

Microcontaminantes y compuestos de preocupación emergente: «La importancia de lo pequeño»

Rafael Marín Galvín

Resumen de la conferencia impartida el día de San Alberto Magno en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Córdoba

1.INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes o *contaminantes de preocupación emergente (CPE)* son en muchos casos contaminantes previamente desconocidos y, por ello, no regulados pero que pueden ser candidatos a serlo en el futuro, dependiendo de la investigación de sus potenciales efectos sobre la salud y/o sobre el medio ambiente. Su característica fundamental es que no es necesario que persistan en el medio para causar efectos negativos ya que su eliminación o transformación puede ser compensada por su continua introducción en el mismo dada su elevada producción y consumo habituales.

Con respecto a los CPE existentes en las aguas, todos ellos comparten características comunes como son: (i) manifestarse al poder contar con nuevos y más sensibles equipos y métodos de análisis; (ii) especialmente a partir de hace 15-20 años se potencia su investigación; (iii) cada vez están más regulados tanto en aguas de consumo como residuales; (iv) tienen una elevada producción y consumo, siendo introducidos continuamente en el medio ambiente; (v) se usan tanto a escala industrial como doméstica; (vi) pueden ser bien compuestos químicos o bien microorganismos; (vii) no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos nocivos; (viii) finalmente, presentan una amplia dispersión desde su lugar de origen. Recuérdese al efecto el vertido de aguas residuales en 1986 que procedente de la fábrica de Sandoz en Alemania llegó al Mar Negro a través del río Danubio 3.000 km después.

Haciendo un poco de historia, a principios del siglo XX ya aparecen los primeros síntomas de este tipo de contaminantes y es desde 1960 cuando salen a la luz las primeras evidencias científicas y a su vez las primeras publicaciones: *Silent Spring* de Raquel CarsonTM (efectos del DDT sobre especies de animales). La evolución en los últimos sesenta años de la preocupación por los diferentes compuestos emergentes se resume en la Figura 1.

Por otro lado, la tipología de los CPE es muy variada encontrándose en muchos productos de uso habitual en nuestra sociedad, como se puede comprobar en la Tabla 1. Así, si nos fijamos en los CPE de empleo cotidiano podemos adscribirlos a varios grupos genéricos: compuestos inorgánicos, metales pesados, plaguicidas y fitosanitarios, disolventes orgánicos y afines, fármacos, drogas, disruptores endocrinos, subproductos de tratamiento de aguas y patógenos emergentes.

A este grupo de compuestos y microorganismos potencialmente presentes en las aguas y con potencial afección al medio ambiente y al propio ser humano es a los que hemos englobado bajo el calificativo de «*la importancia de lo pequeño*».



Figura 1: Evolución histórica de la preocupación por compuestos de preocupación emergente desde el último tercio del siglo pasado.

Tabla 1: Algunos CPE típicos y productos habituales en donde se encuentran.

Clases de compuestos emergentes	
Productos farmacéuticos	Eritromicina, aspirina, ibuprofeno, codeína, paracetamol, amoxicilina, hidroclorotiazida
Antibióticos	
Analgésicos	
Drogas ilegales	Cocaína, éxtasis, etc.
Hormonas sexuales	
Anticonceptivos	Estrona y estriol
Productos personales	Hidrocarburos aromáticos policíclicos,
Perfumes	Benzofenona
Protección solar	N,N-dietil-toluamida
Insecticidas	Cipermetrina
Antisépticos	Triclosan, Clorofeno
Detergentes	Alquilfenoles
Aditivos de la gasolina	Metil-t-butil éter
Desinfección	Yodo, bromatos
Subproductos desinfección aguas	THM, cloritos-cloratos, ácidos haloacéticos

2. ASPECTOS NORMATIVOS DE LOS CPE EN AGUAS

Microcontaminantes, CPE y patógenos emergentes se encuentran regulados en varios ámbitos acuáticos: aguas naturales, aguas residuales depuradas (un contribuyente mayoritario a estos medios) y aguas de consumo.

En el primer apartado, es decir las aguas naturales, la normativa aplicable es actualmente el RD 817/2015 sobre *Normas de Calidad Ambiental*, que a su vez traslada al cuerpo legislativo español la correspondiente Directiva Europea 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. En la Tabla 2 se recogen todos los compuestos con limitaciones de emisión al medio acuático: según su incidencia negativa sobre los ecosistemas acuáticos, las sustancias se clasifican como *prioritarias peligrosas*, *prioritarias* y *otros contaminantes*, con toxicidad en sentido descendente y las concentraciones limitadas más bajas para los más contaminantes.

