



Análisis del riesgo químico y microbiológico en la recarga del río Llobregat con agua regenerada y posterior potabilización

ASERSA Open Webinar Series 2021 (Webinario #8)

Jordi Molist y Antoni Munné
Barcelona, 16 de junio de 2021

En colaboración con:

 Generalitat de Catalunya
Departament de Salut
Secretaria de Salut Pública

 **AMB** : Àrea Metropolitana
de Barcelona

 **Aigües de
Barcelona**

 **Agència Catalana
de l'Aigua**

 Generalitat de Catalunya
**Departament d'Acció Climàtica,
Alimentació i Agenda Rural**

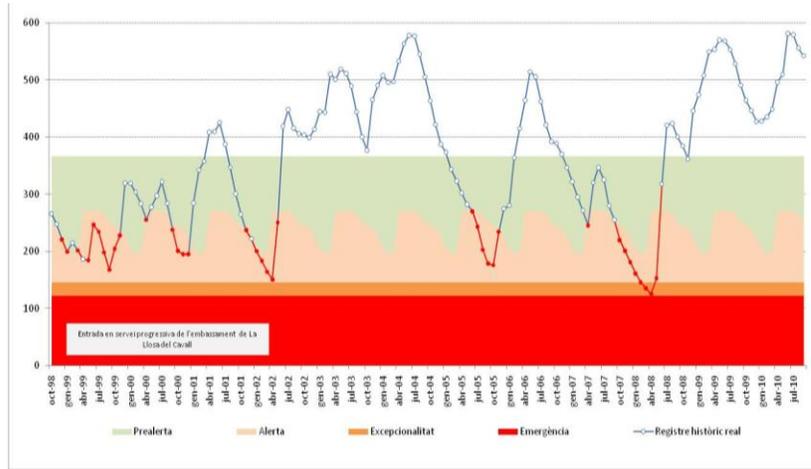


Temas a tratar

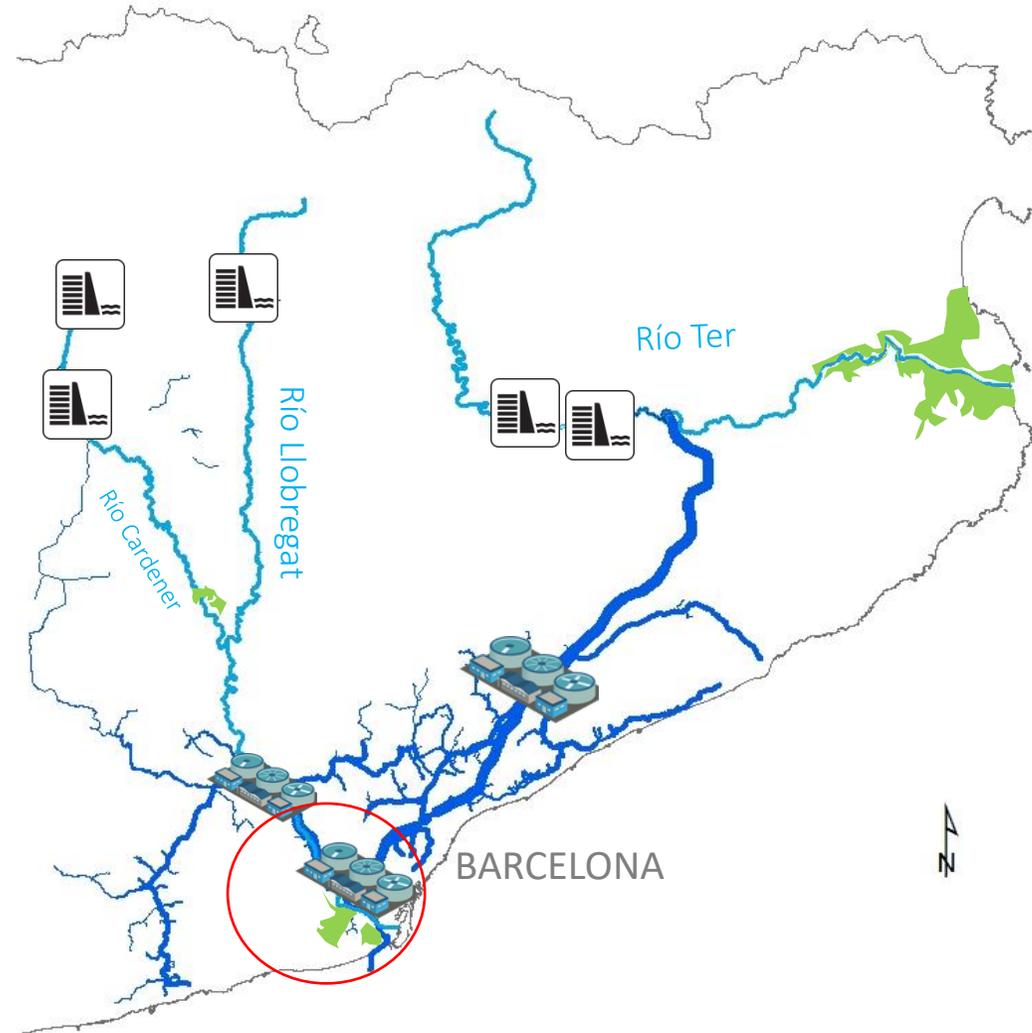
1. **Objetivo.** La reutilización para el incremento de los recursos prepotables de la región metropolitana de Barcelona
2. **Diseño de la campaña demostrativa.** Selección de compuestos químicos, indicadores microbiológicos, toxicidad ambiental, y frecuencias y puntos de muestreo para la realización de una prueba piloto de agua regenerada de la ERA de El Prat para recarga del río que garantice la salud pública y la integridad ambiental (Informe diciembre de 2018).
3. **Campaña demostrativa (prueba piloto):** Muestreo y análisis de fármacos, sustancias prioritarias y contaminantes emergentes. Elementos microbiológicos (indicadores y patógenos). Análisis toxicidad a medio. Control parámetros de la autorización (Junio-Julio 2019).
4. **Conclusiones:** Análisis de resultados y toma de decisiones (Diciembre 2020).

Objetivo

El proyecto forma parte de la estrategia para mejorar la garantía de abastecimiento de la región metropolitana de Barcelona en situaciones de sequía.



Evolución de las reservas embalsadas (cinco episodios de sequía entre 1999 y 2008)

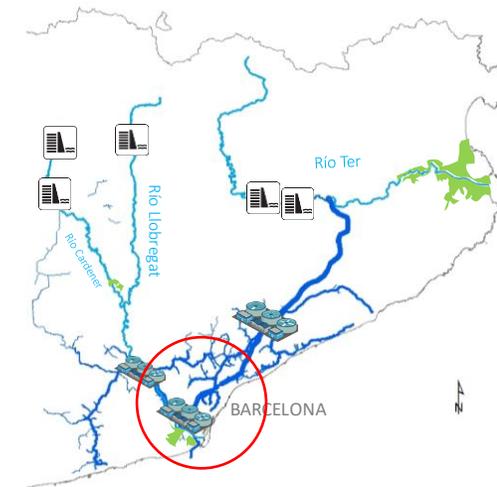


Sistema de abastecimiento de la Región Metropolitana de Barcelona (red Ter-Llobregat)





El sistema de reutilización del Prat de Llobregat





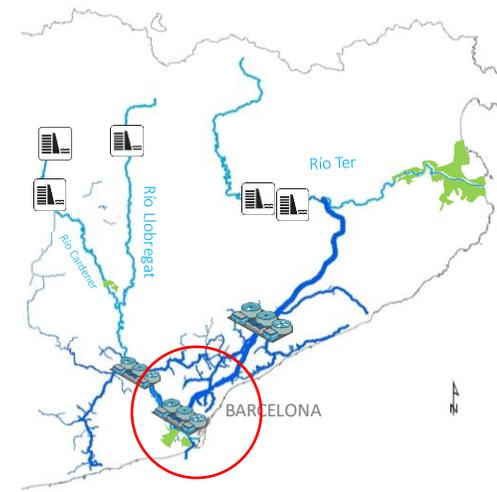
El sistema de reutilización del Prat de Llobregat

En situación de **normalidad hidrológica**, la aportación al río para satisfacer el caudal de mantenimiento absorbe la mayor parte del efluente disponible.



