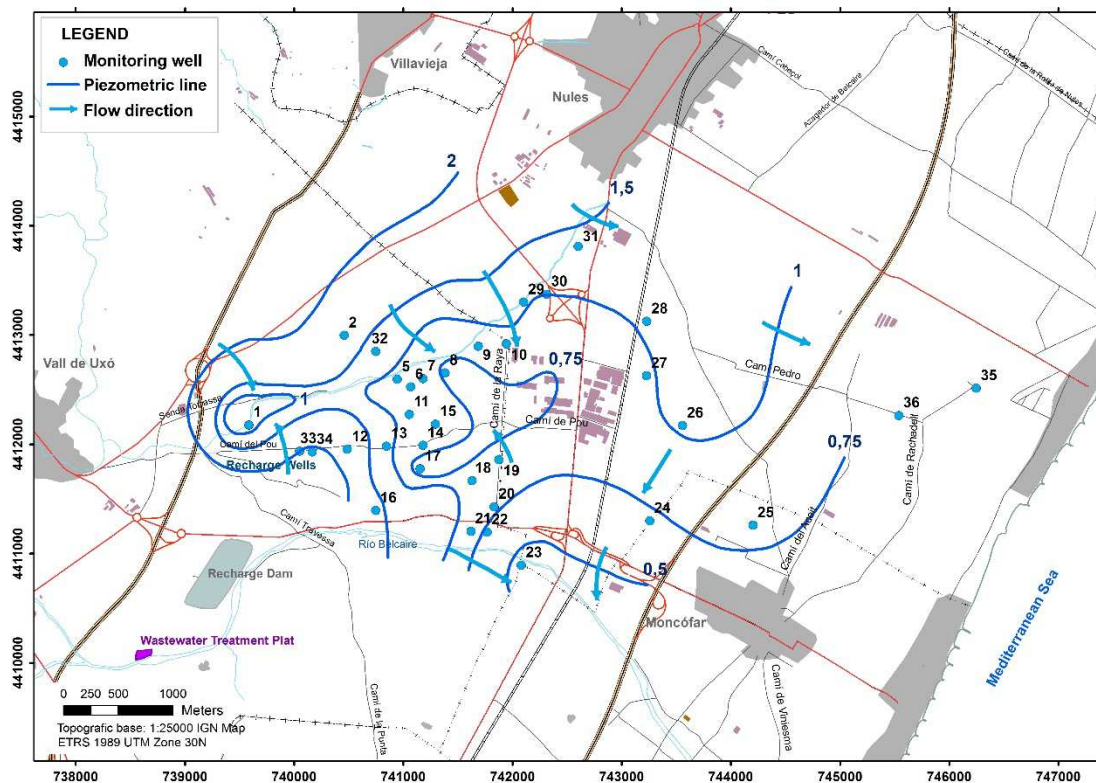


Figura 2: Mapa piezométrico del área de la Rambleta (modificado de García-Menéndez et al 2016)

Como consecuencia de la situación descrita, la hidroquímica de las aguas subterráneas muestra tres impactos principales: (1) salinización por intrusión de agua de mar (es decir: concentración de cloruro de más de 700 mg Cl L en la parte central del área de suministro de

agua de mar); (2) altas concentraciones en compuestos relacionados con fertilizantes y agroquímicos; y (3) potencial contaminación debida al uso de agua recuperada de la EDAR (Figura 3).

