



# CONTAMINANTES EMERGENTES

Caracterización, cuantificación y eliminación en  
plantas de Tratamiento de aguas Residuales:

EDAR BAIÑA, EDAR RICAÑO

*Oviedo, 20 de julio de 2023*



# El Precio del Agua como elemento de equilibrio territorial en Asturias.

- 1. Problemática de los contaminantes emergentes
- 2. EDAR BAIÑA
- 3. EDAR RICAÑO
- 4. Nueva directiva aguas residuales



# 1. Consorcio de Aguas de Asturias

Integrantes:

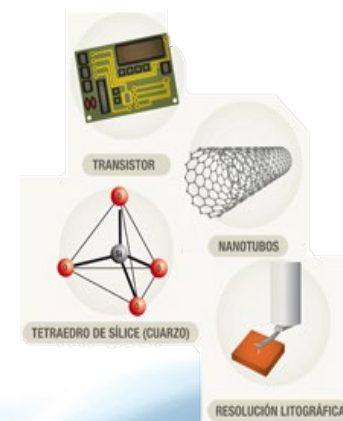
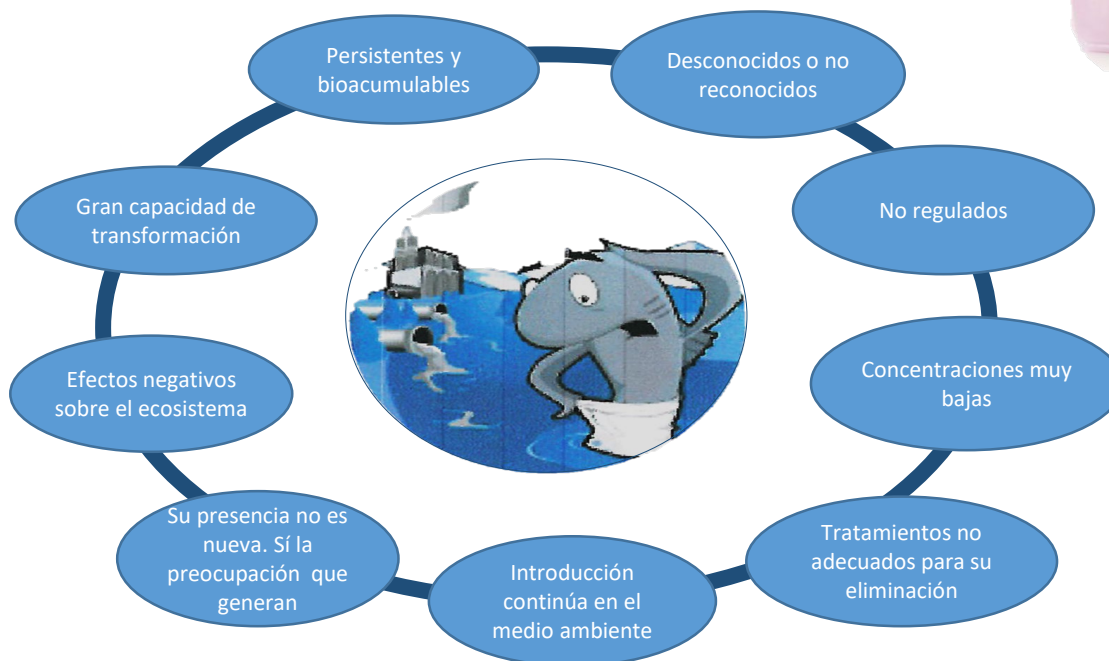


## SISTEMAS DE SANEAMIENTO

- A** Recogida
- B** Regulación
- C** Transporte
- D** Depuración
- E** Restitución al medio



# 1. Problemática de los contaminantes emergentes





# 1. Problemática de los contaminantes emergentes



## 2. EDAR BAIÑA

### FASE I: Planteamiento y Objetivos



Consortio de Aguas



GOBIERNO DEL  
PRINCIPADO DE ASTURIAS

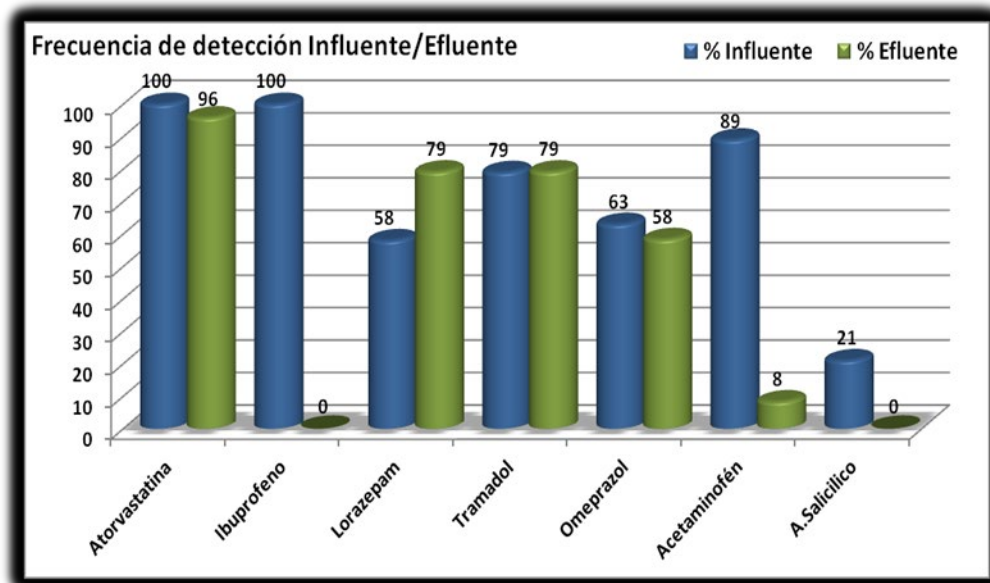


Consortio de Aguas

# 2. EDAR BAIÑA

## Fármacos a estudiar

Fármacos
Omeprazol
Acido acetilsalicílico
Lorazepam
Acetaminofén
Simvastatina
Atorvastatina
Alprazolam
Tramadol en asociación
Ibuprofeno
Bromazepam