Retorno al río Llobregat **aguas abajo** de la potabilizadora, para satisfacer los caudales ambientales sin desembalses adicionales

Barrera de **inyección** profunda en el acuífero del Llobregat para luchar contra la intrusión salina.
En estudio, sustitución de extracciones industriales.





El sistema de reutilización del Prat de Llobregat

En situación de **sequía**, los caudales de mantenimiento son menores y existe un excedente de agua regenerada.

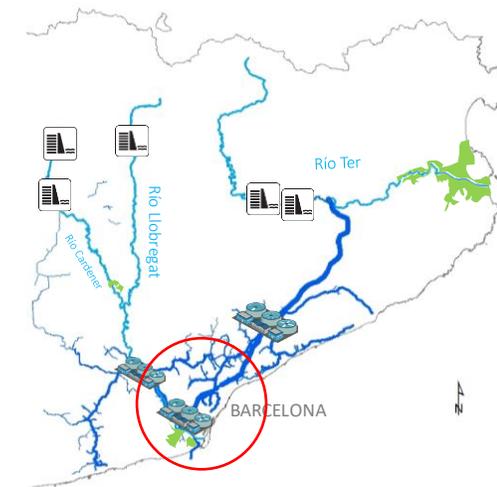
El objetivo del proyecto es demostrar la viabilidad del retorno aguas arriba de la potabilizadora, en situaciones de sequía, con la consiguiente reducción de los desembalses.

La metodología puede aplicarse después a otros ríos (ej. Río Besós).



Retorno al río **aguas arriba** de la potabilizadora, en situaciones sequía

Aportación para **riego agrícola** en situaciones de sequía



Organización de la prueba demostrativa

REGENERACIÓN

Decantación lamelar, microfiltración, desinfección combinada



POTABILIZACIÓN

Decantación, filtración de arena, ozono y filtración con carbón activo (50%), ultrafiltración y ósmosis inversa (50%)



→
Río Llobregat

➤ Organización de la prueba demostrativa

GRUPO DE TRABAJO

- Agència Catalana de l'Aigua
- Agència de Salut Pública de Catalunya
- Àrea Metropolitana de Barcelona
- Aigües de Barcelona

PANEL DE ASESORAMIENTO CIENTÍFICO





Selección de compuestos químicos a analizar

Selecting contaminants (step 1):

A first list (candidates to be considered):

- **Pharmaceuticals:** a total of **778** prescribed pharmaceuticals and its metabolites were obtained as possible (antibiotics, antivirals, antidiabetics, antidepressants, etc.). Prescribed and over-the-counter sold.
- **Pharmaceuticals used additionally in hospitals:** **17** cytostatic products (used in chemotherapy), drugs, hormones, radiological contrast agents.
- **Personal care products and food additives :** **11** compounds (food preservatives, additives for domestic products “e.g. toothpaste”, sunscreen, skin creams, etc.). Currently in use.
- **Contaminants from industrial activities:** **51** compounds (heavy metals, VOCs, dioxins, phenols, organic solvents, PAHs, flame retardants, phthalates, etc.). Industrial declarations (most relevant).
- **Other contaminants from domestic and urban uses (pesticides, organochlorides, etc.):** **208** compounds (pesticides, PFOS, PBDEs, etc.). Previously detected in the Llobregat river (from research projects and monitoring programs)
- **Chlorination byproducts:** **5** compounds (NDMA, chloroform, bromoform, etc.). Most relevant.
- **Regulated compounds:** **2** additional compounds (from 39/2013/UE Directive - Watch List): 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol and metaflumizone.

Total: 1,072 compounds (initial list)

➤ Selección de compuestos químicos a analizar

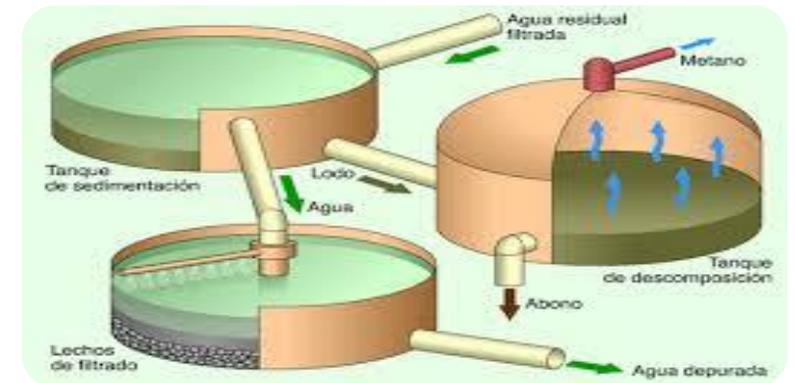
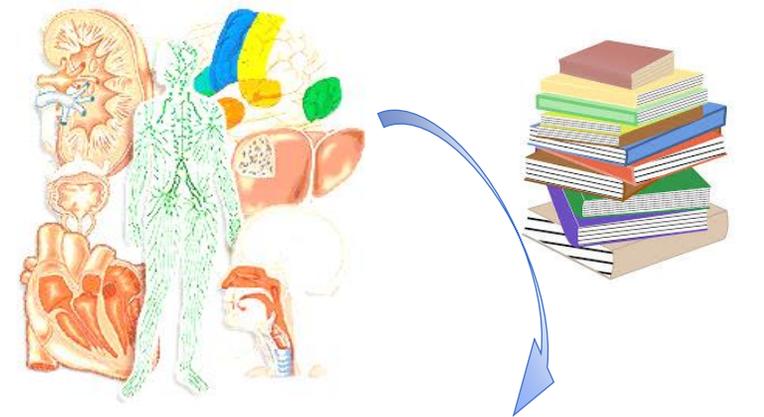
Selecting contaminants (step 2): Pharmaceuticals

Pharmaceuticals were selected regarding its possible effects and fate in environment.

Metabolites were also considered according to literature.

From total annual Daily Dose (**DDD**), we calculated the maximum concentration of each drug that could be found in the wastewater influent. It is assumed an average maintenance dose per day for a drug used for its main indication in adults (from WHO). **Estimated concentration in Waste Water** was assessed.

We used the **EPI Suite program** (US EPA), a predictive method to assess exposure and fate of chemicals, to assess concentrations at effluent.



$$\textit{Estimated concentration in Waste water} = \frac{\text{DDD}_t \times \frac{\text{mg}}{\text{DDD}} (\text{WHO})}{\text{waste water inflow} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{day}} \right)} \times \frac{\frac{1000\mu\text{g}}{1\text{mg}}}{\frac{1000\text{L}}{1\text{m}^3}}$$



Selección de compuestos químicos a analizar

Selecting contaminants (step 2): Pharmaceuticals

On the other hand, we calculated a Guide Value (**GV**) for each pharmaceutical compound. The compounds for which it was established an acceptable daily intake (**TDI**: Tolerable Daily Intake).

$$GV = \frac{TDI (mg/kg\ bw/day) \times bw (kg) \times P}{V (L/day)}$$

Where: $V=2$ L/day; *TDI*:
Tolerable daily intake; *P*:
Proportion from water

For those compounds for which has not been established yet a TDI, we use the Minimum Therapeutic Dose (MTD) values to calculate the GV:

$$GV = \frac{MTD \left(\frac{mg}{day} \right) \times P \times 10^3}{SF \times V (L/day)}$$

Where: $V=2$ L/day; *MTD*:
Minimum Therapeutic Dose; *P*:
Proportion of MTD from water;
SF: Safety factor



Selección de compuestos químicos a analizar

Selecting contaminants (step 2): Pharmaceuticals

Once **GV** is obtained, we finally assess a Risk Coefficient (**RC**): Ratio between the calculated or estimated guides values for a compound and the calculated initial theoretical concentrations in the wastewater influent (as exposed before). A margin (RQ) below 1, indicates that the concentration is above the value guide for the compound. This margin is taken as a first approach in order to prioritize which compounds we would consider to assess regarding its possible presence in the reclaimed water.

$$RQ \text{ (Risk Coefficient)} = \frac{\textit{Estimated concentration in water}}{\textit{Guide Value (GV)}}$$

We selected pharmaceuticals with **RQ > 0.1**

Total selected pharmaceuticals: 77 out of 795 total pharmaceuticals previously listed.