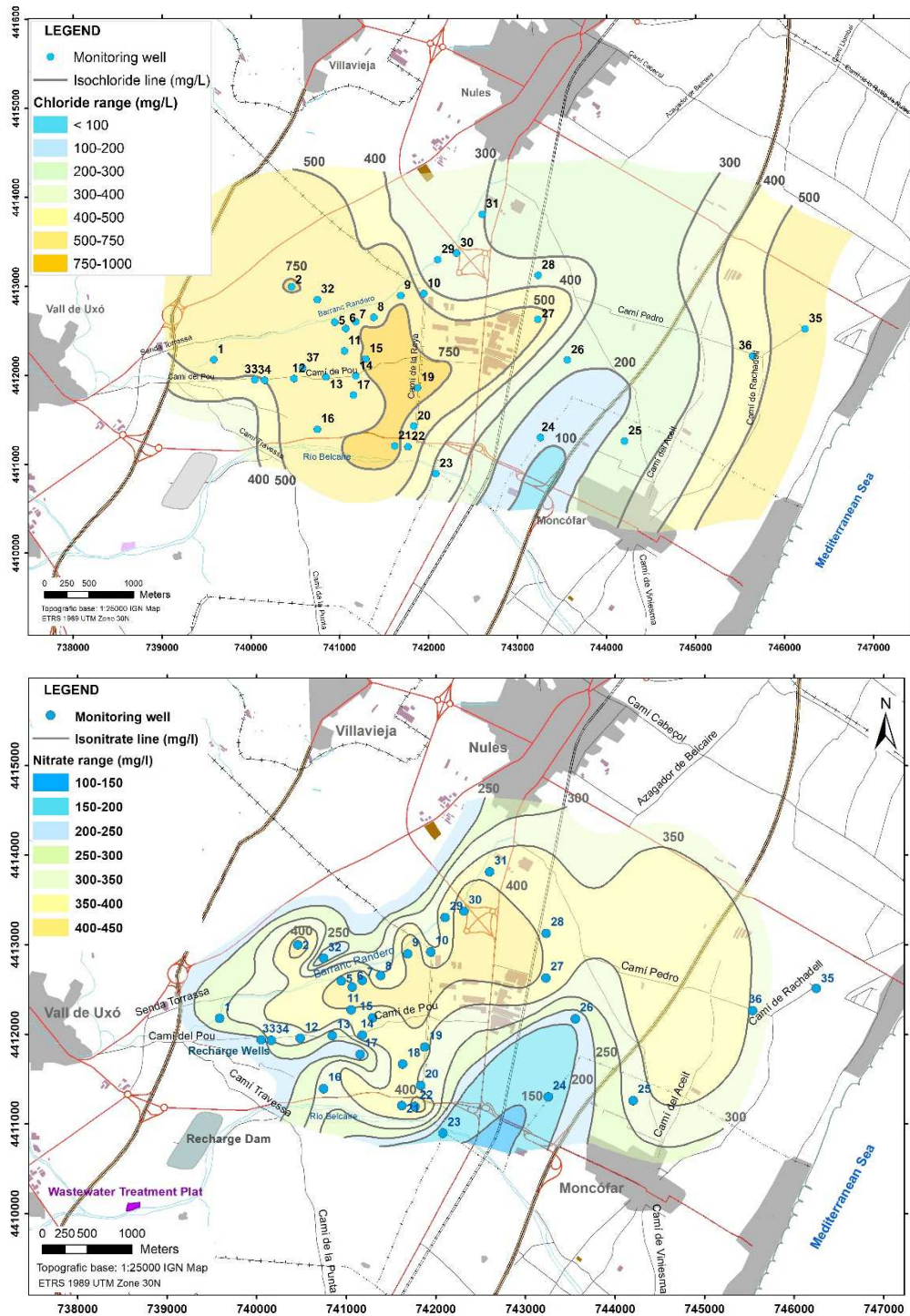


Figura 3. Mapa de cloruros (arriba) y nitratos (abajo) en la Rambleta, (modificado de García-Menéndez et al 2016)

2.3. Red de control y muestreo

Se han seleccionado 9 puntos de muestreo. Una de ellas corresponde al efluente de la EDAR (EWW), otra se recoge del embalse de agua dulce (FW-D), y siete son muestras de agua subterránea (GW). Se realizaron dos campañas en esta investigación, la primera fue en febrero y la segunda en abril. La Tabla 1 resume las principales propiedades de los puntos de muestreo y su ubicación geográfica en la Figura 2.

Tabla 1. Identificación de los puntos de muestreo.

Code	Type of water	Total Depth (m)	Coordinate (X) ETRS 89	Coordinate (Y) 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

Las muestras de GW y EWW se tomaron en una botella de plástico opaco de 1 L. Se tomaron muestras de GW desde una profundidad de 5 m por debajo del nivel del agua subterránea con un muestreador de intervalo discreto (Solinst 425) con mecanismo de apertura controlada. En todos los casos, se realizó el mismo protocolo de muestreo. Las muestras se almacenaron directamente en una nevera portátil y se conservaron a 4°C hasta la recepción en el laboratorio pocas horas (de 2 a 8 horas) después del muestreo. En el caso de las muestras de EDAR recolectadas el domingo, las muestras se almacenaron en el refrigerador de la EDAR a 4°C durante 30 horas antes de la recepción del laboratorio.

2.4. Características del agua residual (WWTP) y el agua dulce (FW-D).

2.4.1. Planta de tratamiento de aguas residuales (EDAR)

La EDAR Vall de Uxó se encuentra a 2,5 km al sur del área de la Rambleta. Ofrece servicio a 31.819 habitantes (INE, 2019) con un volumen de tratamiento diario aproximado de 4.081 m³ (EPSAR, 2019). El sistema de tratamiento consiste en dos líneas, una línea de lodo y una línea de agua, que presenta pretratamiento, tratamiento primario y secundario. Un porcentaje del volumen de EWW se conduce directamente hacia la balsa de riego, que es propiedad de las comunidades de agricultores. El agua de las balsas de riego se usa en momentos con necesidades hídricas, y el resto del volumen EWW fluye hacia el río Belcaire (barranco). La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos para analizar el EWW.

Tabla 2. Análisis de EWW en tres fechas, y de FW-D. Principales propiedades físico-químicas

	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
SO_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_4K oxidability (mg/L)	29.7	19.9	23.2	-
pH	7.05	7.66	7.27	8.00

(-) Not analyzed

2.4.2. Balsa de agua dulce (FW-D)

La balsa de agua dulce (FW-D) se encuentra a 2 km al este del área de la Rambleta. Tiene una capacidad de 2×10^6 m³, con una profundidad de agua máxima de 12 m, y un área de 0.2 km². La balsa recibe agua (agua de escorrentía) de la corriente de Belcaire durante los períodos de lluvia intensa. Durante el período 2013 a 2014 se realizó un proyecto piloto de recarga artificial (García-Menéndez et al 2018). El objetivo era mejorar la calidad del agua subterránea afectada por la intrusión marina. Durante la prueba de recarga artificial, el agua dulce se transportó a través de una tubería y se inyectó directamente en el acuífero salobre a través de dos pozos de inyección. El volumen total inyectado durante 6 meses (entre noviembre de 2013 y mayo de 2014) fue de 300.000 m³ (García-Menéndez et al 2018). Las características químicas del agua en la balsa se muestran en la Tabla 2.

2.5. Métodos analíticos

2.5.1. Instrumentación

Se conectó un sistema de cromatografía líquida de alto rendimiento (UPLC) Waters Acquity (Waters, Milford, MA, EE. UU.), a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Xevo TQS (Waters) equipado con una interfaz de ionización de electropulverización por rociado Z ortogonal (ESI)

2.5.2. Selección de analitos

Se han seleccionado 15 compuestos farmacéuticos: (acetaminofeno, bezafibrato, carbamazepina, diclofenaco, gemfibrozilo, irbesartán, metoprolol, pantoprazol, fenazona, primidona, sulfametoxazol, trimetoprima, valsartán, venlafaxina e iopromida), benzoína y tercurio de mercurio (benzoína), termosita y 2 productos de transformación (TP) de atrazina (atrazina-desetil (DEA) y atrazina-desisopropilo (DIA)).