Tabla 2: CPE regulados en las normas de calidad ambiental (RD 817/2015).

<i>Tipología: sustancia prioritaria, peligrosa prioritaria, otros contaminantes</i>		<i>Tipología: sustancia prioritaria, peligrosa prioritaria, otros contaminantes</i>	
Alacloro	Prioritaria	Niquel y sus compuestos	Prioritaria
Antraceno	Pelig. Priorit.	Nonilfenol y 4-Nonilfenol	Pelig. Priorit.
Atrazina	Prioritaria	Octilfenoles((4-(1,1'3,3'-tetrametilbutil)-fenol)	Prioritaria
Benceno	Prioritaria	Pentaclorobenzeno	Pelig. Priorit.
Difeniléteres bromados	Pelig. Priorit.	Pentaclorofenol	Prioritaria
Cadmio y sus compuestos	Pelig. Priorit.	Benzo(a)pireno	Pelig. Priorit.
Tetracloruro de carbono	Otros cont.	Benzo(b)fluoranteno+ Benzo(k)fluoranteno	Pelig. Priorit.
Cloroalcanos (C ₁₀₋₁₃)	Pelig. Priorit.	Benzo(g,h,i)perileno+Indeno (1,2,3-cd)pireno	Pelig. Priorit.
Clorfenvífós	Prioritaria	Simazina	Prioritaria
Clorpirifós	Prioritaria	Tetracloroetileno, Tricloroetileno	Otros cont.
Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin (Suma)	Otros cont.	Compuestos tributilestano	Pelig. Priorit.
DDT total	Otros cont.	Triclorobencenos	Prioritaria
p,p'-DDT	Otros cont.	Triclorometano	Prioritaria
1,2-Dicloroetano	Prioritaria	Trifuralina	Pelig. Priorit.
Diclorometano	Prioritaria	Dicofol	Pelig. Priorit.
Dietilhexil-ftalato (DEHP)	Pelig. Priorit.	Ác-per fluorooctanosulfónico y derivados	Pelig. Priorit.
Diurón	Prioritaria	Quinoxifeno	Pelig. Priorit.
Endosulfán	Pelig. Priorit.	Dioxinas y compuestos similares	Pelig. Priorit.
Fluoranteno	Prioritaria	Actonifeno	Prioritaria
Hexaclorobenceno	Pelig. Priorit.	Bifenox	Prioritaria
Hexaclorobutadieno	Pelig. Priorit.	Cibutrina	Prioritaria
Hexaclorociclohexano	Pelig. Priorit.	Ciper metrina	Prioritaria
Isoproturón	Prioritaria	Diclorvós	Prioritaria
Pomo y sus compuestos	Prioritaria	Hexabromociclododecano	Pelig. Priorit.
Mercurio y sus compuestos	Pelig. Priorit.	Heptacloro y epóxido de heptacloro	Pelig. Priorit.
Naftaleno	Prioritaria	Terbutrina	Prioritaria

<i>CPE Regulados en medios naturales: RD 817/2015 (NCA)</i>	
<i>Tipología: sustancia preferente</i>	<i>Tipología: sustancia preferente</i>
Étilbenceno	Cromo total
Tolueno	Selenio
Tricloroetano	Zinc
Xileno (suma 3 isómeros)	Cianuros totales
Terbutilazina	Fluoruros
Arsénico	Clorobenceno
Cobre	Diclorobenceno (suma 3 isómeros)
Cromo IV	Metolacoloro

Además, existe otro grupo de contaminantes específicos para cada estado de la UE en concreto, que se denominan *sustancias preferentes*, y que en el caso de España contempla las recogidas en la parte inferior de la Tabla 2. En todo caso, metales, plaguicidas, orgánicos de síntesis, disolventes y fármacos y antibióticos son los integrantes de esta normativa.

En cuanto a la consideración de los contaminantes en las aguas residuales depuradas (el principal aporte a los medios acuáticos libres) la normativa genérica aplicable es el RD 509/1996 que limita las emisiones de contaminación biodegradable (DBO₅, DQO, sólidos en suspensión, nitrógeno y fósforo).