Total compounds (after step 2): 353 out of 1,072 compounds



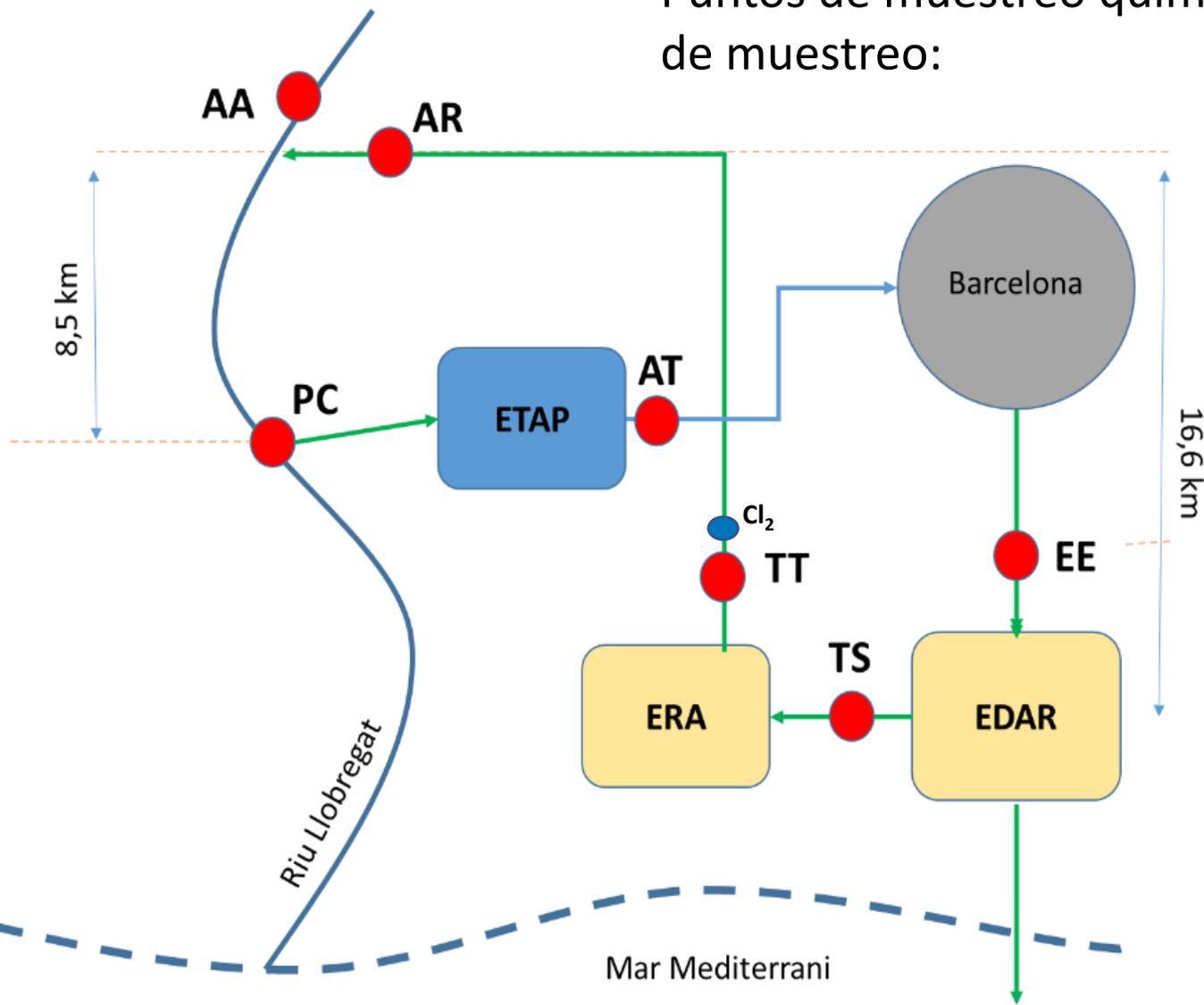
Diseño y ejecución de la prueba demostrativa

Objetivo de la campaña de demostrativa:

- Evaluar la posible presencia de diferentes **compuestos potencialmente contaminantes en el medio** después del tratamiento de agua regenerada.
- Evaluar los **cambios en la presencia de estos compuestos y posible riesgo sanitario** mediante **indicadores microbiológicos** con tratamiento de **cloración** del agua regenerada, y **sin cloración**.
- Analizar la incidencia del agua regenerada, clorada y sin clorar, sobre la estructura de las comunidades biológicas y la **toxicidad ambiental**.
- Analizar la posible **incidencia de la puesta en marcha de la estación de agua regenerada** sobre las concentraciones de compuestos presentes en la red de **distribución de agua potable**.

➤ Diseño prueba demostrativa

Puntos de muestreo químicos y elementos microbiológicos y frecuencia de muestreo:



Codi del punt de mostreig	Freqüència de mostreig
EE	Quinzenal (4 mostres en el transcurs de prova pilot; cada 2 setmanes)
TS	Mensual (2 mostres en el transcurs de prova pilot; una cada mes)
TT	Quinzenal per a químics (4 mostres en el transcurs de prova pilot), i setmanal per a microbiològics (8 mostres).
AR	Setmanal (8 mostres en el transcurs de prova pilot)
AA	Quinzenal (4 mostres en el transcurs de prova pilot; cada 2 setmanes)
PC	Setmanal (8 mostres en el transcurs de prova pilot).
AT	Setmanal (8 mostres en el transcurs de prova pilot).

Chlorine addition
(10 i 14 mg Cl₂/L)



Ejecución de la prueba demostrativa

Campañas de muestreo de elementos químicos emergentes e indicadores microbiológicos:

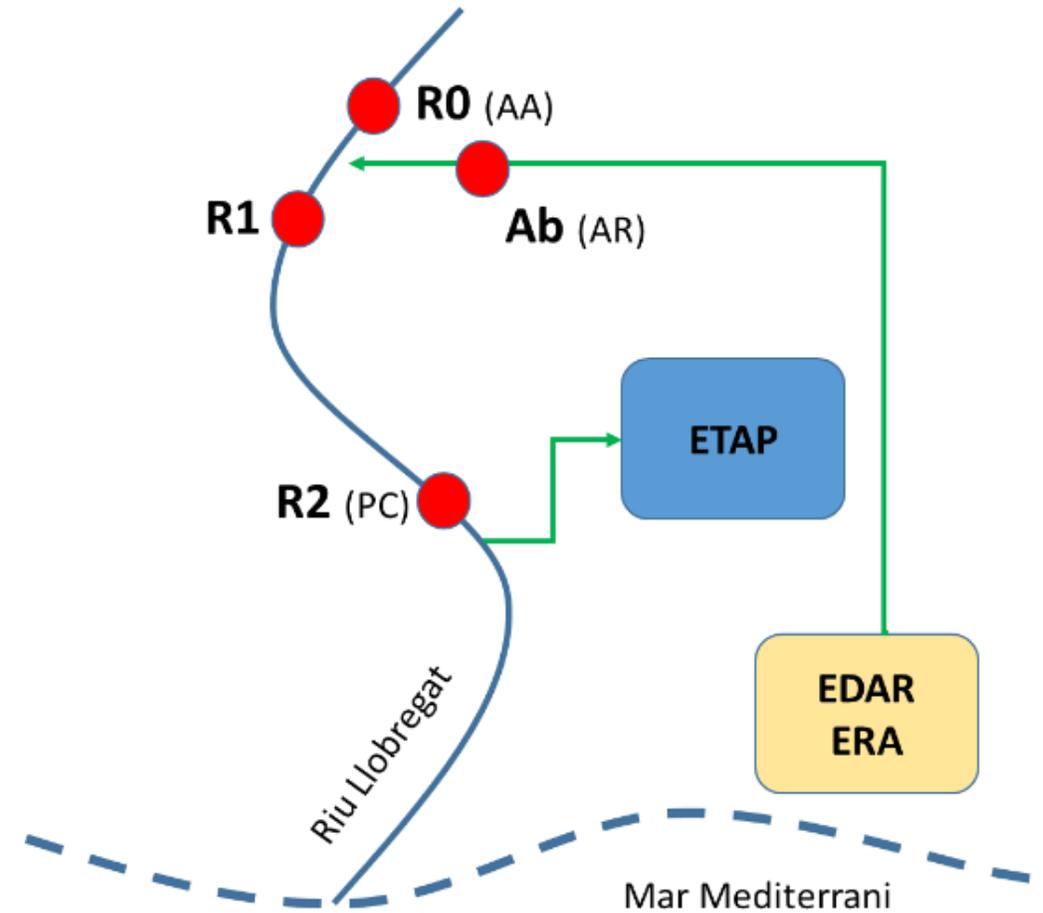
Opción	Mostreig	Data	Cabal riu a PC (m ³ /s)	Cabal abocat a riu a AR (m ³ /s)	Dilució cabal ERA vs. cabal riu
Sin cloro	Mostreig 1	03/06/19	4,14	1,4	1:3
		04/06/19	2,78	1,6	1:1,8
	Mostreig 2	18/06/19	4,93	1,7	1:3
		19/06/19	4,78	1,7	1:2,9
	Mostreig 3	25/06/19	7,08	1,7	1:4,2
		26/06/19	7,19	1,6	1:4,4
	Mostreig 4	02/07/19	6,78	1,6	1:4,2
		03/07/19	6,01	1,6	1:3,8
Con cloro	Mostreig 5*	08/07/19	6,30	1,1*	-
		09/07/19	21,59 **	1,1*	-
	Mostreig 6	16/07/19	6,54	1,7	1:3,8
		17/07/19	11,13 **	1,6	1:6,8
Mostreig 7	23/07/19	6,29	1,6	1:4	
	24/07/19	5,71	1,7	1:3,4	