La selección de los compuestos a analizar se realizó de acuerdo con los criterios del proyecto europeo DEMEAU (Demostración de tecnologías prometedoras para abordar los contaminantes emergentes en agua y aguas residuales) (DEMEAU, 2017): (i) presencia en aguas residuales y suministros de agua potable, (ii) relevancia ambiental; (iii) diferentes propiedades químicas y físicas y (iv) existencia de métodos analíticos apropiados para su cuantificación.

2.5.3. Preparación de muestras

Se centrifugaron 2 ml de muestra de agua a 12.000 rpm durante 10 minutos y se adicionó a 50 ng/L con la mezcla de ILIS. Se inyectaron 100 µL del sobrenadante directamente en el sistema UHPLC-MS / MS.

2.5.4. Método UHPLC-MS/MS

El método cuantitativo aplicado se basó en la determinación de 20 compuestos por LC-MS/MS con triple cuadrupolo (QqQ). 12 de ellos habían sido previamente validados (Boix et al 2015) en tres niveles de concentración (10, 100 y 1.000 ng/L) en diez muestras diferentes de aguas residuales y aguas superficiales. Para los 8 compuestos adicionales, terbutilazina, atrazina-desetil (DEA), atrazina-desisopropilo (DIA), iopromida, metoprolol, fenazona, primidona y simazina, fueron optimizados espectros de masas de exploración completa y parámetros dependientes del compuesto MS / MS (p. Ej., Voltaje del cono y colisión), por inyección directa de soluciones estándar individuales. La mayoría de los compuestos (17 de 20) se determinaron en ESI que funciona en modo de ionización positiva, utilizando la molécula protonada $[M + H]^+$, como ion precursor. Solo los productos farmacéuticos diclofenaco y bezafibrato se determinaron en ionización negativa usando $[M-H]^-$, como ion precursor. Los datos se adquirieron en modo SRM, siendo la molécula (des) protonada de cada compuesto elegido como ion precursor.

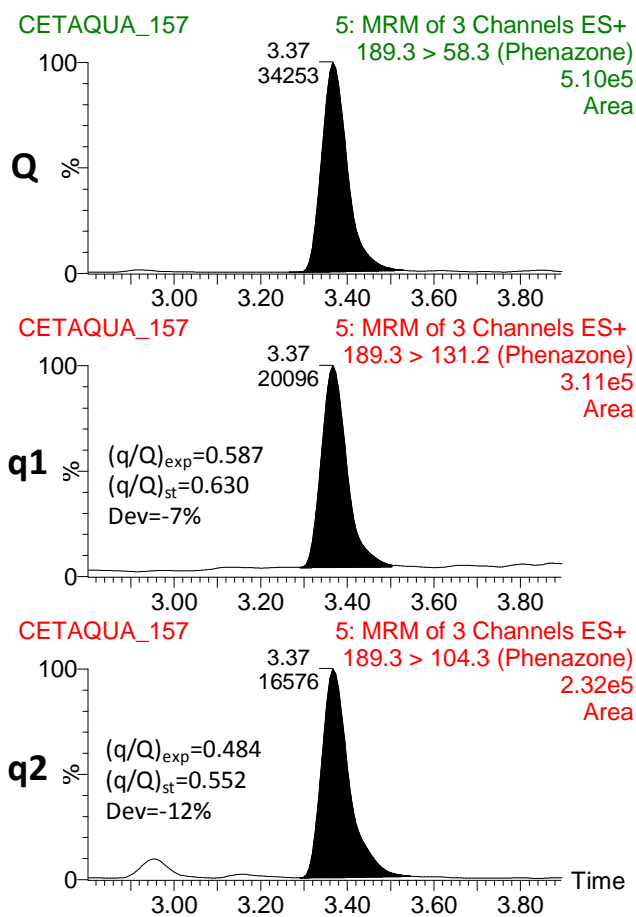
Para garantizar una identificación y cuantificación inequívoca de los resultados positivos, se seleccionaron las tres transiciones SRM más sensibles (en términos de relación señal/ruido) para cada compuesto. La transición más abundante se utilizó para la cuantificación (Q) y las otras dos se adquirieron para confirmación (q1, q2). Para gemfibrozil, solo se pudieron monitorear dos transiciones, debido a su pobre fragmentación. Con respecto a ILIS, solo se adquirió la transición SRM más intensa.

Como es bien sabido, los efectos matriciales son uno de los principales inconvenientes de LC-MS/MS. Para muestras acuosas, la alta complejidad de las diferentes matrices de agua afectó considerablemente los valores de recuperación de algunos compuestos. Para la mayoría de los compuestos estudiados, los efectos de la matriz dieron como resultado la supresión de ionización, siendo más importante en muestras EWW que en GW. Por esta razón, el uso de ILIS era la opción preferida para eliminar o compensar los efectos de la matriz. Diez compuestos (carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, trimetoprima, acetaminofeno, benzoilecgonina, irbesartán, terbutilazina, valsartán y venlafaxina) podrían corregirse con su propio ILIS, obteniendo valores satisfactorios después de aplicar la corrección. Gemfibrozil, iopromida, metoprolol, fenazona, DEA, DIA y simazina se corrigieron utilizando un ILIS análogo (Tabla SI-2,

Información complementaria). La selección de un ILIS análogo se basó principalmente en la similitud del tiempo de retención entre el analito y el ILIS, ya que se esperaba que ambos se vieran afectados por componentes similares de la matriz y/o también por la estructura química (Gracia-Lor et al 2011). Solo para los efectos de la matriz de bezafibrato, primidona y pantoprazol en las muestras de agua analizadas no fueron muy relevantes al cuantificarse mediante calibración externa utilizando respuestas absolutas.