La normativa aplicable para los CPE, si bien sólo para Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales de más de 100.000 h-e de capacidad de tratamiento, es el Reglamento Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes al Medio o Reglamento E-PRTR (RD 508/2007) que se puede cotejar en la Tabla 3. Obsérvese que aquí la cuantificación de compuestos se hace por carga, y no por concentración. Es decir, se informa sobre las emisiones computadas por kg/año de sustancia no imponiéndose sanciones, sino sólo la obligación de trasladar los datos a la Administración, que a su vez debe enviarlos a la Unión Europea.

Tabla 3: Reglamento E-PRTR de emisiones al medio.

<i>Contaminantes generales y CPE Regulados en aguas residuales: E-PRTR (RD 508/2007) (Reglamento de vertidos al medio)</i>	
Sustancias	Emisiones kg/año
Cloruros	2.000.000
Nitrógeno total, carbono orgánico total	50.000
Fósforo total	5.000
Fluoruros	2.000
Compuestos orgánicos halogenados	1.000
Benceno, etilbenceno, tolueno, xilenos	200
Zinc y compuestos	100
Cromo y compuestos, Cobre y compuestos, Compuestos organoestánicos, Cianuros	50
Níquel y compuestos, plomo y compuestos, fenoles	20
1,2-dicloroetano, diclorometano, tetracloroetileno, tricloroetileno, tridlorometano, Cloruro de vinilo, óxido de etileno, naftaleno,	10
Arsénico y compuestos, Cadmio y compuestos, Hidrocarburos aromáticos policíclicos	5
Mercurio y compuestos, tributilestaño y compuestos, trifenilestaño y compuestos, Alacloro, aldrín, atrazina, clordano, clordecona, clorfenvinfós, cloroalcanos C ₁₀ -C ₁₃ , Clorpirifós, DDT, dieldrín, diurón, endosulfán, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, Hexaclorobutadieno, hexaclorocidohexano, lindano, mirex, pentaclorobenceno, Pentaclorofenol, simazina, isoproturón, trifuralina, Tetraclorometano, triclorobencenos, toxafeno, antraceno, bromodifeniléteres, Nonilfenoles, ftalato de bis (2-etilhexilo), octilfenoles, fluoranteno, isodrín, Benzo(g,h,i)perileno, Amianto	1
Hexabromobifenilo, policlorobifenilos	0,1
Dioxinas+furanos	0,0001
DQO, o-p' DDT, p-p' DDD, p-p' DDE, p-p' DD, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Indeno(1,2,3)pireno, Triclorobencenos (3 isómeros); xilenos (3 isómeros) Penta-BDE, Octa-BDE, Deca-BDE	Sin nivel definido

En esta norma se incluyen compuestos contaminantes convencionales, por ejemplo, cloruros, fluoruros, nitrógeno y fósforo, y CPE propiamente dichos tales como metales pesados, disolventes, compuestos orgánicos de síntesis, fitosanitarios y plaguicidas.

A destacar que no se consideran fármacos ni antibióticos y que existe mucha coincidencia en compuestos considerados con la normativa reseñada para aguas en cauces libres.

Tabla 4: Metales pesados y compuestos organometálicos más frecuentes en aguas residuales: aplicaciones y usos.

GRUPO	SUSTANCIAS	APLICACIONES	OBSERVACIONES
METALES	Arsénico	Preservante de la madera, Semiconductores y láseres, Industria metalúrgica, Pigmento y pirotecnia, Fabricación vidrios, Plaguicidas (muy en desuso)	
	Cadmio	Baterías, Tratamientos de superficie especiales, Pigmentos, Estabilizadores PVC, Aleaciones, Componentes electrónicos, Soldaduras	Aparece como impureza en fertilizantes del fosfato, detergentes y productos del petróleo refinados
	Cobre	Instalaciones de agua, Instalaciones eléctricas Industria automoción, Monedas, Cerámica, Alguicida, Explotaciones porcinas	
	Cromo	Fabricación de aceros, Colorantes y pinturas, preservación maderas, Síntesis de amoníaco, Fabricación materiales refractarios y cerámicos, y láseres, Cintas magnéticas, Análisis de aguas (DQO)	
	Mercurio	Termómetros, Lámparas, Catalizadores, Aleaciones, Amalgamas, Explosivos, Aplicaciones médicas, Interruptores	Puede mobilizarse de forma natural desde sus yacimientos
	Níquel	Aleaciones, Tratamientos de superficie, Pigmentos Baterías, Joyería, Catalizadores	
	Plomo	Baterías, Tuberías, Fundente en vidrios, Pigmentos, Aleaciones, Soldaduras, Fabricación de ácido sulfúrico, Aditivo en gasolinas, Munición, Pinturas, Insecticidas	
	Zinc	Baterías, Industria de la automoción, Joyería, Pinturas industriales	
COMPUESTOS BUTILESTAÑO	Compuestos de tributilestaño	Anti-incrustante en embarcaciones, Moquetas y pavimentos de PVC, Calderas, intercambiadores de calor, Estabilizadores de plásticos (PVC), Acaricida, bactericida y fungicida	