* L'aigua clorada de l'ERA es va abocar per sota del punt de captació de l'ETAP com a mesura preventiva.

** Es va alliberar un cabal elevat al riu per incrementar la dilució de l'aigua abocada des de l'ERA com a mesura preventiva.

➤ Diseño prueba demostrativa

Puntos de muestreo de elementos biológicos, biomarcadores y análisis de toxicidad ambiental:



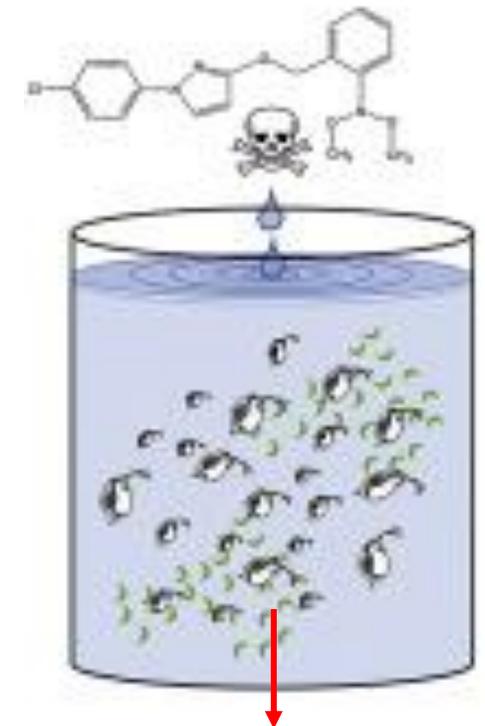
Ejecución de la prueba demostrativa

Campañas de muestreo de los elementos biológicos a medio, y biomarcadores de toxicidad ambiental:

Data mostreig i condicions	Punt	Hora	Temp (°C)	P (mmHg)	Oxigen (%)	Oxigen (mg/l)	Cond (uS/cm)	TDS	pH
15/07/19 Abocament sense clarar	R0	10:15	24,1	756,2	-	-	1301	858	8,33
	R1	12:30	26	756,4	-	-	1466	936	8,42
	R2	16:00	27,1	767	-	-	1573	975	8,61
25/07/19 Abocament clarat	R0	10:30	25,9	763,8	93,6	7,61	1643	1059	8,33
	R1	12:30	27,4	763,9	90,7	7,16	1790	1118	8,29
	R2	15:00	29,3	764	88,9	6,8	1855	1118	8,36
07/11/19 Sense abocament	R0	10:00	13,1	754,4	95,4	10,0	1377	1157	7,88
	R1	11:15	13,7	754,3	90,4	9,38	1439	1196	8,01
	R2	13:40	14	754,1	94,3	9,63	1904	1566	8,07

➤ Bioindicadores, biomarcadores y análisis de toxicidad ambiental

Marcador / Indicador	Organisme	Mesura
Anàlisi estructura i composició de la població (indicadors biològics) i indicadors fisiològics		
IBMWP	Macroinvertebrats	Qualitat biològica
IASPT	Macroinvertebrats	Qualitat biològica
ICM-Star	Macroinvertebrats	Qualitat biològica
IMMi-T i IMMi-L	Macroinvertebrats	Qualitat biològica
Diversitat genètica	Macroinvertebrats	Qualitat biològica
IPS	Diatomees	Qualitat biològica
Taxa d'ingesta	<i>Daphnia magna</i>	Efectes tròfics
IBICAT2010 i IBICAT2b	Peixos	Qualitat biològica
Relació longitud-pes	Peixos	Efectes tròfics
Histograma longituds	Peixos	Efecte sobre l'estructura d'edats (mides)
Anàlisi alteració cel·lular o bioquímica (biomarcadors)		
Glutatió-S-transferasa (GST)	<i>H. exocellata</i>	Biotransformació fase II
Catalasa (CAT)	<i>H. exocellata</i>	Resposta antioxidant a l'estrès oxidatiu
Superòxid dismutasa (SOD)	<i>H. exocellata</i>	Resposta antioxidant a l'estrès oxidatiu
Glutatió peroxidase (GPX)	<i>H. exocellata</i>	Resposta antioxidant a l'estrès oxidatiu
Glutatió reductasa (GR)	<i>H. exocellata</i>	Resposta antioxidant a l'estrès oxidatiu
Glutatió reduït (GSH)	<i>H. exocellata</i>	Resposta antioxidant a l'estrès oxidatiu
Peroxidació de lípids (LIPOX)	<i>H. exocellata</i>	Estrès oxidatiu
Fòrmula leucocitària	Peixos	Resposta a estrès / estat immunològic
Anomalies nuclears eritròcits	Peixos	Alteracions a l'ADN