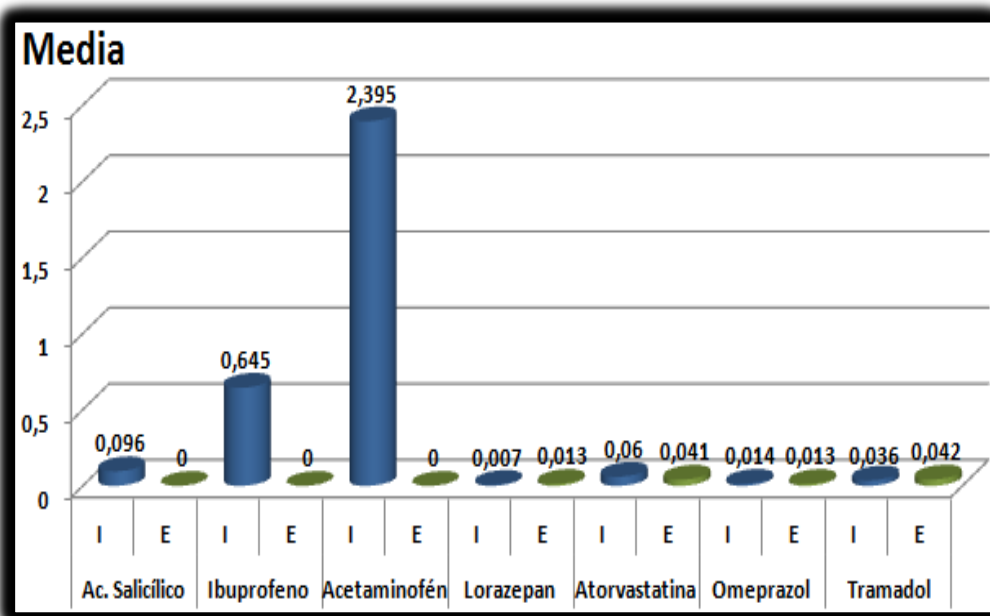


- **Antiinflamatorios** (ibuprofeno y A. salicílico)
- **Analgésicos** (acetaminofén, tramadol)
- **Hipolimiantes** (atorvastatina, simvastatina)
- **Ansiolíticos** (alprazolam, lorazepam, bromazepam)
- **Antiulcerosos** (omeprazol)



## 2. EDAR BAIÑA

[Fármacos] en  $\mu\text{g/L}$



COMPUESTO	INFLUENTE	EFLUENTE	%REDUCCIÓN
Ac. Salicílico	0,096	0,000	100
Ibuprofeno	0,645	0,000	100
Acetaminofén	2,395	0,001	100
Atorvastatina	0,060	0,041	31
Omeprazol	0,014	0,013	9

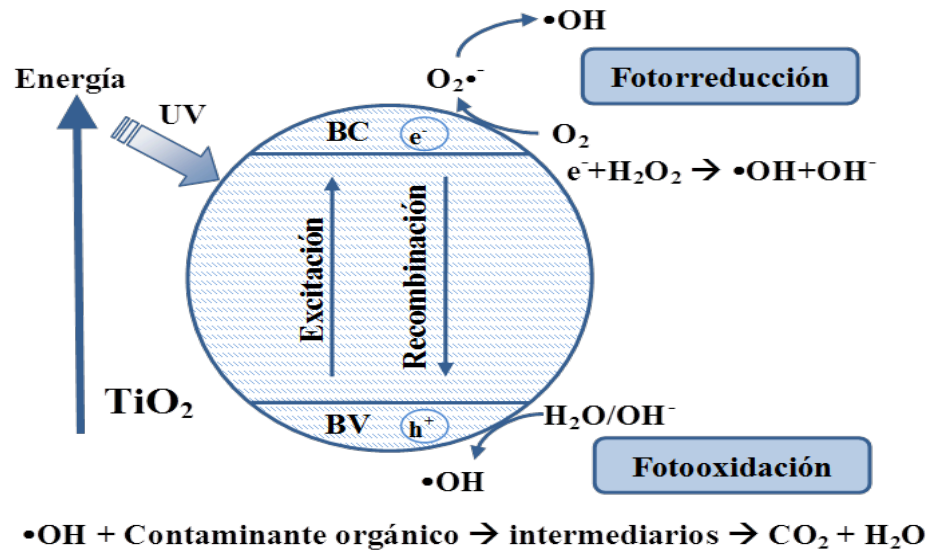
FAMILIA	INFLUENTE	EFLUENTE	% REDUCCIÓN
Antiulcerosos	0,014	0,013	9
Analgésicos	2,431	0,043	98
Antiinflamatorios	0,741	0,000	100
Hipolipemiantes	0,060	0,041	31

- Cromatógrafo de líquidos acoplado a un masas con un analizador de alta resolución, un orbitrap.