3. UN BREVE RECORRIDO SOBRE LA PRESENCIA DE CPE EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES ESPAÑOLAS

3.1. Metales pesados y compuestos órgano-estánnicos

La Tabla 4 recoge usos y aplicaciones de los principales metales pesados regulados en las aguas. Compuestos metálicos y organometálicos suelen ser compuestos solubles en agua y de ellos, Ni y Pb acceden al saneamiento tanto por vía industrial y

doméstica como, el segundo, por fuentes difusas como el tráfico urbano (gasolinas). Por su parte, los butilestaños asociados al PVC presentan diversas formas de acceso al saneamiento.

De todos los metales reseñados, en los saneamientos españoles el cadmio no suele detectarse habitualmente, mientras cobre y zinc suelen ser los mayoritarios: valores en torno a 0,100-0,200 mg/L para el primero y en torno a 0,200-0,400 mg/L para el segundo. Por su parte, níquel, cromo y plomo se encuentran en niveles de 0,020-0,040 mg/L, mientras finalmente, mercurio y arsénico no suelen superar los 0,010 mg/L en aguas residuales urbanas españolas. En cuanto a los compuestos organoestánicos, los más habituales suelen ser mono-, di- y tributilestaño, con niveles que pueden superar los 0,100 µg/L, e incluso en algún caso, los 0,300 µg/L. Con respecto a los fenilestaños su detección suele ser mínima (< 0,005 µg/L).

Tabla 5: Plaguicidas y fitosanitarios: aplicaciones y usos.

PLAGUICIDAS ORGANO-CLORADOS	Endosulfán	Insecticida, acaricida	Autorizado uso fitosanitario
	Heptacloro y su epóxido	Insecticida	No autorizado
	Hexaclorobenceno	Fungicida Fuegos artificiales y munición Aditivo en goma sintética Aditivo en protectores de madera	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública Subproducto de incineración de basuras urbanas Precursor del pentaclorofenol
	Hexacloro-ciclohexano (lindano)	Insecticida, acaricida	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública Subproducto incineración basuras urbanas
	Pentaclorobenceno	Fluido dieléctrico Fungicida Piroretardante	
	Pentaclorofenol	Biocida Protección madera	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública
	Trifluoralina	Herbicida	Autorizado uso fitosanitario
ORGANO-NITROGENADOS	Alacloro	Herbicida	Autorizado su uso fitosanitario
	Atracina	Herbicida	
	Simazina	Herbicida	
	Diurón	Herbicida	
	Isoproturón	Herbicida	
ORGANO-FOSFORADOS	Clorfenvinfós	Herbicida	No autorizado uso fitosanitario ni salud pública
	Clorpirifos	Herbicida	Autorizado uso fitosanitario y salud pública

3.2. Plaguicidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados

La detección de plaguicidas en saneamientos suele ser habitual aunque en concentraciones normalmente bajas ($\leq 1\text{-}5\text{ }\mu\text{g/L}$). Dicho esto, en los saneamientos españoles las concentraciones más altas de plaguicidas suelen corresponder a pentaclorofenol y $\beta\text{-HCH}$ ($\approx 0,07\text{ }\mu\text{g/L}$ en ambos) midiéndose por encima de $0,015\text{ }\mu\text{g/L}$ simazina, endosulfán-2 y $\alpha\text{-HCH}$. También se han detectado en ocasiones concentraciones de atrazina, endosulfán-2, pentaclorofenol, $\alpha\text{-HCH}$ y $\delta\text{-HCH}$ $> 0,050\text{ }\mu\text{g/L}$, así como puntas de heptacloro ($> 1,00\text{ }\mu\text{g/L}$), clorpirifós y $\beta\text{-HCH}$ ($\approx 0,070\text{ }\mu\text{g/L}$), y $> 15\text{ }\mu\text{g/L}$ en diurón, endosulfán-1, atrazina, clorfeninfos, endosulfán-2, alacloro, DDE e isoproturón. Para finalizar, estos compuestos son una clara fuente de contaminación difusa al saneamiento (hogares, comercios, parques) de muy difícil control en la actualidad (para más información al respecto, ver Tabla 5).