Para asegurar una cuantificación precisa, se incluyeron controles de calidad (QC) en cada lote de muestras. Consistieron en 6 muestras diferentes de aguas residuales y aguas subterráneas añadidas a tres niveles de concentración, 10, 100 y 1000 ng/L, con todos los analitos. Las recuperaciones de CC fueron satisfactorias (en el rango de 70-120%) para la mayoría de los compuestos en ambas matrices de agua y en los tres niveles de concentración analizados. Sin embargo, los QC (a 100 y 1000 ng/L) para los metabolitos de atrazina (DIA y DEA) que usan acetaminofeno-d4 como ILIS, presentaron valores de recuperación de 63 a 128% en agua subterránea. Se ha informado previamente en la literatura que el uso de ILIS análogos no siempre asegura una corrección eficiente de los efectos de la matriz (Benijts et al 2004; Boix et al 2015). Para los 8 compuestos que no habían sido validados por Boix (Boix et al 2015), los LOQ se estimaron para una relación señal / ruido (S/N) de 10 a partir de cromatogramas de muestra de CC en el nivel más bajo probado, utilizando la cuantificación transición. El límite de cuantificación en GW fue, en general, inferior a 3,8 ng/L, mientras que en EWW las muestras fueron inferiores a 8,2 ng / L para todos los compuestos, con la excepción de iopromuro y DIA (21 y 10 ng/L, respectivamente).

Como ejemplo, la Figura 4 muestra un hallazgo positivo de fenazona en un EWW. El hallazgo se consideró positivo cuando el tiempo de retención y al menos una relación iónica experimental estaban dentro de las tolerancias establecidas (± 0.2 min y $\pm 30\%$, respectivamente) en comparación con un estándar de referencia (Sanco, 2013). Como se puede ver, las tres transiciones mostraron un pico al mismo tiempo de retención (3.37 min). Además, ambas relaciones q/Q estaban dentro de los límites de tolerancia <30% (Sanco, 2013).



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

Figura 4. UHPLC-MS/MS cromatogramas detectados positivo de fenazona en una muestra de EWW.

3. RESULTADOS AND DISCUSIÓN

3.1 Evaluación de la ocurrencia, distribución espacial y concentración de CE típicos seleccionados en aguas subterráneas en un contexto agrícola común.

En el caso de la PTAR, las muestras provienen del efluente (EWW). Los valores de concentración de EC (ng/L) detectados para cada compuesto y ambas campañas en muestras EWW, FW-D y GW se muestran en la Tabla 4 y la Figura 4. Acerca de las muestras EWW, Valsartan, utilizado para tratar la presión arterial alta, fue el compuesto con los niveles de concentración más altos, hasta 24 $\mu\text{g/L}$. A continuación, el medio de contraste, iopromida y los productos farmacéuticos irbesartán y bezafibrato, todos tienen niveles de concentración superiores a 1 $\mu\text{g/L}$. Con respecto a las muestras de GW, también se detectaron todos los analitos objetivo, y se detectaron benzafibrato, primidona, acetaminofeno, sulfametoxazol y venlafaxina a las concentraciones más altas, se cuantificaron valores máximos de 10, 7,5, 6,5, 6,1 y 5,6 ng/L, respectivamente.

A pesar de que todos los compuestos no se eliminaron después de la PTAR y todavía eran detectables en diferentes concentraciones en muestras EWW, gemfibrocil (agente regulador de los niveles de lípidos), metoprolol (agente hipertensivo), pantoprazol (agente inhibidor de la

bomba de protones), trimetoprima (agente antibiótico) y valsartán (agente hipertensivo) casi no se detectaron en GW.

El resto de los contaminantes, acetaminofeno (agente analgésico), benzoilecgonina (TP de cocaína), bezafibrato (agente regulador de reducción de lípidos), carbamazepina (agente anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo), diclofenaco (agente antiinflamatorio no esteroideo), iopromida (agente de contraste de rayos X), irbesartán (agente hipertensivo), fenazona (agente antiinflamatorio no esteroideo), primidona (agente anticonvulsivo), sulfametoxazol y venlafaxina (agente antidepresivo), en general se detectaron en menor concentración en muestras de GW que en muestras de EWW. Los resultados de diclofenaco, irbesartán y fenazona muestran una tendencia bastante similar entre sí, en pocas muestras de GW la concentración es baja. En el caso de irbesartán, las concentraciones han disminuido de 1,547 ng/L (concentración máxima en la muestra EWW) a menos de LOQ ng/L (0.2 ng/L en la muestra GW), diclofenaco de 802 ng/L (concentración máxima en EWW muestra) a menos de LOQ (6.8 ng/L en la muestra GW) y la concentración de fenazona en EWW es 612 ng/L y en GW es 4.2 ng/L.

La tasa de degradación de los compuestos durante la trayectoria de la WWTP a la GW ha sido superior al 90% (excepto Gemfibrocil 73% y Metoprolol 86.5%). Gemfibrocil y trimetoprima son los que tienen el menor número de positivos (7%). Además, pantoprazol y valsartán tienen 14% de positivos. Dentro del grupo de compuestos que se han detectado por debajo del 30%, el diclofenaco y el metoprolol se detectaron en el 21% de las muestras de los pozos. En el caso de bezafibrato, carbamazepina, irbesartán y venlafaxina, el 100% de las muestras son positivas para estos compuestos (Tabla 3).

Entre los cuales, es interesante destacar el bezafibrato que en el 50% de las muestras analizadas la concentración supera los 7 ng/L. Los resultados obtenidos por Siemens et al (2008) expusieron que las especies aniónicas, bezafibrato, entre otros, presentan baja retención en los suelos arcillosos, por lo tanto, se han detectado en GW. Con respecto a la carbamazepina, los resultados están en desacuerdo con Siemens et al (2008), quienes demostraron que las especies catiónicas/neutras fueron retenidas en el suelo arcilloso y no deberían aparecer en el GW. En el presente estudio, sin embargo, la carbamazepina está presente en el GW. Varios estudios revelan que este compuesto se considera altamente estable en agua/sedimento (Chefetz et al 2008) y, por lo tanto, su presencia en GW ha sido reportada por varios investigadores (Sacher et al 2001; Loos et al 2013; Fram y Belitz 2011; Candela et al 2016). Con respecto a la venlafaxina, los estudios recientes explican que no es un compuesto que se degrada fácil y rápidamente en su TP (Boix et al 2016). Por lo tanto, este comportamiento ayuda a preservar el compuesto en el EWW, durante el proceso de riego y posterior almacenamiento en la zona saturada del acuífero. El sulfametoxazol presenta una baja tendencia a la sorción del suelo porque es altamente resistente a una mayor biodegradación en el subsuelo (Lam et al 2004). Estas características permiten detectar el compuesto en muestras de GW. En el caso de irbesartán, diferentes autores han confirmado la presencia de este compuesto en GW (Hernández et al 2015, entre otros).

