

## 2ª Jornada sobre Detección y Eliminación de CEC celebrada en SIGA 2019, Madrid 28 de febrero de 2019

Resumen elaborado por José Pozuelo, Joan Sanz y  
Rafael Mujeriego

La 2ª Jornada sobre Detección y Eliminación de contaminantes de preocupación emergente (CEC) contó con la participación de varios expertos del sector del agua, tanto privado como público, que sirvió para acercar tanto la visión empresarial como las perspectivas reales de trabajo en un ambiente cercano y de rigor. La Jornada tuvo un gran éxito gracias a la organización de equipo de Enviro Networking, la contribución de los ponentes y la presencia de numerosos participantes, entre ellos varios socios de ASERSA.

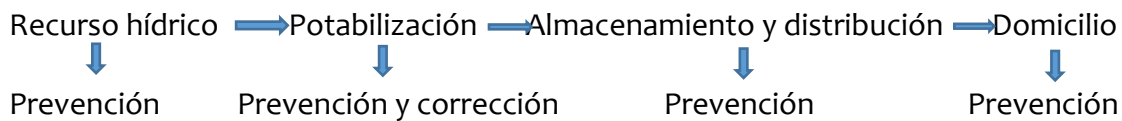
Ponencia: “**Evaluación del riesgo en redes de abastecimiento**” a cargo de Margarita Palau, Jefe del Área de Calidad Sanitaria de las Aguas, del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social.

La ponencia planteó una reflexión sobre los aspectos no directamente ligados a la utilización del agua, centrándose en lo que ocurre aguas arriba, por ser incluso más relevante, aportando una visión global, en la que todos los procesos involucrados en el ciclo del agua han de participar en la prevención y el control de los contaminantes.

Las amenazas más serias que plantea la circulación del agua por la red de abastecimiento fueron divididas en dos grandes bloques:

1. Peligros químicos durante la distribución: referidos a aquellos que derivan de los materiales de construcción instalados en las redes de distribución. Entre los compuestos de toxicidad ampliamente demostrada, cabe destacar el plomo, el bisfenol A y el cloruro de vinilo, provenientes en su mayoría (especialmente los dos últimos) del PVC que constituye el grueso de numerosas instalaciones. A estos cabe añadir las sustancias aportadas por los aditivos orgánicos del hormigón.
2. Accidentes por falta o mal funcionamiento de las válvulas anti-retorno. Se hizo referencia no sólo a nivel industrial, sino también al ámbito doméstico, con ciertas malas prácticas que pueden tener una gran repercusión sobre la salud, ya que de aquí derivan sustancias como el mercurio, diferentes disruptores endocrinos o sustancias C.M.R.