3.3. Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Suelen ser sustancias muy volátiles y algunas de ellas presentan incidencia en la capa de ozono (CCl_4). Asimismo, están muy ligados al consumo doméstico al entrar en preparados de disolventes, pegamentos y colas, detergentes, refrigerantes, desengrasantes y otros productos de amplio uso en los hogares (Tabla 6).

Tabla 6: Diversos compuestos orgánicos volátiles: aplicaciones y usos.

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV)	Benceno	Disolvente apolar usado en industria. Precursor de otros compuestos.	
	Etilbenceno	En productos naturales, carbón y petróleo Fabricación de tinturas, insecticidas, pinturas y estireno	
	Triclorobencenos	Producción de herbicidas, dieléctricos, PCBs, agentes desengrasantes y lubricantes	Existentes en petróleos Muy poco solubles en agua
	Tolueno	Antidetonante para combustibles Disolvente para pinturas y lacas, Síntesis química (TNT) Fabricación de detergentes	Moderadamente soluble en agua
	Xilenos	Disolventes Fabricación ftalatos y otros plásticos Pegamentos y colas	
	Cloroformo	Precursor de otros compuestos. Fabricación de colorantes, productos farmacéuticos y pesticidas Disolvente apolar Anestésico	Subproducto de la cloración del agua en presencia de la materia orgánica
	1,2-dicloroetano	Fabricación de PVC, Disolvente apolar, Aditivo en gasolina con plomo	

	Diclorometano	Limpieza / Desengrase de metales, Decapado industrial de pintura, Fabricación de productos farmacéuticos, Industria de proceso químico, Procesado textil, Procesos de revestimiento industriales	
	Tetracloruro de carbono	Refrigerante y desengrasante Plaguicida y <u>fungicida</u> Pinturas Extinción incendios	Sus productos de degradación atacan la capa de ozono
	Tricloro y tetracloroetileno	Disolventes y limpiezas textiles y metálicas Fabricación adhesivos Quitamanchas	
	Hexaclorobutadieno	Fabricación de materiales de caucho, Disolvente apolar Fabricación de lubricante, Como fluido intercambiador de calor, Como fluido dieléctrico	

De todos los compuestos investigados, CHCl_3 y diclorometano fueron los mayoritarios en aguas urbanas españolas superando $1 \mu\text{g/L}$ el primero y $10 \mu\text{g/L}$ el segundo, en algún caso. Por su parte, dicloroetano, naftaleno, etilbenceno, CCl_4 , hexaclorobutadieno, y los tres triclorobencenos isómeros no aparecieron en niveles cuantificables de forma habitual.

Finalmente, benceno, tetracloroetileno y tolueno superaron $0,100 \mu\text{g/L}$, mientras xilenos, tolueno y tricloroetileno superaban $0,500 \mu\text{g/L}$ en aguas residuales urbanas.

3.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los HAP se detectaron en todas las aguas residuales españolas (Tabla 7, amarillo). Asociados a procesos de combustión, su presencia en aguas residuales urbanas se debe en gran medida a las emisiones del tráfico, o por la combustión de fuel o gasóleos en calderas.

En todo caso, los niveles medios de estas sustancias suelen ser muy bajos, no superando el total de HAP los $0,010 \mu\text{g/L}$. Por especies concretas, de los HAP clásicos, indeno-pireno, benzo(k)fluoranteno y benzo-pireno podían alcanzar los $0,005 \mu\text{g/L}$ mientras el resto apenas pasaban de $0,001 \mu\text{g/L}$ o no eran detectables. Con respecto a naftaleno y antraceno, cuando eran detectables no solían superar los $0,005 \mu\text{g/L}$ en ningún saneamiento.