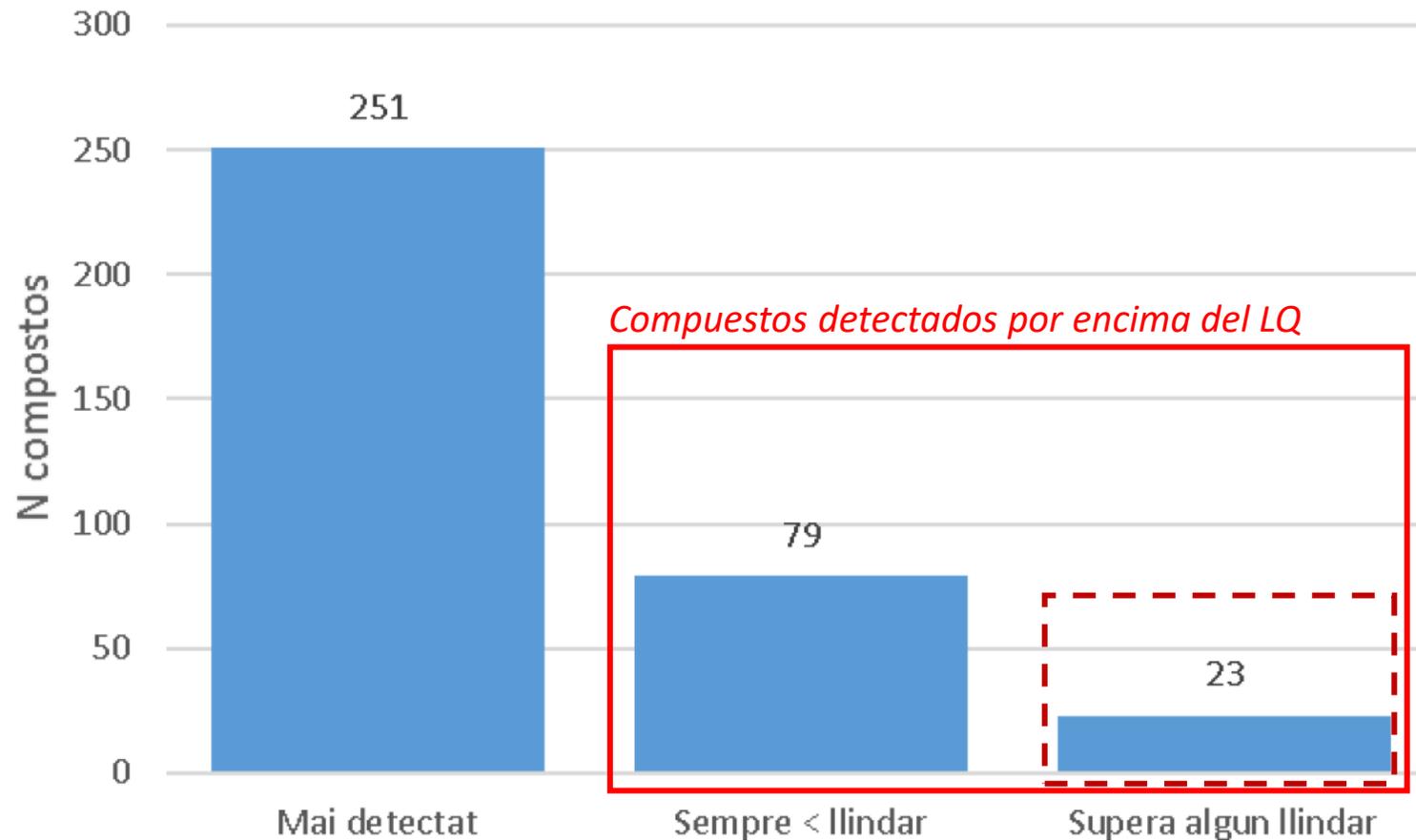
Valores de referencia: umbrales de calidad y valores guía

- **Compuestos regulados NCA (RD817):** umbrales según Real Decreto 817/2015, que deriva de la Directiva 2013/39 / UE).
- **Compuestos regulados para el suministro de agua potable (RD140):** Umbrales de calidad de acuerdo con el RD140.
- **Valores guía (VG):** para el conjunto de fármacos y contaminantes emergentes sin una regulación específica, se establecieron "valores guía" de acuerdo con el procedimiento descrito en la selección previa de fármacos (**TDI: *Tolerable Daily Intake*** y **MTD: *Minimum Therapeutic Dose***).
- **Valores guía (VG): método TTC (EFTA)** para la extrapolación de valores guía para el resto de compuestos. Se contrastaban con valores **PNEC** de toxicidad ambiental (sistemas acuáticos dulces).
- **"Watch List" (WL):** valores que la Comisión Europea establece en una serie de sustancias candidatas a ser incorporadas como sustancias prioritarias a regular. Tienen umbrales de calidad de acuerdo con la "Watch List" (WL).



Resultados: contaminantes emergentes y SPs

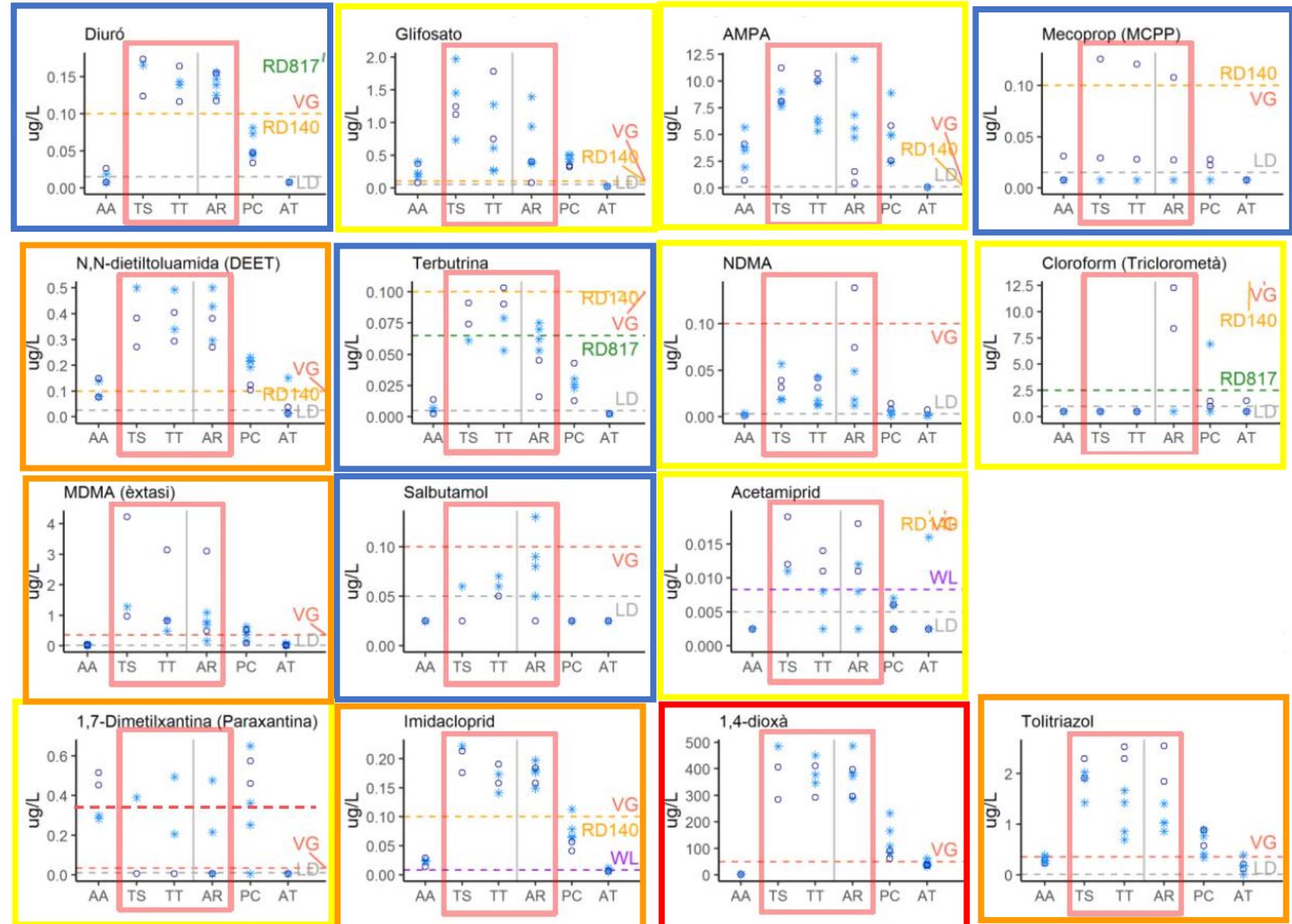
Del total de **353 compuestos** inorgánicos, sustancias prioritarias y contaminantes emergentes analizadas, un total de **102 (29%)** se detectaron por encima del límite de cuantificación (LQ), de los cuales **23 (6%)** superaron en algún momento los “valores de referencia”.