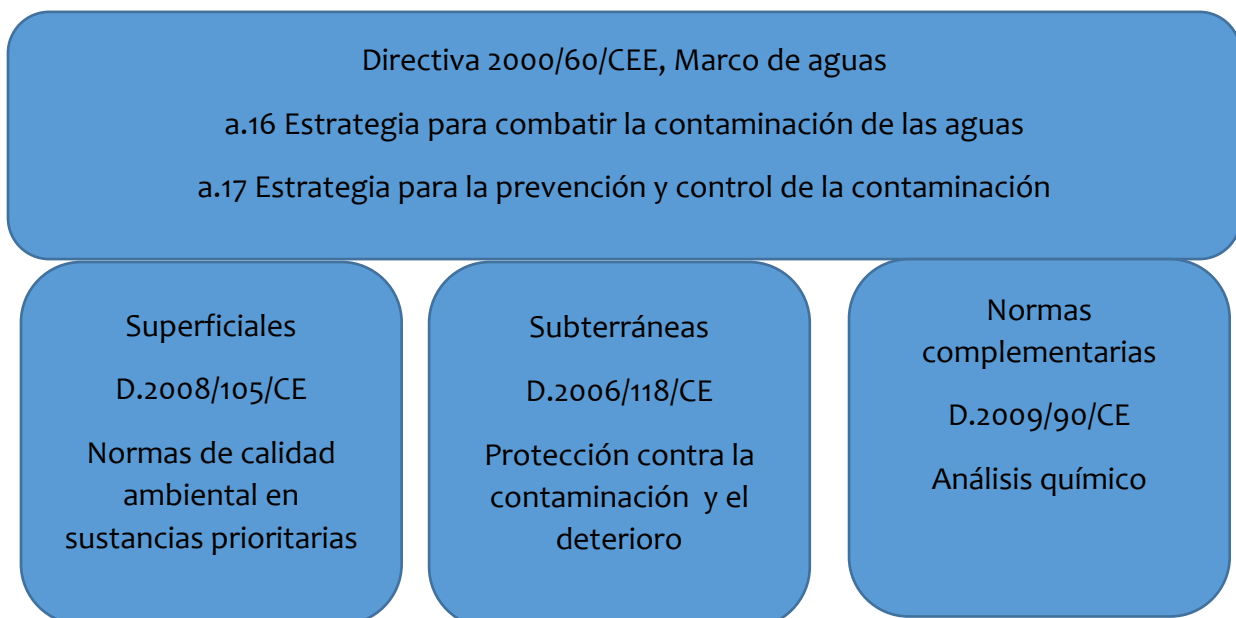
La herramienta de evaluación propuesta es una matriz de riesgo (probabilidad en vertical y gravedad en horizontal), junto con los datos del sistema de información nacional de agua de consumo SINAC que el Ministerio recopila desde hace 17 años. Cada red de distribución puede establecer las medidas de control pertinentes, teniendo siempre en cuenta la lección de la experiencia: la prevención es la forma más eficaz de mitigar la aparición de contaminantes.



Ponencia: **“Presencia de fármacos y otros contaminantes emergentes en efluentes de EDAR y aguas superficiales españolas”**, a cargo de Laura Acacio Sánchez, Jefa de Servicio del Área de Control y Vigilancia de la Calidad de las Aguas, Subdirección General de Gestión Integrada del Dominio Público Hidráulico, Dirección General del Agua, Ministerio para la Transición Ecológica.

Se resaltó la correcta designación de contaminantes de preocupación emergente, en cuanto que llevan presentes largo tiempo, pero cuyo alcance e interés han surgido principalmente por la capacidad de los métodos analítico para detectarlos. De aquí deriva una problemática importante pues, hasta muy recientemente, estos contaminantes no estaban incluidos en los programas de seguimiento y no existen registros sobre su influencia. En la actualidad se aboga por un enfoque holístico y de variedad de sustancias, así como su interacción.

La Directiva 2013/39/UE introduce el concepto de contaminantes de preocupación emergente e incluye una lista de observación, estableciendo que ésta será revisable cada dos años, por lo que los resultados expuestos corresponden a la lista de 2015; a nivel legislativo encontramos:



De aquí nace la Directiva 2013/39/UE, con las medidas sobre contaminantes de preocupación emergente, y dos años más tarde la decisión de ejecución 2015/495 con la lista de observación y en 2018 la decisión de ejecución 840, con la nueva lista de observación y los datos de sus

concentraciones en los efluentes de salida de las EDAR, que se muestran a continuación (los componentes en rojo salen del listado en esta nueva revisión):