Finalmente, estudios recientes sobre CE en todo el mundo (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 y Zeitzschmann et al 2016) revelan que la mayoría de los valores de las concentraciones detectadas en EWW de Vall de Uxó están dentro de los rangos característicos en la EDAR de una ciudad urbana. Las diferencias, que podrían observarse entre los valores de CE del Vall de Uxó y las referencias consultadas, se deben principalmente a dos factores: los hábitos de los ciudadanos y las características de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

	MEDIA EWW (ng/L)	MEDIA GW (ng/L)	DEGRADATION	POSITIVE	POSITIVE (%)	QUANTIFIED	QUANTIFIED (%)	Media EWW <150 (ng/L)	POSITIVE (%) GW <85%	DEGRADATION COMPOUND <99%
<i>Pharmaceuticals</i>										
Acetaminophen	57	3.7	93.58	13	93	5	35.7	x	x	x
Bezafibrate	3591	5.5	99.85	14	100	13	114.3		x	x
Carbamazepine	85	1.3	98.49	14	100	10	71.4	x	x	x
Diclofenac	629.25	0	100.00	3	21	0	0.0			
Gemfibrozil	356	96	73.03	1	7	1	7.1			x
Irbesartan	1265.75	0.3	99.98	14	100	4	28.6		x	
Metoprolol	20	2.7	86.50	3	21	1	7.1	x		x
Pantoprazole	7.025	0	100.00	2	14	0	0.0	x		
Phenazone	481.75	4.2	99.13	5	36	1	7.1			x
Primidone	68.25	4.8	93.02	12	86	9	64.3	x	x	x
Sulfamethoxazole	132.5	4.2	96.80	13	93	8	57.1	x	x	x
Trimethoprim	107.75	0	100.00	1	7	0	0.0	x		
Valsartan	21078.5	0	100.00	2	14	0	0.0			
Venlafaxine	803.25	2.2	99.73	14	100	9	64.3		x	
<i>Contrast media</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			

Tabla 3. Porcentaje de degradación durante la trayectoria de WWTP a GW

Tabla 4. Concentración of CEs y pesticidas analizados in EWW, FW y GW (2 campañas)

COMPOUNDS	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*)	GW-7 (1*2*)
<i>Pharmaceuticals</i>												
Acetaminophen	1.5	106-44	42-36	1.1	<LOQ-10	4.8-<LOQ	6.5-(-)	< LOQ	< LOQ-(-)	2.0-< LOQ	3.3-1.7	(-)-<LOQ
Bezafibrate	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-<LOQ	5-2.5
Carbamazepine	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	1.2-1.9
Diclofenac	7.2	538-408	769-802	6.8	-	< LOQ-(-)	3.1-(-)	4.6-(-)	-	-	-	-
Gemfibrozil	1.8	327-359	416-322	2.3	96-(-)	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	1.0	1547-1123	1147-1246	0.2	<LOQ	< LOQ-0.3	< LOQ	< LOQ	< LOQ-0.3	< LOQ-0.3	< LOQ-0.3	<LOQ-0.3
Metoprolol	2.6	17-12	30-21	0.6	-	2.7-(-)	< LOQ-(-)	-	-	< LOQ-(-)	-	-
Pantoprazole	0.8	7.9-4.9	6.8-8.5	0.1	-	< LOQ	-	(-)-<LOQ	-	-	-	-
Phenazone	8.2	612-145	563-607	2.1	-	-	(-)-<LOQ	(-)-<LOQ	(-)-<LOQ	-	(-)-<LOQ	4.2-(-)
Primidone	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	3.5-7.1
Sulfamethoxazole	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-4.8	<LOQ-3.6
Trimethoprim	2.3	103-81	145-102	1.8	-	<LOQ-(-)	-	-	-	-	-	-
Valsartan	4.2	23172-13509	23350-24283	3.8	9.2-18	3.1-<LOQ	< LOQ	-	-	-	-	-
Venlafaxine	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-1.0	5-1.2
<i>Contrast medium</i>												
Iopromide	21	1244-2362	2362-8616	7.6		-	< LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ	<LOQ-(-)
<i>Drug of abuse</i>												
Benzoylcegonine	0.1	226-585	898-197	0.1		1.7-<LOQ	< LOQ-(-)	< LOQ	0.2-<LOQ	0.3-(-)	(-)-<LOQ	0.9-0.3
<i>Pesticides</i>												
Atrazine-desethyl (DEA)				1.8		5.0-9.0	11-18	15-(-)	19-19	11-11	9.2-9.0	14-18
Atrazine-desisopropyl (DIA)				1.7		5.2-6.1	<LOQ-1.9	3.6-(-)	4.5-4.1	4.0-4.6	<LOQ-2.0	<LOQ-2.9
Simazine				0.6		5.3-6.6	(-)-1.0	<LOQ-1.7	<LOQ-18	<LOQ-0.7	6.9-0.6	0.6
Terbutylazine				0.5		5.4-4.7	<LOQ-2.4	1.6-4.0	1.0-<LOQ	6.5-8.7	4.2-3.7	0.5-1

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 Identificación del origen de los CE

Las posibles fuentes de contaminación ubicadas dentro y alrededor del área de estudio son difusas (agricultura y ganadería) o puntuales (pequeños vertederos cerrados e ilegales y descargas al río Belcaire) (Figura 5).