Resultados: contaminantes emergentes y SPs

Del total de **23 compuestos** que superaron en algún momento los “umbrales de referencia”, un total de **15 compuestos (4%)** tienen el límite de cuantificación del método por debajo de los umbrales de referencia:

- **7** Superan dentro del proceso de tratamiento
- **3** Superan en el río pero no debido al vertido
- **4** Superan en el río debido al vertido pero no afectan a la potabilización (2 por cloración)
- **1** con riesgo sobre la potabilización

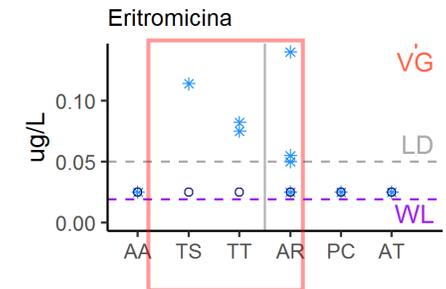
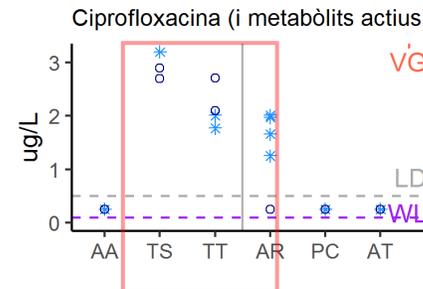
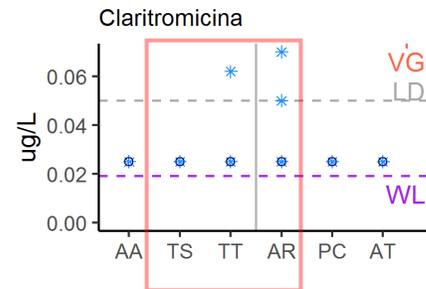
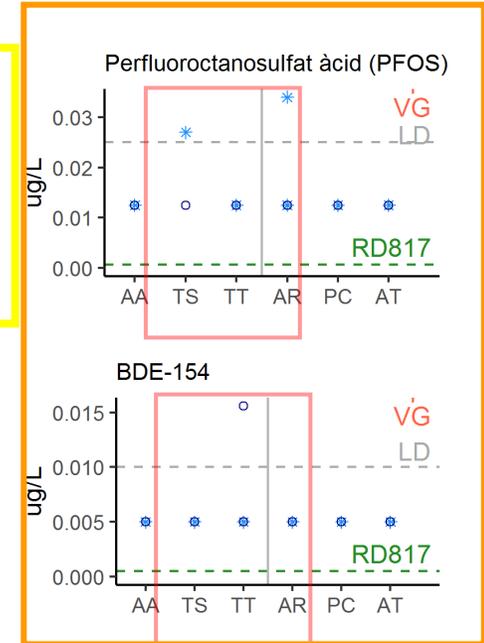
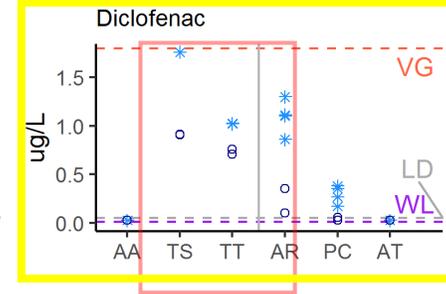
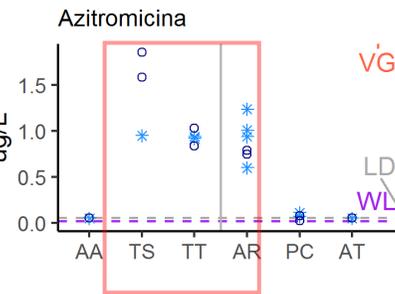
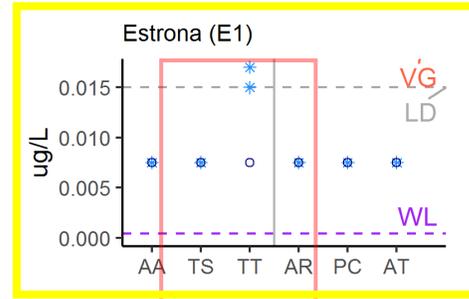




Resultados: contaminantes emergentes y SPs

Un total de **8 compuestos (2%)** tienen el límite de cuantificación del método por encima de alguno de los umbrales de referencia establecidos en el presente estudio, y alguno de los resultados obtenidos ha superado alguno de los umbrales establecidos.

Compostos que superen algun valor guia (LD > valor guia)

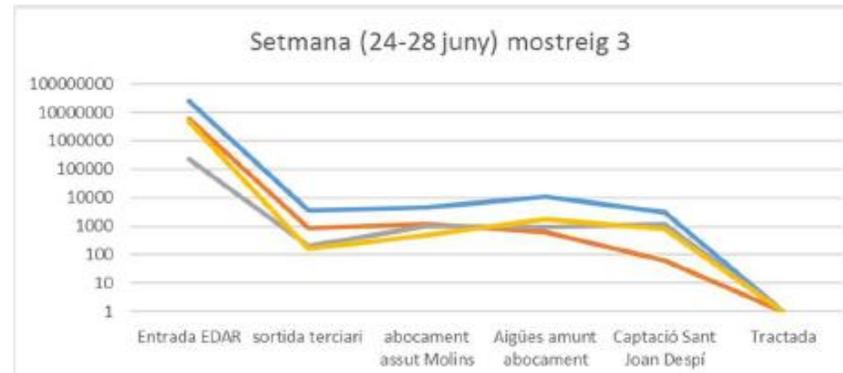
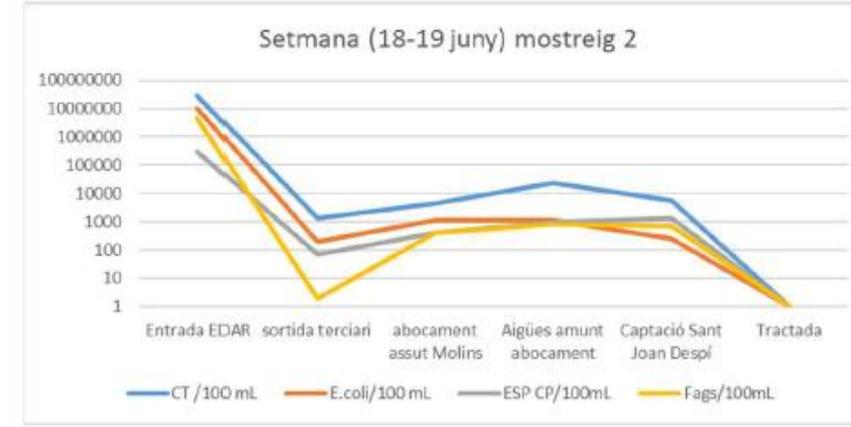
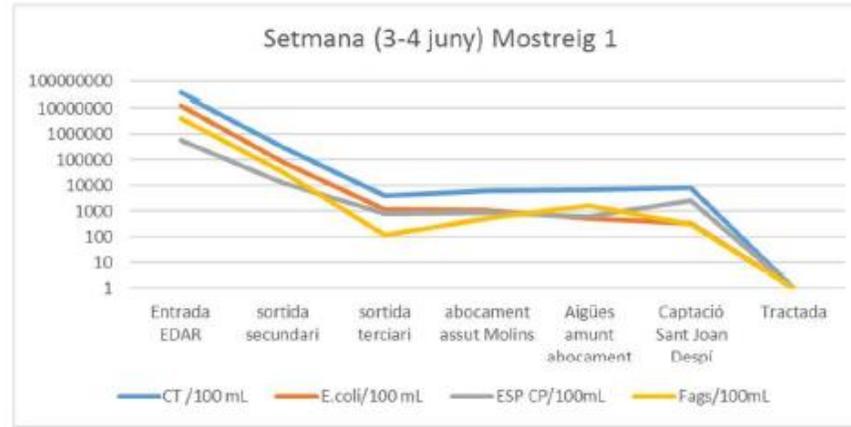


Codi_ID	Paràmetres	Unitats	LD	VG	RD817	RD140	WatchList
65	Estrona (E1)	ug/L	0,015	0,03			0,0004
54	Diclofenac	ug/L	0,05	1,8			0,01
49	Ciprofloxacina (i metabòlits)	ug/L	0,5	250			0,089
260	Eritromicina	ug/L	0,05	17,5			0,019
253	Claritromicina	ug/L	0,05	250			0,019
248	Azitromicina	ug/L	0.05	3.9			0,019
149	Perfluorooctanosulfat àcid (PFOS)	ug/L	0,025	0,1	0,00065		
135	BDE-154	ug/L	0,01	0,35	0,0005		



Resultados: indicadores microbiológicos

La **cloración** del agua regenerada causa una **reducción adicional de la carga microbiológica** en el agua vertida (muestréos 6 y 7) con respecto al tratamiento de regeneración sin cloración, aunque **este efecto ya no se nota un vez el agua ha sido mezclada con el agua del río Llobregat**.