Tabla 7: Hidrocarburos aromáticos policíclicos, alquilfenoles y otros compuestos orgánicos: aplicaciones y usos.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)	Benzo(a)pireno	Sustancias no intencionadas Subproductos de combustión incompleta de materia orgánica Presentes en combustibles fósiles	
	Benzo(b)fluoranteno		
	Benzo(g,h,i)perileno		
	Benzo(k)fluoranteno		
	Indeno(1,2,3-cd) Pireno		
	Fluoranteno	Uso en colorantes fluorescentes y a la tina	
	Antraceno	Subproductos de combustión incompleta de materia orgánica	
	Naftaleno	Repelente de polillas Fácil evaporación Industria química	En combustibles fósiles Degradación solar y microbiana
ALQUILFENOLES	Nonilfenoles Etoxilatos de nonilfenol	Detergentes industriales Acabado de tejidos y cuero Pinturas al agua Subproducto de la descomposición del nonoxinol-9 utilizado en espermicidas y en higiene personal Aditivo en pesticidas	Surfactantes no iónicos (emulsionante, dispersante y humectante) Los productos habituales son los etoxilatos que se hidrolizan a alquilfenoles
	Octilfenoles Etoxilatos de octilfenol		
OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS	C ₁₀₋₁₃ Cloroalcanos	Pirorretardante, refrigerante Componente en aceite de corte para mecanizado de metales, Aditivo en cauchos, pinturas y selladores Se utilizó como sustituto de los PCB	
	Di(-etilhexil)ftalato (DEHP)	Flexibilizantes de PVC, Aditivo en cosméticos Suelos, papeles de pared, muebles, ropa, juguetes, Cremas, perfumes, etc.	
	Difeniléteres Bromados	Pirorretardante en tejidos, plásticos, espumas, componentes eléctricos y electrónicos	

3.5. Alquilfenoles y otros compuestos orgánicos

La presencia de alquilfenoles en aguas residuales urbanas se debe principalmente a la degradación de otros compuestos, como los polietoxilatos de alquilfenol, utilizados en detergentes, así como a su presencia en productos retardantes de llama, plastificantes de amplia difusión e incluso en algunos productos cosméticos (Tabla 7, azul). En concreto, nonilfenoles así como octilfenoles suelen responder a mezclas de varios isómeros. El contenido medio del total de nonilfenoles en saneamientos españoles suele superar 3 µg/L mientras que el total de octilfenoles se sitúa en 0,3 µg/L.

Con respecto a los compuestos orgánicos recogidos en la Tabla 7, gris, no suelen detectarse en los saneamientos nacionales, a excepción del di(2-etilhexil) ftalato que puede superar a veces los 5 µg/L lo que está justificado por su amplia utilización en

tuberías de PVC y diversos artículos como cosméticos, ropa y juguetes, especialmente.

Tabla 8: Aproximación a tipos de productos farmacéuticos y principios activos.

CLASE	Genérico/marcas
Antiflogísticos	<i>Aspirina, ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco, deibuprofeno</i>
Antibióticos	<i>Amoxicilina, sulfametoxazol</i>
Antidiabéticos	<i>Metilformina, Troglitzaona</i>
Antiepilépticos	<i>Carbamazepina, Valproato</i>
Beta-bloqueantes	<i>Atenolol, Metoprolol</i>
Antihistaminicos	<i>Ranitidina, cimetidina, prometazina, desloratadina</i>
Antagonistas del calcio	<i>Diltiazem, verapamil</i>
Psicotrópicos	<i>Bupropión, Setralina</i>
Relajantes musculares	<i>Carisprodol, ciclobenzaprinas</i>
Diuréticos	<i>Furosemida, Hydroclorothiazida</i>
Descongestionantes	<i>Pseudoefedrina</i>

3.6. Sustancias farmacéuticas y medicamentos

En la Tabla 8 se recogen las principales clases de fármacos disponibles en el mercado cuyo empleo deriva en su aparición en aguas residuales y naturales. Así, en España se consumen entre 2 y 6 ppb de ibuprofeno por hab/día (más de 46 millones de recetas/año) habiéndose emitido en 2016 más de 900 millones de recetas para medicamentos. Esto significa que somos el país de la UE con un acceso más fácil a los medicamentos y fármacos, lo que debe alertarnos hacia un uso más racional de los medicamentos y afines. Además, del orden del 48% de los antibióticos usados en España lo son en usos veterinarios, mientras que entre Francia, Italia, España y Alemania se consumen 600 T/año de antibióticos y en Alemania y Reino Unido entre 200 y 300 T de ibuprofeno y aspirina (de cada producto) al año.