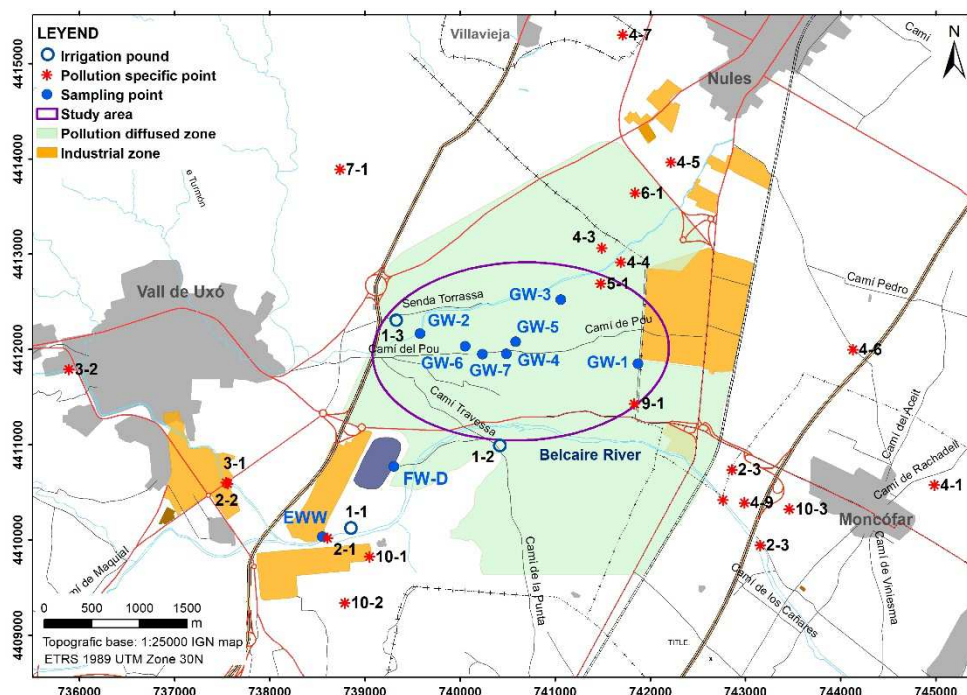


Figura 5. Situación de puntos de muestreo, focos potenciales de contaminación difusa y puntual.

Origen: Contaminación agrícola

Los pesticidas (herbicidas) analizados y detectados son simazina, atrazina-desetilo (DEA), atrazina-desisopropilo (DIA) y terbutilazina. La contaminación por pesticidas ha sido causada por la actividad agrícola en el área, que tiene una actividad intensiva durante más de 50 años (cultivos de cítricos).

En la tabla 5 se indican las concentraciones de DEA (Figura SM) y DIA (Figura 6), TP de atrazina, simazina y terbutilazina, todos ellos herbicidas detectados en GW. Las concentraciones no alcanzan 0,1 ng/L, el máximo permitido para pesticidas en agua para consumo humano (Directiva 2013/39 / UE). Todos ellos se han utilizado de forma generalizada e intensiva para controlar las malas hierbas a lo largo del acuífero de la Plana de Castellón hace unas décadas. Pero en el área, el uso de simazina y atrazina en la agricultura cítrica terminó a principios del siglo XXI, mientras que el uso de terbutilazina terminó hace algunos años (2010). Según Hansen et al (2013), la atrazina, su relativa alta solubilidad en el agua y baja adsorción en el suelo, así como la alta persistencia (Graymore et al 2001; Nödler et al 2013) son la razón frecuente de encontrar atrazina en cuerpos de agua. En otros países como Alemania (Tappe et

al 2002) y Finlandia (Tajla et al 2008), 10 años después de la prohibición de la atrazina, se detectó el compuesto y, a veces, sin una tendencia a la disminución considerable de la concentración de GW. La concentración de herbicidas en el agua subterránea varía de un sitio a otro, dependiendo del comportamiento de los químicos en el tipo de suelo, el tamaño de partícula, el contenido de materia orgánica, las condiciones climáticas (temperatura y lluvia) y las prácticas de manejo de campo (Thurman et al 1994; Worrall y Kolpin 2004; Tajla et al 2008). Según Barra et al (20), el comportamiento recalcitrante de los herbicidas en las aguas subterráneas podría explicarse debido a las bajas concentraciones de contaminantes. La degradación bacteriana de los herbicidas no puede ser efectiva debido a las bajas concentraciones existentes. La atenuación natural de los contaminantes solo se ha encontrado cuando las concentraciones exceden los 40 ng/L (Tappe et al 2002).