## 2. EDAR BAIÑA

### ● Fotocatálisis heterogénea



- El proceso consiste en irradiar la superficie de un catalizador de TiO<sub>2</sub> con luz UV de energía suficiente para generar en la superficie del catalizador radicales hidroxilo, superóxido, especies altamente reactivas, responsables de la degradación de la materia orgánica.



## 2. EDAR BAIÑA

### ● Foto-Fenton Homogéneo

- El proceso requiere de la adición de una sal de Fe(II) y el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al agua a tratar.



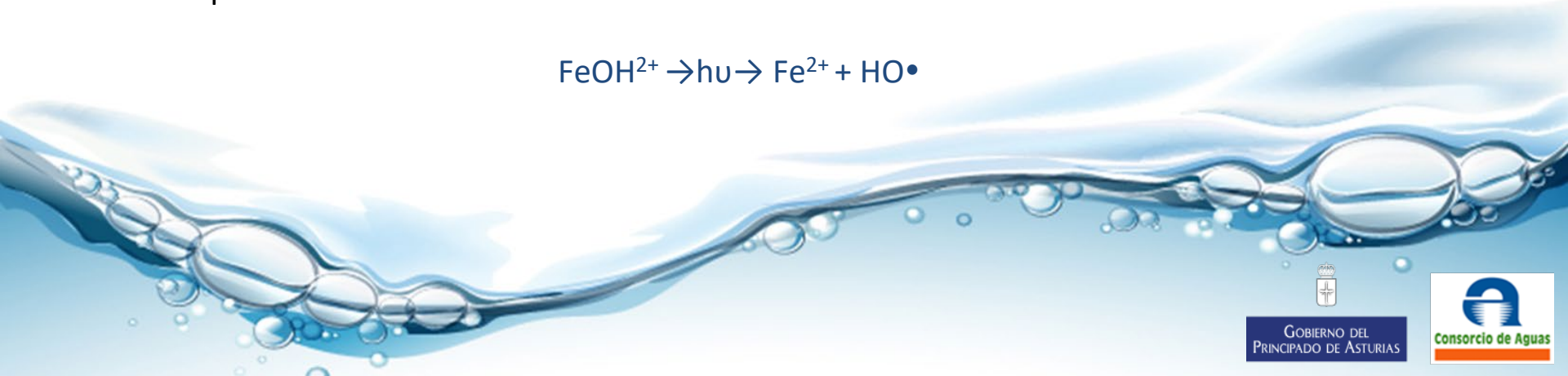
- El ion férrico que se forma puede reducirse por reacción con el peróxido y formar de nuevo el ion ferroso y radicales perhidroxilo.



- El mecanismo global resulta de carácter catalítico.



- En presencia de luz la reacción se acelera: Foto-fenton.



# 2. EDAR BAIÑA

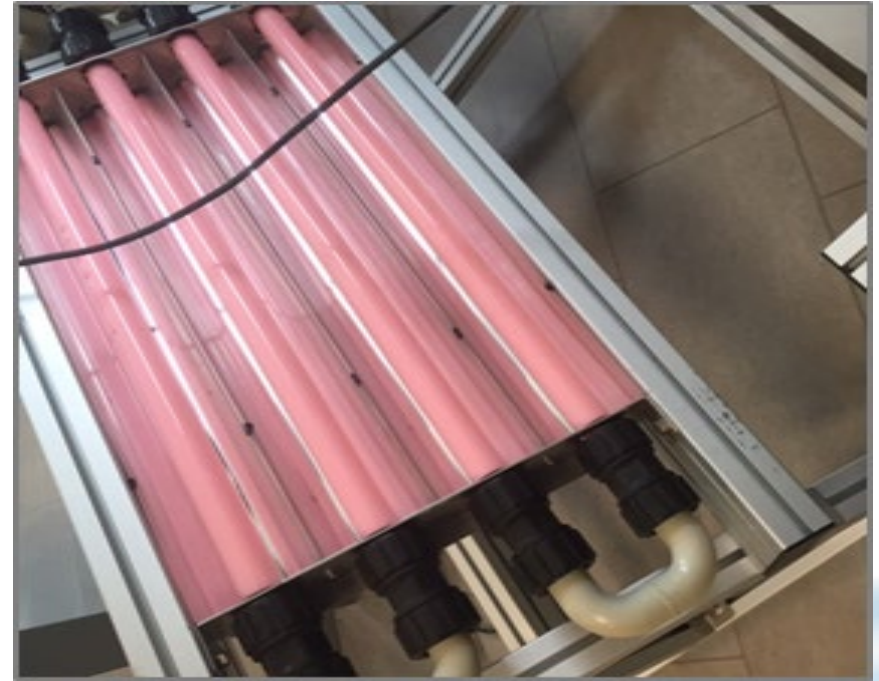
## ● Combinación ambos procesos

### Fotorreactor

- Acidificamos hasta **pH 3** y tomamos **5 L** de muestra.
- Añadimos **25 mg/L** de Fe(II) y **750 mg/L** de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



- Finalmente añadimos los **100 mg/L** de TiO<sub>2</sub> y cargamos el fotorreactor.