Por otro lado, se han detectado trazas de ibuprofeno en ríos de Galicia, antibióticos y esteroides en ríos de Cataluña y ansiolíticos en la cuenca del Tajo. A escala mundial, los fármacos más empleados son analgésicos, antihipertensivos y antibióticos. En cuanto a los analgésicos se ha datado la presencia de trazas de diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén en aguas residuales hospitalarias. Con respecto al grupo de calcio-antagonistas y los β -bloqueantes (atenolol, metoprolol y propranolol) se han medido en niveles de 0,017 $\mu\text{g/L}$ en aguas residuales urbanas. Finalmente, antibióticos, tetraciclinas, aminoglicósidos, macrólidos, betalactámicos y vancomicina han sido detectados en niveles inferiores a décimas de $\mu\text{g/L}$ en algunas aguas residuales.

Por otro lado, la presencia de fármacos en las aguas residuales urbanas podría provocar su acumulación en los lodos de depuración de las EDAR biológicas restringiendo su uso agrícola: como ejemplo, algunos datos bibliográficos informan de

niveles de 1,4-3,1 mg/kg m.s. de ciprofloxacina, de 86-118 mg/kg m.s. de tetraciclina y de 0,031 mg/kg m.s. de sulfametoxazol.

3.7. Drogas ilegales o de abuso

Desde 2005 algunos estudios revelan la presencia de pequeños niveles de diversas drogas ilícitas en aguas superficiales de ríos en Italia, España, Alemania, Reino Unido, EEUU, Austria y Bélgica entre otros. Según la OMS las más utilizadas actualmente pueden ser: Marihuana, cannabis, cocaína, inhalantes (pegamentos), heroína, crack, estimulantes (ritalina), polvo de ángel (fenciclidina), depresores... Así, las cinco ciudades europeas con un más alto nivel de cannabis en sus aguas residuales son, en mg/L cada 1.000 personas/día (2016): Amsterdam, 469; Barcelona, 166; Amberes, 126; París, 121 y Londres, 117.

Según estudios llevados a cabo a escala mundial sobre las drogas más comunes, como anfetamina, cocaína y sus metabolitos, metanfetamina, heroína y morfina, (ver Figura 2) los niveles detectados se encuentran en el rango de ng/L, con incidencia ambiental mínima. Además, y relacionado con otras «drogas sociales» como café, té y tabaco, se han detectado trazas de edulcorantes (sacarina, ciclamato y sucralosa) en aguas urbanas, así como de ng/L de cafeína, nicotina y teobromina, teofilina y paraxantina (tés) en Canarias y Cataluña.