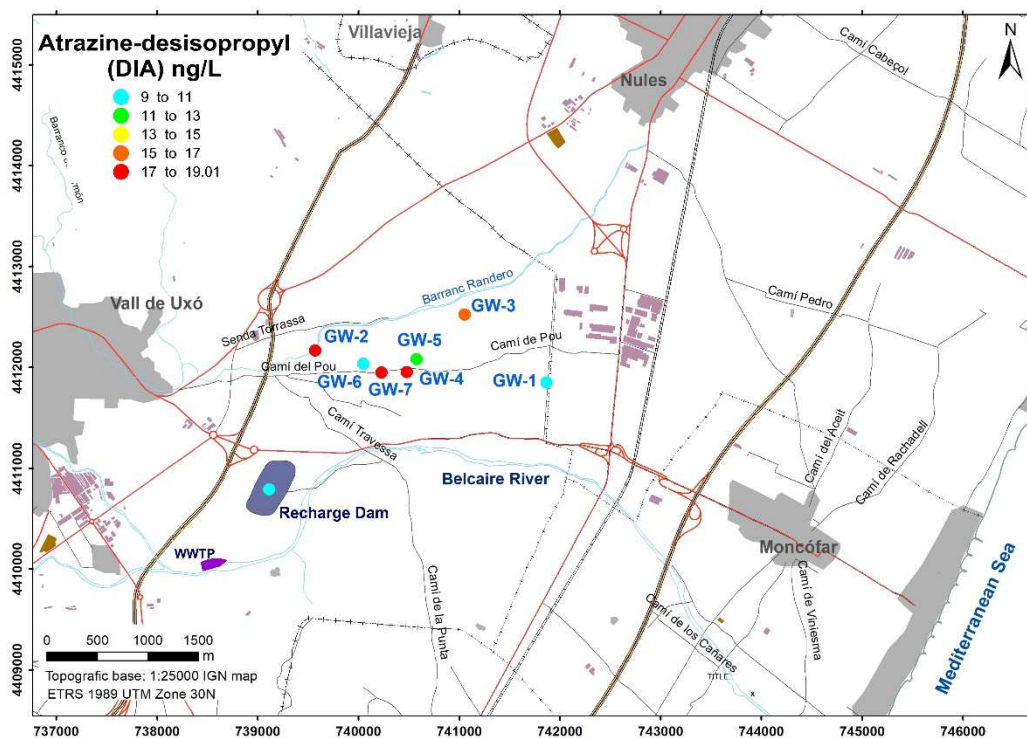


Figura 6. Máximas concentraciones detectadas de atrazina-desisopropyl (DIA)

Origen: Aguas regeneradas

El riego en el área de estudio es realizado por GW. El agua de riego se obtiene directamente del pozo o se almacena en balsas de riego (IP). En el caso de las balsas, el agua se distribuye a través de una red de zanjas y tuberías, incluso entre los pozos de riego hay tuberías subterráneas que se comunican para transferir el agua. En tiempos de necesidad de agua (verano), las aguas IP se mezclan con aguas residuales para satisfacer las necesidades de riego o se riegan directamente con el agua regenerada. Por otro lado, en tiempos de lluvia extrema, los IP drenan los almacenados por canales al río Belcaire, para evitar desastres o desbordamientos. Los principales compuestos relacionados detectados son: benzafibrato,

carbamazepina, cenlafaxina y sulfametoxazol, ver mapas de distribución en la Figura 7 e información complementaria (sección SI (Figuras SI-4, SI-5 y SI-6).

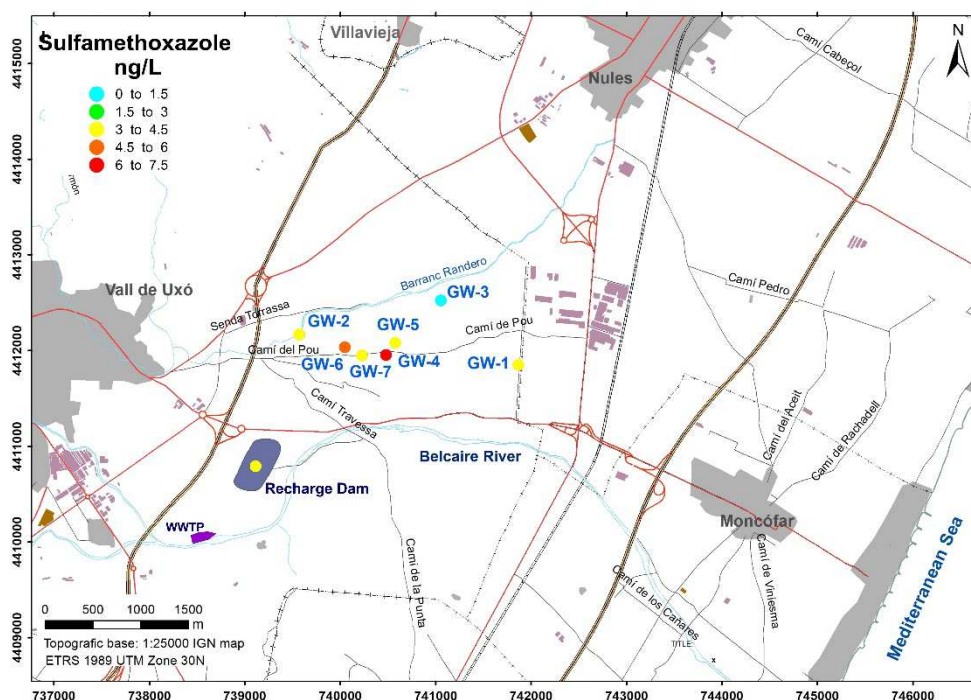


Figura 7. Máximas concentraciones detectadas de sulfametoxazole

3.3 Sugerencia de CEs como indicadores de la llegada de aguas regeneradas a las aguas subterráneas en medios detríticos a través de la zona vadosa

Siete compuestos podrían ser buenos indicadores de la llegada de agua regenerada a las aguas subterráneas en acuíferos con características similares al área de Rambleta (predominio del suelo de material arcilloso opuesto al suelo de materia orgánica). Se han detectado acetaminofén, bezafibrato, carbamazepina, irbesartán, primidona, sulfametoxazol y venlafaxina en más del 85% en muestras de GW, pero solo hay 4 (acetaminofeno, carbamazepina, primidona y sulfametoxazol) son los que se presentan en poca concentración en el EWW (< 150 ng/L) y la degradación del compuesto es inferior al 90% (excepto Gemfibrocil 73% y Metropolol 86.5%). (Tabla 3). Con respecto a estos compuestos, el sulfametoxazol presenta una baja tendencia a la adsorción del suelo porque es altamente resistente a una mayor biodegradación en el subsuelo (Lam et al 2004). Estas características permiten detectar el compuesto en muestras de GW. Por otro lado, aunque se ha detectado acetaminofén en este caso, Lesser et al (2018) mostraron que el acetaminofén se degradó y no se detectó en GW, pero no especificaron el tipo de suelo. En 2002 (Drewes et al 2002) señalaron que tanto la primidona como la carbamacepina son particularmente atractivas para los estudios de GW, porque ambas se han detectado. Son más recalcitrantes que otros compuestos (Jurado et al 2014b), pero no se especifican las características del acuífero. Finalmente, es necesario destacar la carbamazepina porque además de ser un buen indicador para suelos con poca materia orgánica y carácter arcilloso, ya que se ha demostrado que es apropiada para suelos de materia orgánica (Chefetz et al 2008). Con respecto a la venlafaxina, los estudios recientes explican que no es un compuesto que se degenera fácil y rápidamente

en su PT (Boix et al 2016). Por lo tanto, este comportamiento ayuda a preservar el compuesto en el EWW, durante el proceso de riego y posterior almacenamiento en la zona del acuífero saturado.