Nombre	Nº CAS	Método analítico en agua	Límite detección LD(ng/l)
17 -beta- estradiol (E2) y estrona (E1); estrógenos	50-28-2	SPE-LC-MS-MS	0,4
17 -alfa- etinilestradiol (EE2); medicamento hormonal dedicado al tratamiento de la menopausia	57-63-6	SPE-LC-MS-MS	0,035
Diclofenaco; medicamento antiinflamatorio	15307-86-5	SPE-LC-MS-MS	10
Oxidiazón ; herbicida	19666-30-9	LLE/SPE-GC-MS	9
Metiocarb ; insecticida 2,6 di terc butil 4 metil fenol; antioxidante Metaflumizona; insecticida	2032-65-7	SPE-LC-MS-MS ó GC-MS	10
Ciprofloxacina; antibiótico	85721-33-1	SPE-LC-MS-MS	89
Triatato; herbicida	2303-17-5	LLE/SPE-GC-MS	670
4-metoxicinamato de 2 etilhexilo; agente de protección solar	5466-77-3	SPE-LC-MS-MS ó GC-MS	6000
Amoxicilina ; antibiótico	26787-78-0	SPE-LC-MS-MS	78

Se puede observar que no se trata exclusivamente de un listado de agentes químicos, sino de una estrategia común de implantación de nuevos métodos analíticos y de monitoreo, con un interés creciente (aunque no quede reflejado oficialmente) por la presencia de micro-plásticos en nuestras aguas. Del mismo modo, crece la preocupación ante la inesperada aparición de unos valores tan elevados, especialmente de algunos como BTH, resultado de la oxidación de pesticidas, con concentraciones que alcanzan hasta el microgramo/litro, o la hormona estrona o la azitromicina. Todo ello plantea la cuestión de que, siendo estos los valores en los efluentes, ¿cuáles pueden ser en el afluente y en el resto del ciclo del agua?

Ponencia: **“Nuevos avances en procesos de lecho móvil para la eliminación de microcontaminantes farmacéuticos en aguas residuales municipales”**, a cargo de Jon Albizuri, Ingeniero de Procesos y Ventas, AnoxKaldnes AB (Suecia).

La tecnología MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) se presenta como una opción para la depuración de sustancias difícilmente biodegradables. Esta técnica recuerda a los fangos activados, con la diferencia de que la biomasa no se está en suspensión, sino adherida a unas superficies móviles; el movimiento continuo hace que el crecimiento de la comunidad bacteriana esté sometido a una erosión que evita la colmatación del sistema. Del mismo modo, este crecimiento en biopelícula hace que las capas interiores se desarrollen en condiciones diferentes, con concentraciones de oxígeno bajas, haciendo que esta diversidad cinética sea un poderoso aliado para potenciar la capacidad de filtración.

Se propone colocar varios de estos reactores en serie, de forma que la microbiota de cada uno de ellos se especialice sobre un compuesto o grupo de compuestos. Los resultados de los experimentos llevados a cabo muestran que, si se colocan los reactores de forma que el primero se dedique a la filtración de sustancias fácilmente biodegradables y se va aumentando la dificultad, es posible una reducción de hasta un 50 % - 80 % en los efluentes de hospitales, EDAR o de la industria farmacéutica y hasta un 90 % si esta técnica se combina con ozono. De forma adicional, se puede potenciar el crecimiento microbiano alimentando los reactores de forma alterna; es importante recordar que, si se superan ciertos límites de salinidad y de pH, se inhibirá el crecimiento.

Esta técnica es una posible solución ante la falta de legislación existente en este momento en la UE y como alternativa a las opciones propuestas por países que sí disponen de legislación, como Suiza, pero que siendo eficaces en sus resultados no lo son a nivel económico a gran escala, ya que tanto el ozono como el carbón activado son caros de producir.

Ponencia: **“Microcontaminantes en el agua potable”**, a cargo de Carlos Segura, Ozone and UV Product Manager, Xylem Water Solutions.

Uno de los retos del sector es la persistencia de estos contaminantes en todo el ciclo del agua. Sin embargo, su paso por la EDAR ofrece una buena oportunidad para reducir su concentración. Especialmente si se trata de micro-contaminantes naturales como son la microcistina y la geosmina. Para atacarlos, se propone el uso de procesos de oxidación y oxidación avanzada, más conocidos por sus siglas en inglés AOP (Advanced Oxidation Process). Se incluye aquí el uso de ozono, que cuenta con la ventaja de atacar la membrana celular, por lo que los procesos de resistencia se reducen hasta desaparecer prácticamente por completo.