## 2. EDAR BAIÑA

- Los procesos que se llevan a cabo en la planta son capaces de eliminar determinados fármacos pero otros no → **Se debería actuar en los focos de origen no en las EDARs.**
- Necesidad de seguir investigando no sólo los fármacos sino también resto de contaminantes emergentes → **Investigación en el desarrollo de métodos de análisis a un precio razonable.**
- **Espectrofotometría** técnica adecuada para la monitorización de la eliminación de fármacos.
- Combinación de procesos a escala laboratorio más eficiente que procesos independientes  
Degradación del 90% del ibuprofeno en 2 h.
- El escalado de los dos procesos en un fotorreactor. Eliminación del ibuprofeno en 1 h.
- En cuanto a las **muestras de fango** analizadas en los tres muestreos, han sido pocos los fármacos que han llegado a cuantificarse en comparación con las aguas residuales analizadas en las mismas fechas. Esto se explica por la polaridad media-alta de los fármacos analizados, razón por la que son más solubles en la fase acuosa y apenas se adsorben sobre el material particulado.





### 3. EDAR RICAÑO

- • Red de colectores muy extensa (aporte urbano, industrial y de un hospital).
- Sistema fango activos A2O aireación prolongada + eliminación de nutrientes (carrusel AN-AX-AE). Línea de fango integrada por espesador y deshidratación
- • Determinar de forma **cualitativa** la presencia de CE en las corrientes de agua residual de entrada y salida de la EDAR de Ricao, así como en el fango.
- Determinar de forma **cuantitativa** la concentración de los CE que se hayan identificado y detectado en mayor proporción tras el procedimiento de screening.
- Determinar el potencial que tiene el proceso de fangos activos A2O instaurado en la EDAR de Ricao para **eliminar, transformar y/o acumular** contaminantes emergentes.
- Conocer la influencia que tienen sobre la EDAR de Ricao los vertidos de agua residual procedentes del **Hospital** de Oriente de Asturias y del **Festival** Aquasella.





# 3. EDAR RICAÑO

- **Detección e identificación de Ces.** Screening inicial utilizando una base de datos de alrededor de 1.000 sustancias.

LC-HRMS: Cromatografía líquida + espectrómetro de masas de alta resolución

- **Análisis cuantitativo de CE.**

LC-MS/MS: Cromatografía líquida + espectrometría de masas en tándem.



Punto de muestreo de entrada



Punto de muestreo de salida



Aliviadero Nº 1 de Arriondas



# 3. EDAR RICAÑO

## RESULTADOS DEL SCREENING

### FÁRMACOS IDENTIFICADOS

<b>ENTRADA</b>	4-FAA (M) A-AAA (M) <b>ACETAMINOPHEN</b> AMPEROZIDE (S) <b>DICLOFENAC</b>	FENOFIBRIC ACID (M) <b>GABAPENTIN</b> <b>GEMFIBROZIL</b> <b>IRBESARTAN</b> <b>KETOPROFEN</b>	<b>NAPROXEN</b> NARASIN (S) O-DESMETHYL VENLAFAXINE (M) OXCARBAZEPINE (S) <b>VENLAFAXINE</b>
<b>SALIDA</b>	4-FAA (M) A-AAA (M) AMPEROZIDE (S) <b>CARBAMAZEPINE</b>	CLOPIDOGREL CARBOXYLIC ACID (M) <b>DICLOFENAC</b> <b>GABAPENTIN</b> <b>IRBESARTAN</b>	LAMOTRIGINE (S) MECLOFENAMIC ACID (M) NARASIN (S) O-DESMETHYL VENLAFAXINE (M) OXCARBAZEPINE (S)
<b>ALIVIADERO</b>	4-AA (M) 4-FAA (M) 4-MAA (M) A-AAA (M) <b>ACETAMINOPHEN</b> ACETHYL-SULFAMETHOXAZOLE (M, S) AMOXICILLINE (S) AMPEROZIDE (S) ATENOLOL (S) <b>ATORVASTATIN</b>	<b>CIPROFLOXACIN</b> CLOPIDOGREL CARBOXYLIC ACID (M) <b>DICLOFENAC</b> EPROSARTAN (S) ESOMEPRAZOLE (S) FENOFIBRIC ACID (M) <b>GABAPENTIN</b> <b>GEMFIBROZIL</b> <b>IRBESARTAN</b> <b>KETOPROFEN</b>	LEVOFLOXACIN (S) LIDOCAINE (S) <b>LOSARTAN</b> MECLOFENAMIC ACID (S) <b>METRONIDAZOLE</b> <b>NAPROXEN</b> NEMANTINE (S) O-DESMETHYL VENLAFAXINE (M) OFLOXACIN (S) <b>OMEPRAZOLE</b> OXCARBAZEPINE (S) PREGABALIN (S) PROPANOLOL (S) QUETIAPINE (S) RIMANTADINE (S) <b>SULFAMETHOXAZOLE</b> SULFAPYRIDINE (S) <b>TRIMETHOPRIM</b> <b>VALSARTAN</b> <b>VENLAFAXINE</b>

(M) Metabolito

(S) Sospechoso, identificación tentativa, no confirmado

Se han identificado numerosos fármacos, de los cuales se pudieron confirmar 17 compuestos (en negrita) al disponer del patrón de referencia correspondiente.