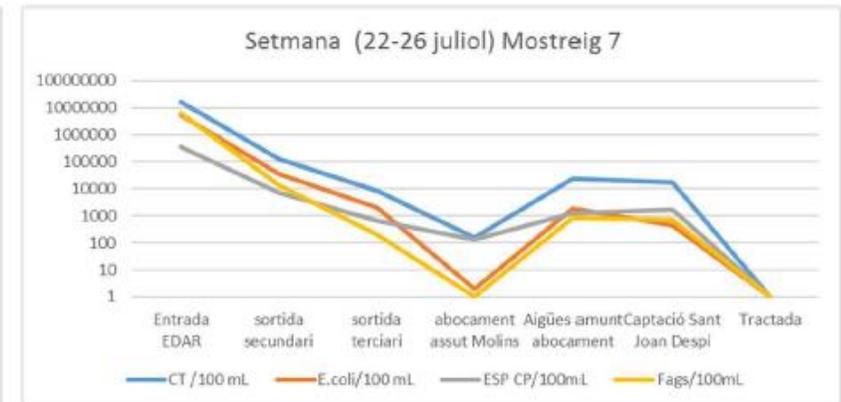
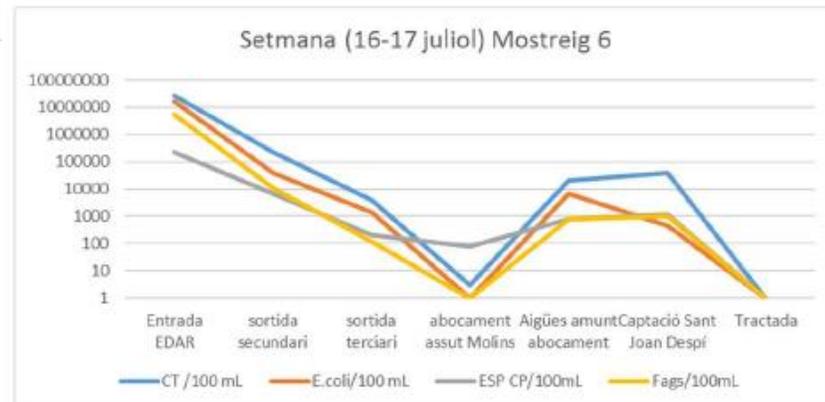


CT: coliforms totals

E.coli: *Escherichia coli*

ESP CP: espores de *Clostridium perfringens*

Fags: bacteriòfags



Resultados: indicadores microbiológicos

La reducción de la carga microbiológica en todo el proceso de tratamiento de agua regenerada es del orden de entre 4 y 6 unidades logarítmicas por *E. coli* y colifagos somáticos, y de entre 2 y 3 unidades logarítmiques en esporas de Clostridios sin clorar el agua regenerada, y del orden de entre 6 y 7 unidades logarítmicas por *E. coli* y colifagos somáticos, y 3 unidades logarítmiques en esporas de Clostridios clorando el agua regenerada

	Logs eliminació Sense cloració	Logs eliminació Amb cloració*
<i>E. coli</i> (NMP/100 ml)	3,8 – 4,7	6,4 – 7,2
Espores de <i>C. perfringens</i> (esp./100 ml)	2,8 – 3,6	3,4 – 3,5
Bacteriòfags (fags/100 ml)	4,5 – 6,4	6,7 – 6,8

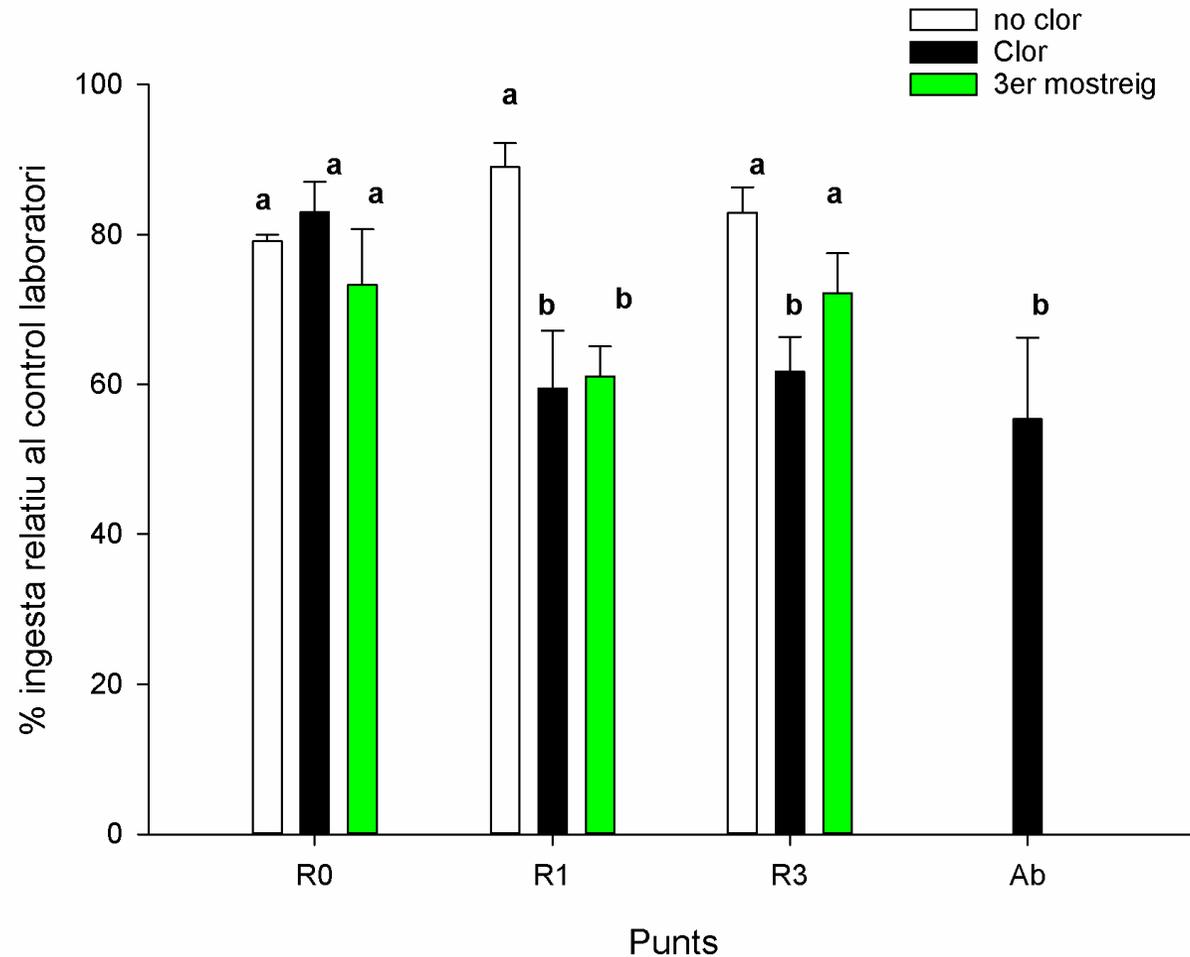
Reclaimed water quality class	Indicator microorganisms (*)	Performance targets for the treatment chain (log ₁₀ reduction)	Reduccions assolides a l'aigua regenerada amb cloració (valor mitjà)
A	<i>E. coli</i>	≥ 5.0	6,8
	Total coliphages/ F-specific coliphages/somatic coliphages/coliphages(**)	≥ 6.0	6,7
	<i>Clostridium perfringens</i> spores/spore-forming sulfate-reducing bacteria(***)	≥ 4.0 (in case of <i>Clostridium perfringens</i> spores) ≥ 5.0 (in case of spore-forming sulfate-reducing bacteria)	3,5 NA



Resultados: toxicidad ambiental

Resultados (Media \pm SE, N = 5-7) de la tasa de ingesta relativas al control de laboratorio. Diferentes letras indican diferencias significativas (ANOVA considerando el test de Tukey).