4.- CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la escasez de recursos hídricos en las áreas mediterráneas, el uso de agua regenerada para el riego es una alternativa real. Probablemente este tipo de recurso se convierta en una fuente necesaria de subsistencia a medio plazo si se cumplen las predicciones estimadas sobre el cambio climático y el crecimiento de la población mundial. Por lo tanto, para conocer la existencia, el comportamiento y la persistencia de estos CE en el GW son la clave para preservar la calidad del GW contra el deterioro, siendo necesario definir umbrales ambientales para un gran número de compuestos no regulados.

Los resultados de este estudio ayudarán a mejorar nuestra comprensión de la ocurrencia espacial de CE en contextos GW similares, así como a proporcionar indicaciones de los posibles efectos del uso intensivo de agua regenerada de la EDAR para riego en áreas agrícolas. Los resultados obtenidos pueden proporcionar información importante de la gestión de los recursos hídricos sobre el destino y el comportamiento de los compuestos persistentes (CE y pesticidas) en sistemas naturales similares

4.1 Evaluación de la ocurrencia, distribución espacial y concentración de CE típicos seleccionados en aguas subterráneas en un contexto agrícola común.

Los resultados muestran que los CE, incluidos los pesticidas, se han detectado en todos los puntos de muestreo, por lo que la contaminación afecta a toda el área de estudio y no a un sector en particular. Actualmente, las PTAR convencionales (sistema de tratamiento primario y secundario) tienen un bajo eficacia en la eliminación de la mayoría de los CE, por lo tanto, es habitual encontrarlas en el EWW como se ha corroborado en este estudio. Por otro lado, se ha observado que en otros lugares del planeta, se han detectado CE y pesticidas, lo que indica que es un problema global y no local.

4.2 Identificación de fuentes de contaminación por CE

Aunque se pueden observar pequeñas fuentes de contaminación puntual (vertederos ilegales o cerrados y descargas antiguas contaminadas en el río Belcaire) en el área, el riego con agua recuperada de la PTAR es la principal fuente de contaminación en el GW del área. Los contaminantes (compuestos farmacéuticos) encontrados en GW son los detectados en el EWW, aunque en diferentes concentraciones. En cuanto a las CE, su detección en el agua subterránea revela su movimiento a través de la zona no saturada, incluso teniendo en cuenta las características del área, el riego por goteo, como en el área de estudio (optimizando al máximo el recurso), acuíferos con predominio de suelo arcilloso opuesto al suelo de materia orgánica y 40-15 m de espesor de zona no vadosa. En el caso de los herbicidas estudiados, se ha revelado la persistencia de estos contaminantes, que se detectó décadas después de suspender su uso, en el caso de simazina, DIA y DEA, y, pocos años después de su uso, la terbutilazina.

4.3 Sugerencia de COEs como indicadores de la llegada de agua regenerada a acuíferos detríticos heterogéneos

Una de las tareas indispensables dentro de la gestión de los recursos hídricos es el control de contaminantes. Para llevar a cabo el seguimiento, los CE detectados como acetamonofeno, carbamazepina, primidona y sulfametoxazol podrían ser buenos indicadores de la llegada de agua recuperada al agua subterránea en acuíferos con características similares al área de Rambleta (predominio del suelo de material arcilloso opuesto al suelo de materia orgánica, 40-15 m de la ZNS y acuífero no confinado). En general, se ha sugerido como marcador de aguas residuales debido a su resistencia a la degradación en las EDAR municipales. Estos compuestos se presentan en poca concentración en el EWW (<150ng/L) pero se han detectado en la mayoría de las muestras de agua subterránea analizadas (muestras de GW), lo que sugiere su tendencia a alcanzar el agua subterránea. Entre los compuestos nombrados, es necesario destacar la carbamazepina porque además de ser un buen indicador para suelos con poca materia orgánica y carácter arcilloso, ya que se ha demostrado que es apropiada para suelos de materia orgánica (Chafetz et al 2008). Por otro lado, se demuestra que independientemente de EWW, gemfibrozil, pantoprazol, trimetoprima y valsartán no deben usarse como indicadores de la llegada de agua recuperada al acuífero con las características mencionadas anteriormente, porque casi no se han detectado en muestras de GW a pesar de que concentraciones incluso valsartán, con una concentración máxima de más de 23.000 ng/L, solo se ha detectado en una muestra de GW con una concentración de 9.5 ng/L. Esto se debe al hecho de que el compuesto presenta facilidad para transformarse en PT (Boix et al 2016) y, en menor medida, para retenerse en la zona vadosa, que en este caso tiene una profundidad promedio de 20 m.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la ayuda recibida de la Dirección General de Agua de la Conselleria de Medio Ambiente, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica, del Gobierno Valenciano, para la ejecución en 2020 de proyectos de investigación aplicados a los recursos hídricos en el Comunidad valenciana

REFERENCIAS

- Baran 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 Valencia (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 Intrusion 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, Máequez-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, Vazquez-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, Schiperski 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>
- Lesser LE, Mora A, Moreau C, Mahlkebecht 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 Luft hygiene*, 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
- 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.citotenv.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 Research*, 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, Koplín 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.