# 3. EDAR RICAÑO

## RESULTADOS DEL SCREENING

### OTROS CES IDENTIFICADOS

	DROGAS/ESTIMULANTES	EDULCORANTES	CONSERVANTES	MEDIO DE CONTRASTE
<b>ENTRADA</b>	CAFFEINE PARAXANTHINE (M, S) COTININE (M, S)	ACESULFAME SUCRALOSE SACCHARIN (S) CYCLAMATE (S)		IOVERSOL
<b>SALIDA</b>		ACESULFAME SUCLALOSE SACCHARIN (S)		IOVERSOL
<b>ALIVIADERO</b>	COCAINE BENZOYLEGGONINE (M) CAFFEINE PARAXANTHINE (M, S) NICOTINE (M, S)	ACESULFAME SUCRALOSE SACCHARIN (S) CYCLAMATE (S)	PROPYLPARABEN ETHYLPARABEN	IOVERSOL

(M) Metabolito

(S) Sospechoso, identificación tentativa, no confirmado

Se han identificado varios compuestos, incluyendo el medio de contraste ioversol, drogas como la cocaína y su principal metabolito, sustancias estimulantes como la cafeína, nicotina y su principal metabolito, varios edulcorantes como acesulfamo, sucralosa, sacarina y ciclamato, y los conservantes etilparabeno y propilparabeno, usados en la industria cosmética, entre otras aplicaciones.

En la muestra de fango no se detectó ninguno de los CE's investigados, lo cual se interpreta como que se encuentran a muy bajas concentraciones, o bien que los que pudieran estar presentes a mayor concentración, son poco polares, por lo que se adsorben con mayor facilidad sobre el material particulado.



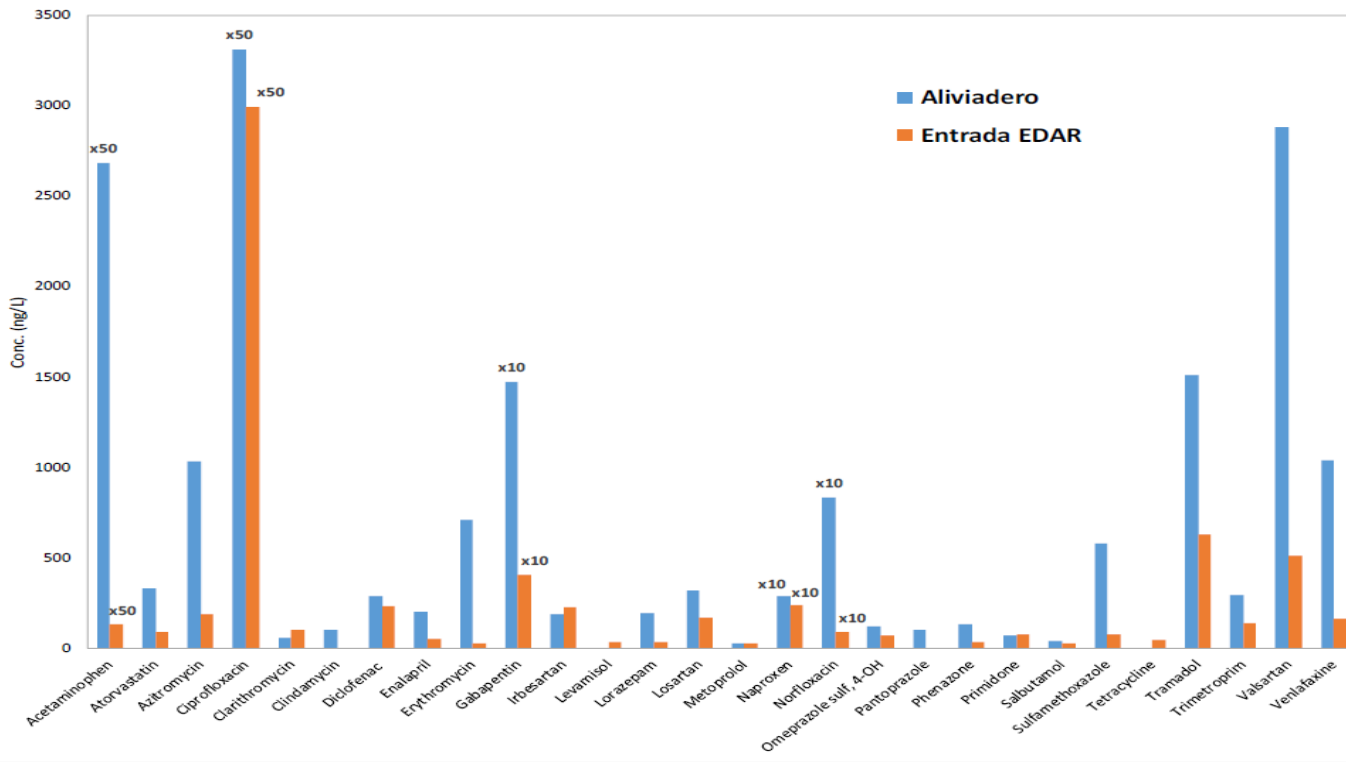
# 3. EDAR RICA O

## RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN MEDIANTE UHPLC-MS/MS

Para la cuantificación de CE, se realizaron tres campañas de muestreo (septiembre 2018, enero 2019 y abril 2019) y se recogieron 7 muestras de entrada y 7 de salida en cada muestreo, una muestra de fango deshidratado en cada muestreo y una muestra en el aliviadero durante la primera campaña

### Concentraciones de fármacos en aliviadero y entrada (M1)

En el primer muestreo se observa que la concentración media de los fármacos en las aguas de aliviadero es claramente mayor que en las aguas de entrada, lo que parece indicar que una gran parte de los fármacos estudiados, llegan a la EDAR a través del vertido procedente del Hospital Oriente de Asturias.