Se detecta cierta toxicidad en el medio tras el vertido con agua regenerada y clorada

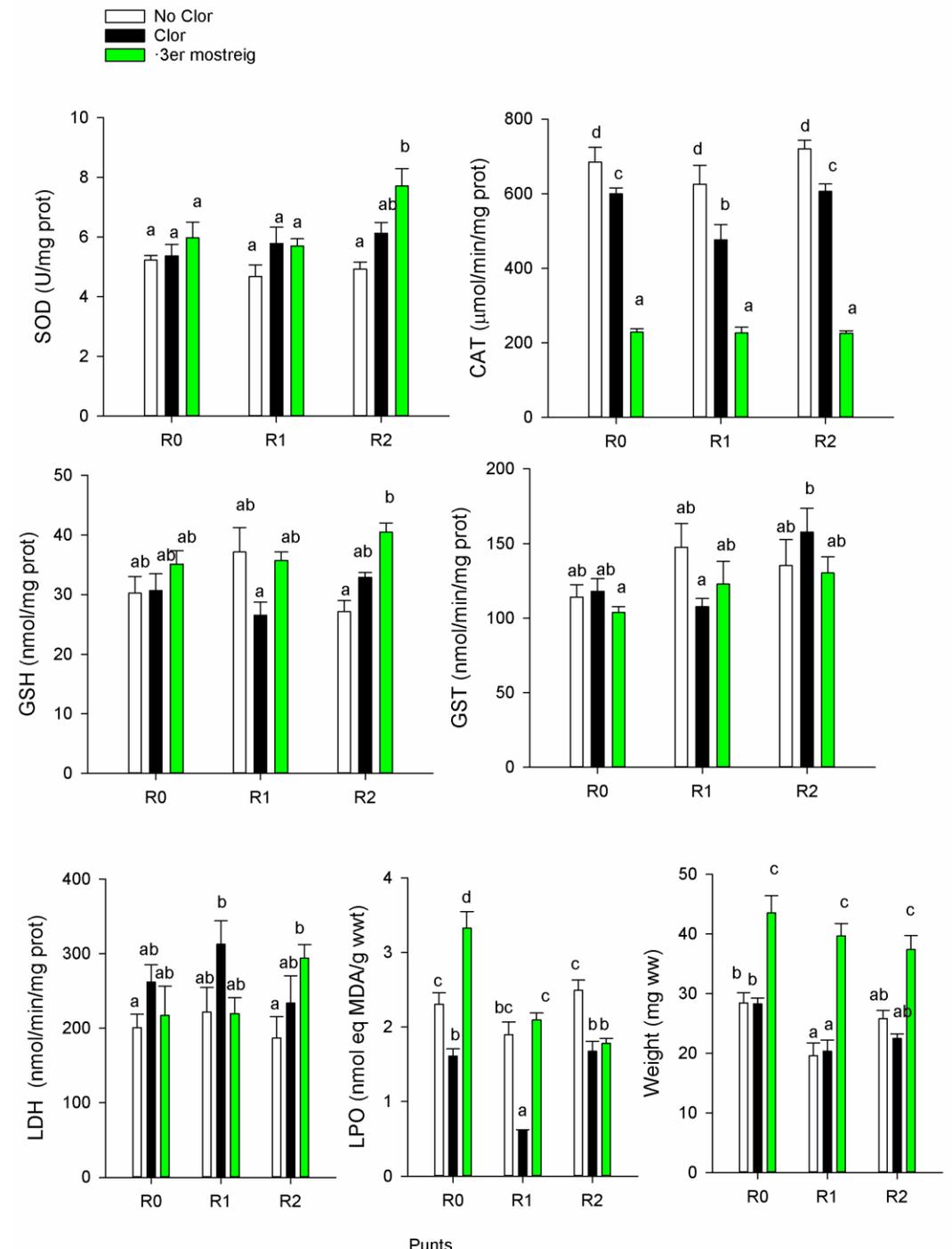




Resultados: toxicidad ambiental

Respuesta de los biomarcadores estudiados (Media \pm SE, N = 7-10) en *Hydropsyche exocellata* muestreados en el Llobregat. Las letras diferentes indican diferencias significativas entre grupos según las comparaciones múltiples de Tukey y los análisis ANOVA.

Cierta divergencia de resultados.





CONCLUSIONES: Contaminantes emergentes y SP

- **Menos de un tercio (29%)** de las sustancias analizadas fueron detectadas en algún punto del circuito EDAR-ERA-RIO-ETAP (102 sustancias de 353).
- De las **102 sustancias detectadas, 23 superan** en algún momento, alguno de los umbrales de referencia establecidos, pero 15 de ellas lo hacen exclusivamente a lo largo del proceso de tratamiento del agua de la EDAR-ERA, no detectándose al río. Por lo tanto, **8 sustancias se detectan en el río por encima de alguno de los umbrales de referencia**, y de estas, **5 son atribuibles al vertido del agua** regenerada al medio desde la ERA del Prat (con una dilución aproximada de caudal vertido / caudal río de 1:3).
- Las sustancias que superan umbrales de calidad en el río, debido al vertido del agua regenerada, son: el **N, N-dietiltoluamida** (DEET), el **MDMA** (éxtasis), el **Imidacloprid** (cuando no se clora el agua al terciario), el **1,4-dioxano**, y el **Tolitriazol**.
- De los compuestos químicos detectados que muestran un incremento de concentración en el medio, el más relevante es: **1,4-dioxano**.
- La **cloración de agua** después del tratamiento terciario hace reducir las concentraciones de muchos compuestos químicos, sobre todo fármacos. Por el contrario, la cloración hace aumentar o aparecer otros compuestos: **NDMA**, **bromoformo** (Tribromometà), **bromodiclorometano**, **dibromoclorometano**, **cloroformo**.



CONCLUSIONES: indicadores microbiológicos

- El agua potabilizada en la **ETAP de Sant Joan Despí ha presentado resultados negativos** a lo largo de toda la campaña.
- No se observa afectación sobre la calidad microbiológica del agua del río Llobregat como consecuencia de haber vertido agua regenerada sin clorar.
- El tratamiento completo EDAR-ERA supone una reducción importante de la carga microbiológica del agua residual incluso sin cloración (reducción de 3 a 4 log).
- La cloración mejora de manera importante la calidad microbiológica del agua regenerada: en cuanto a los microorganismos indicadores, las reducciones son importantes para *E. coli* y bacteriófagos respecto al agua regenerada sin clorar, y mucho menores para las esporas de *C. perfringens*.
- A pesar de esta mejora aportada por la cloración en el agua regenerada, no se encuentran diferencias apreciables en la calidad microbiológica del agua del río Llobregat en el punto de captación de la ETAP de Sant Joan Despí respecto a cuando se vierte agua regenerada sin clorar.



CONCLUSIONES: Toxicidad ambiental

- Los vertidos de agua regenerada **no tienen una influencia muy significativa en la composición de las comunidades de los organismos estudiados** (macroinvertebrados, peces y diatomeas), dominadas por especies tolerantes en este tramo del Llobregat.
- Los biomarcadores analizados, y los análisis ecotoxicológicos subletales, reflejan mejor los diferentes tratamientos al agua regenerada.
- La tasa de ingesta de ***Daphnia magna* es sensible al vertido de agua regenerada tratada con cloro**.
- Los biomarcadores estudiados en *Hydropsyche exocellata* tienen mucha variabilidad. El efecto más claro se detecta con el agua regenerada clorada, donde los individuos tienen menos defensas antioxidantes (inhibición de la actividad CAT), un incremento del metabolismo energético anaeróbico provocado por el estrés (incremento de la actividad LDH) y una disminución de los niveles de los lípidos peroxidados (nivel más bajos de LPO).



Agència Catalana
de l'Aigua

**Muchas gracias
por su atención**