Hay un compuesto con mayor capacidad oxidante que el ozono: el radical hidroxilo. Producirlo tiene el inconveniente de que es difícil mantener una estequiometría rigurosa del proceso, en el que intervienen el ozono y un peróxido, comúnmente peróxido de hidrógeno, que aporta el hidrógeno necesario para la formación del radical. Otro obstáculo del proceso reside en su intensa capacidad oxidativa, lo que dificulta mantenerlo sin que reaccione a los pocos segundos de haberlo sintetizado.

Tanto el ozono como el radical hidroxilo son susceptibles de combinarse con la luz ultravioleta, si la transmitancia del medio lo permite. Esta técnica está implantada ya en multitud de plantas estadounidenses, como forma de garantizar la desinfección de sus aguas.

Ponencia: “**Experiencias sobre contaminantes emergentes en depuradoras de la Región de Murcia**”, a cargo de Pedro Simón, Director Técnico, Entidad Regional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia (ESAMUR).

La ponencia ofreció una visión de las diferentes experiencias que ESAMUR está llevando a cabo actualmente, junto con una llamada de atención sobre la problemática que los contaminantes de preocupación emergente plantean. ESAMUR hace hincapié en la necesidad de profundizar en los estudios y las problemáticas que se derivan de su eliminación, para ofrecer la calidad y la seguridad que su realización requiere.

La ponencia resaltó que las concentraciones de estos componentes son bajas y, a medida que las técnicas analíticas mejoran en su capacidad de detección, se van descubriendo más sustancias que hasta tiempos muy recientes eran desconocidas. Si se quiere ofrecer una visión rigurosa, es necesario aplicar el sentido común. Desde una visión pragmática, la imposibilidad económica de medir todo lo contenido en un agua hace necesario un estudio previo y una decisión consciente sobre lo que ha de medirse y los objetivos que deben alcanzarse con el estudio de dicha sustancia.

Surgen además otras casuísticas a superar, como son la variabilidad en el tiempo y el espacio, en cuanto que la sustancia de interés no siempre aparece en la misma concentración (en ocasiones no aparece en absoluto) ni en el mismo lugar, por lo que en el transcurso de los experimentos ha habido que añadir cantidades conocidas para poder así conocer de qué porcentaje de eliminación se está alcanzando. Si se quiere profundizar aún más, es interesante considerar las interferencias que se registran comúnmente, pues muchas sustancias no están en su estado inicial o inalterado, sino en forma de metabolitos o en ocasiones ni siquiera así, cuando se trata de moléculas volátiles, que hacen de su trazabilidad un verdadero quebradero de cabeza.

A continuación se ofreció un listado de los proyectos más relevantes que se están llevando a cabo en la Región de Murcia, así como algunas de sus conclusiones.

1. ROUSSEAU, estudio de absorción en vegetales y CEBAS, estudio de los efectos de los contaminantes de preocupación emergente en el terreno.  
En esta línea de trabajo se encaminan los bioensayos NORMAN y NEREUS en los que se propone el uso de ozono y ultrasonido, la fotocatalisis solar (de especial interés en la región, dadas las horas de incidencia solar) o la filtración mediante membranas.
2. El proyecto Wetlands, que centra su atención en la acción de las gravas y de diferentes tierras y arenas.

La conclusión obtenida por ESAMUR, junto con el informe realizado por el CSIC, es que las cantidades a ingerir para ocasionar una repercusión clara en la salud humana era ingente para la mayoría de los compuestos, a excepción de la carbamazepina.

Para finalizar, desde ESAMUR se resaltan dos ideas. La primera, que la realización de este tipo de estudios debe plantearse con la dimensión y la forma más realistas posibles, para así asegurar unos costes y unas capacidades acordes con las necesidades existentes. La segunda, que no se debe dejar que los debates y la exigencia extrema se vuelvan en contra del sector, provocando su paralización.