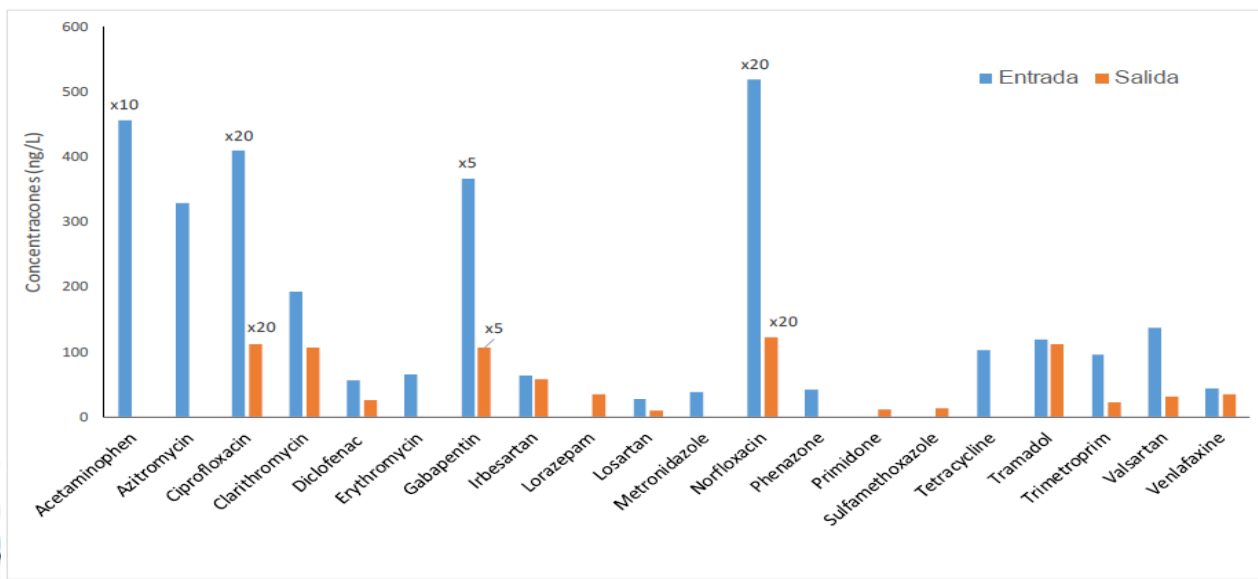
# 3. EDAR RICA O

## RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN MEDIANTE UHPLC-MS/MS

### Concentraciones de fármacos en entrada y salida (M2)

Los niveles de concentración en el agua de entrada fueron bastante similares a lo largo de toda la semana. Algunas excepciones fueron acetaminophen, trimetoprim y valsartan que presentaron mayores variaciones (RSD superiores al 50%) durante los 7 días. Las concentraciones más altas encontradas correspondieron al analgésico acetaminophen (4.6 µg/L) y al antiepiléptico gabapentin (1.8 µg/L).

Los niveles de concentración fueron similares en el agua de salida durante los siete días, y en su mayoría no superaron el valor medio de 0.1 µg/L. No obstante, algunos compuestos superaron este valor: el antibiótico clarithromycin (0.11 µg/L), el antiepiléptico gabapentin (0.53 µg/L) y el analgésico tramadol (0.11 µg/L).





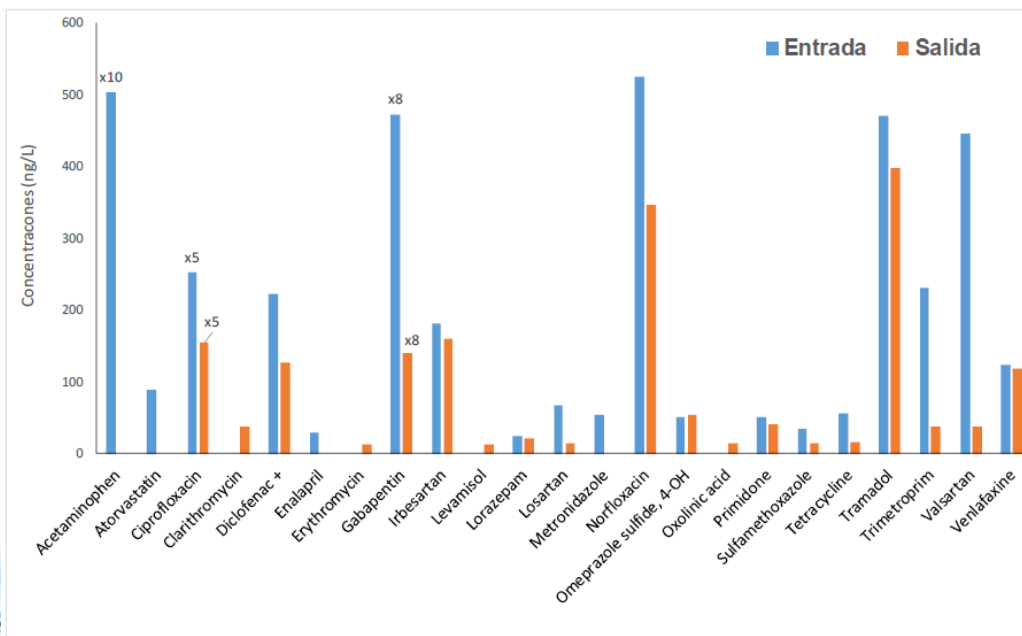
# 3. EDAR RICAÑO

## RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN MEDIANTE UHPLC-MS/MS

### Concentraciones de fármacos en entrada y salida (M3)

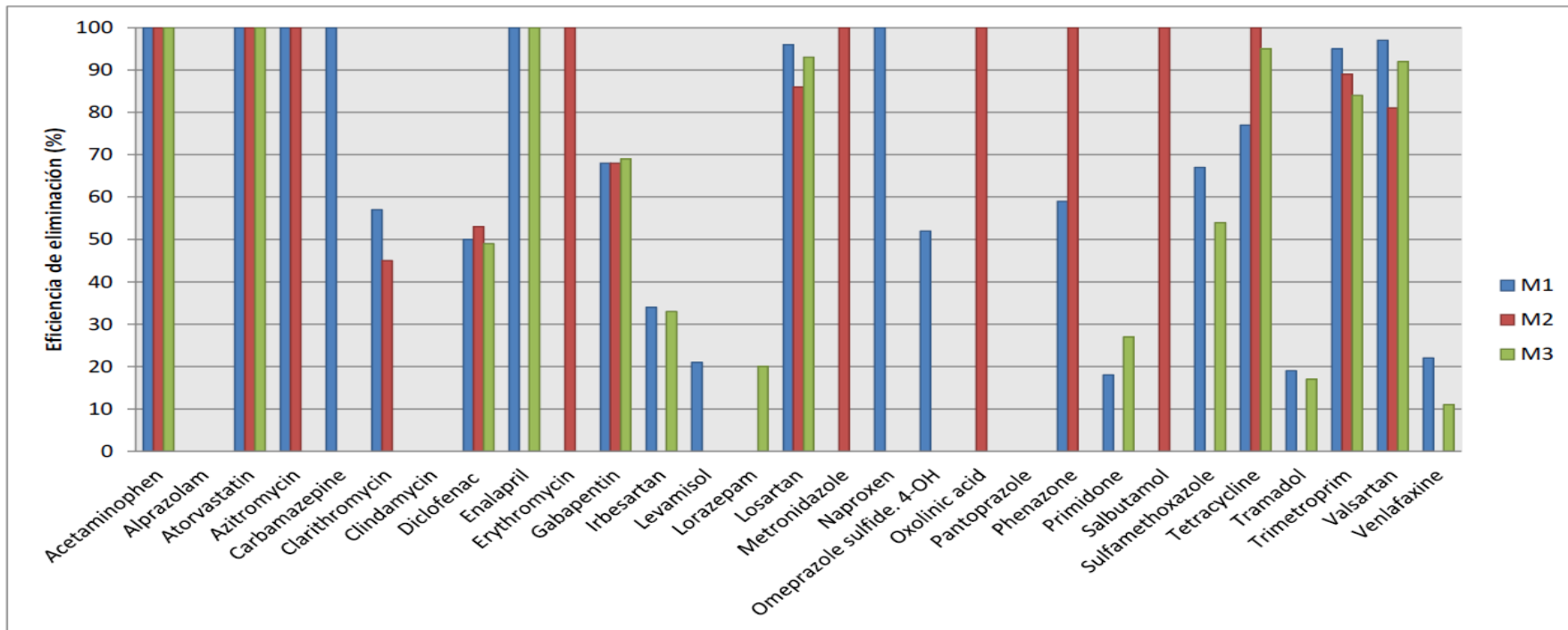
Los niveles de concentración en el agua de entrada fueron similares a lo largo de toda la semana. Algunas excepciones fueron acetaminophen, norfloxacina y tetraciclina que presentaron las mayores variaciones (RSD superiores al 50%) durante los 7 días. Las concentraciones más altas encontradas correspondieron al analgésico acetaminophen y al antiepiléptico gabapentin.

Los niveles de concentración en el agua de salida fueron similares durante los siete días, y en su mayoría no superaron el valor medio de 0.1 µg/L. No obstante, algunos compuestos superaron este valor en las aguas de salida: diclofenac, gabapentin, irbesartan, tramadol y venlafaxina.



# 3. EDAR RICA O

## CONCLUSIONES DE LA CUANTIFICACIÓN DE CES



- La mayor parte de los compuestos que tienen una tasa de eliminación superior al 75%
- Diclofenaco y gabapentina tienen una tasa de eliminación superior al 50%
- Alprazolam, clindamicina y pantoprazol no parecen eliminarse en la EDAR
- Carbamazepina, claritromicina, eritromicina, 4-Sulfuro de hidroxio omeprazole, ácido oxolinico y el sulfametoxazol son compuestos cuyo comportamiento de eliminación no está claramente definido

# 3. EDAR RICAÑO

## INVESTIGACIÓN DE DROGAS DE ABUSO Y NUEVAS SUSTANCIAS PSOCIATIVAS EN AGUAS RESIDUALES DURANTE EL FESTIVAL AQUASELLA

Se analizaron aguas residuales de entrada y salida de la EDAR recogidas en la semana de celebración del festival de música AQUASELLA, centrándose en la presencia de drogas de abuso (DOA) y nuevas sustancias psicoactivas (NPS)