Ponencia: **“Estudio de la presencia de contaminantes emergentes en matrices medioambientales complejas”**, a cargo de José Luís Aranda, Responsable del Laboratorio de Cromatografía, IPROMA.

Se presentó el proyecto LIFE STORE que, en palabras de sus creadores: “implementará un modelo de gestión conjunta, energéticamente sostenible, de fangos procedentes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) y purines de granjas, con el fin de obtener un "biofertilizante" de alta calidad para el medio ambiente”.

Se proponen tres objetivos muy claros.

1. Reducir el impacto de los purines provenientes de las granjas de porcino y el de los lodos de los procesos de depuración en las masas de agua.
2. Reducir la huella de carbono asociada a las plantas en las que se llevarán a cabo estos procesos de limpieza y hacerla sostenible.
3. Garantizar la calidad higiénica y química del producto sólido que se obtendrá como resultado.

Se realizaron estudios preliminares para determinar qué compuestos iban a centrar el estudio, aquellos que resultaran de mayor interés por su concentración o peligrosidad una vez realizado un screening de micro-contaminantes en muestras de lodos y purines, determinándose que los compuestos más comunes pertenecían a la familia de los fármacos, los plaguicidas y HPAs. Las fases iniciales del proyecto se centraron en detectar la presencia de estos compuestos, para posteriormente analizar sus concentraciones, mediante métodos semi-cuantitativos. Los análisis permitieron encontrar:

1. Pesticidas y fungicidas, especialmente tiabendazol.
2. Fármacos, como diclofenaco.
3. Fármacos animales, como la oxitetraciclina.

Se hizo una especial mención de los etoxilatos y el nonilfenol y del hecho de que, para sorpresa del equipo, cuanto menor es el número de grupos etoxilatos en los compuestos, más bioacumulables son. Siguiendo este razonamiento, las menores concentraciones encontradas



fueron de nonilfenol dietoxilado, seguido del monoxilado y concluyendo con el llamado nonilfenol técnico, que carece de grupos etoxilados.

Una de las dificultades encontradas durante el estudio ha sido la imposibilidad de analizar todo mediante una sola metodología y siguiendo las condiciones de trabajo tan estrictas que se requiere para no incurrir en interferencias. Otro interrogante surge con los compuestos que no son retenidos por los fangos, por lo que sus concentraciones de salida son las mismas que las de entrada, lo que plantea la cuestión de cómo abordar esta situación.

Para la obtención del sólido final se sometió a los fangos a un proceso de cavitación y ozonización al final de la planta, previo a su deshidratación. Al deshidratar el fango se planteó la cuestión de si los contaminantes permanecerían en la parte acuosa de la muestra o en el sólido, descubriéndose que en su mayoría quedan en esta segunda.

Ponencia: **“Nuevas estrategias para la cuantificación e identificación de contaminantes emergentes por espectrometría de masas”**, a cargo de Pedro Cano, Coordinador de Ventas y Marketing, BRUKER DALTONICS.

La ponencia ofreció los avances en instrumental y técnicas desarrollados por BRUKER DALTONICS, resaltando las metodologías de FullSCAN/QTOF, con las que es posible recopilar información no sólo de compuestos previamente seleccionados, sino de todo lo existente en la muestra. El uso de métodos estadísticos, que ayuden a surcar el mar de datos que arroja el análisis de una sola muestra, es una herramienta poderosa para ayudar a conocer realmente el contenido de la muestra de agua, sin tener que sospechar de antemano cada componente individual. El número de compuestos analizable en cada cromatograma es ilimitado, por lo que es necesario un proceso de búsqueda selectiva posterior.

Finalmente se expuso una muestra de los equipos desarrollados para llevar a cabo estos controles, junto con imágenes de cromatogramas reales obtenidos con dichos equipos, ilustrando así todo lo presentado, de manera gráfica y clara.