Día	MAR	MIE	JUE	VIE	SAB	DOM	LUN
Muestra (M)	22	24	26	28	30	32	34
Amphetamine	-	d	1.1	2.8	12.7	11.4	5.6
Methamphetamine	-	-	-	d	d	0.5	d
MDMA	0.5	0.7	1.8	17.8	123	106	39.7
Cocaine	3.0	4.5	6.0	5.7	20.0	17.4	10.4
Benzoylcegonine	12.3	17.5	24.2	27.9	76.9	66.8	31.9
THC-COOH	1.4	1.3	2.8	2.4	3.6	3.4	3.5
Ketamine	1.1	d	d	1.2	12.6	5.6	2.9
Methylone	-	-	-	-	-	d	d

Se observa claramente que los niveles de anfetamina, metanfetamina y MDMA aumentan los días del festival, y de forma muy significativa durante el fin de semana del festival. En el caso de la cocaína y su metabolito BE también se aprecia un aumento durante los días de festival y el cannabis parece ser consumido de manera habitual (tetrahidrocannabinol)

Día	MAR	MIE	JUE	VIE	SAB	DOM	LUN
Muestra (M)	23	25	27	29	31	33	35
Amphetamine	-	-	-	-	-	-	-
Methamphetamine	-	-	-	d	d	0.6	d
MDMA	0.5	0.6	4.5	30.1	149	169	116
Cocaine	d	d	d	0.1	0.2	d	D
Benzoylcegonine	0.7	0.4	0.9	1.9	2.4	0.9	0.3
THC-COOH	-	-	-	-	-	-	-
Ketamine	0.7	0.8	1.3	4.4	25.8	24.8	19.9
Methylone	-	-	-	-	-	d	d

Las concentraciones en el agua tratada son notablemente inferiores a las del agua de entrada en la mayoría de casos, lo que demuestra que estos compuestos se están eliminando/reteniendo en la EDAR. Sin embargo, los niveles de MDMA y de ketamina apenas se ven afectados.

§Festivo nacional; \* Días del Festival; d = detectado, concentración menor que el límite de cuantificación (< LOQ)



# 4. Propuesta directiva aguas residuales

- **Artículo 8. Tratamiento cuaternario (nuevo)**

Este nuevo artículo introduce la obligación de aplicar un tratamiento adicional a las aguas residuales urbanas con el fin de eliminar el espectro más amplio posible de microcontaminantes. Este tratamiento se aplicará a todas las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas que traten una carga igual o superior a 100.000 e-h a más tardar el 31 de diciembre de 2035. A más tardar el 31 de diciembre de 2040, también se aplicará a todas las aglomeraciones urbanas con un e-h entre 10.000 y 100.000 en zonas en las que la concentración o acumulación de microcontaminantes suponga un riesgo para la salud humana o el medio ambiente.

<b>Categoría 1 (sustancias que pueden tratarse con mucha facilidad)</b>	<b>Categoría 2 (sustancias que pueden eliminarse con facilidad)</b>
Amisulprid (n.º CAS 71675-85-9)	Benzotriazol (n.º CAS 95-14-7)
Carbamazepina (n.º CAS 298-46-4)	Candesartán (n.º CAS 139481-59-7)
Citalopram (n.º CAS 59729-33-8)	Irbesartán (n.º CAS 138402-11-6),
Claritromicina (n.º CAS 81103-11-9)	Mezcla de 4-metilbenzotriazol (n.º CAS 29878-31-7) y 6-metil- benzotriazol (n.º CAS 136-85-6)
Diclofenaco (n.º CAS 15307-86-5)	
Hidroclorotiazida (n.º CAS 58-93-5)	
Metoprolol (n.º CAS 37350-58-6)	
Venlafaxina (n.º CAS 93413-69-5)	

# 4. Propuesta directiva aguas residuales

- Se implantará un sistema de responsabilidad del productor centrado en los productos farmacéuticos y aquellos para el cuidado personal —las dos principales fuentes de microcontaminantes nocivos— se establecerán para sufragar los costes adicionales de tratamiento de los microcontaminantes e incentivar la introducción en el mercado de la UE de productos menos nocivos.
- Debido al gran impacto económico que supondrá, debería promover una estrategia de financiación sólida, al mismo tiempo que se garantizase la asequibilidad de las tarifas del agua y se aplicase mejor el principio de 'quien contamina paga' a los usuarios y a aquellos actores directamente implicados en el principio de la responsabilidad ampliada del productor.
- Es necesaria una extensión de los plazos para poder cumplir con muchos de los requerimientos y así hacerlos factibles. En caso contrario, se corre el riesgo de colapsar las medidas propuestas.
- Apostar con más decisión por el control en origen de los contaminantes y no dejar en manos de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) la solución a los problemas creados previamente. Se deberían tomar medidas para identificar y reducir las fuentes de contaminación cuando se identifiquen en la entrada o salida de las EDAR contaminantes que supongan un riesgo para el tratamiento en la EDAR o para la salud de los operadores del saneamiento o al medio receptor.
- Para dar prioridad a las acciones necesarias y ganar en eficiencia, la Propuesta debería apostar por un enfoque basado en la gestión del riesgo y en la protección de las masas de agua receptoras para lograr el buen estado ecológico, y no tanto en establecer unos límites de emisión de los parámetros de calidad del agua demasiado estrictos.





# GRACIAS POR SU ATENCIÓN



GOBIERNO DEL  
PRINCIPADO DE ASTURIAS



Consorcio de Aguas