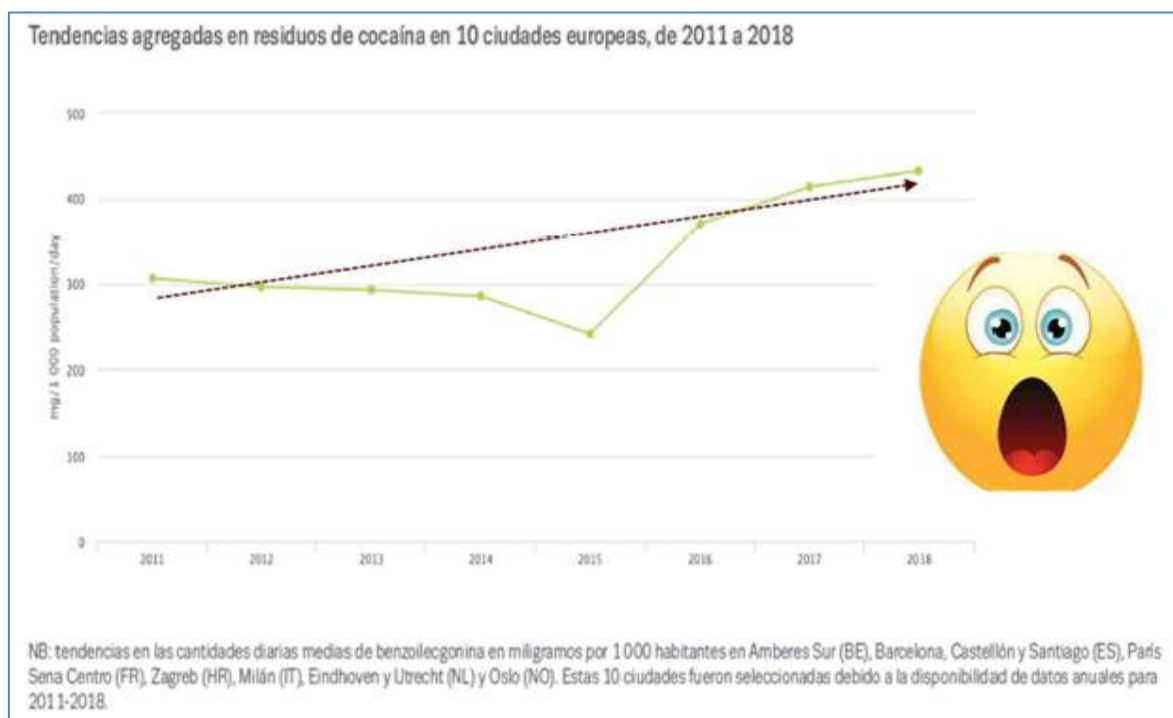


Figura 2: Evolución del contenido en residuos de cocaína en ciudades europeas de Bélgica, España, Francia, Croacia, Italia, Países Bajos y Noruega, entre 2011 y 2018.

NB: tendencias en las cantidades diarias medias de benzoilecgonina en miligramos por 1000 habitantes en Amberes Sur (BE), Barcelona, Castellón y Santiago (ES), París Sena Centro (FR), Zagreb (HR), Milán (IT), Eindhoven y Utrecht (NL) y Oslo (NO). Estas 10 ciudades fueron seleccionadas debido a su disponibilidad de datos anuales para 2011-2018.

3.8. Disruptores endocrinos

Como introducción, la UE ha elaborado una lista de 680 sustancias que se conoce o sospecha que puedan ser DE. Además, tanto la UE y EEUU han puesto en marcha un programa para evaluar unas 100.000 sustancias comercializadas en Europa. Dicho esto, existen dos grandes grupos de DE: naturales y artificiales. Los naturales son las hormonas esteroides, bien masculinas o femeninas. Las masculinas se denominan andrógenos, y comprenden testosterona, aldosterona, cortisol y dehidroepiandrosterona. Entre las femeninas o estrógenos están estradiol, 17-diona, 17- β -estradiol, progesterona y estriol. En cuanto a hormonas esteroides artificiales podemos citar 17- β -etinilestradiol y 4-androsteno-3 (femeninos), y oxandrolona y nandrolona (masculinos).

En realidad, hay una amplia variedad de sustancias, de diferente tipología química, que son capaces de actuar como disruptores endocrinos y modificar la función hormonal (ver Tabla 9) donde llegan vía excretas humanas u otros aportes, encontrándose habitualmente en niveles ≤ 1 ng/L.

Tabla 9: Sustancias químicas disruptores endocrinos y actividades de procedencia.

SUSTANCIAS QUÍMICAS	SECTORES DE PROCEDENCIA
<i>Plaguicidas y herbicidas</i>	Química, agricultura, fumigación
<i>Nonil y octil-fenoles</i>	Detergentes y agricultura
<i>Bisfenol-A</i>	Química, plásticos, construcción y metal
<i>Dioxinas y furanos</i>	Química, papel, residuos y metal
<i>Disolventes, triclorobenceno, percloroetileno</i>	Química, metal, textil y limpieza
<i>Estirenos, octacloroestireno</i>	Química y plásticos.
<i>Ftalatos (BBP, DBP, DEHP)</i>	Plásticos, metal, limpieza, cosméticos y textil
<i>PBB (polibromuros de bifenilo)</i>	Eléctrico y electrónico Cableado y construcción
<i>PCB</i>	Eléctrico, metal y residuos
<i>PBDE (polibromodifeniléter) y otros retardantes de llama</i>	Armamento, química
<i>Tributilestaño</i>	Química y naval
<i>Resorcinol</i>	Colorantes

3.9. Actualización normativa del seguimiento de CPE en aguas naturales europeas

La Tabla 10 recoge nuevos compuestos incluidos en los seguimientos aplicables progresivamente desde 2015 en medios acuáticos naturales, dentro de las denominadas «listas de observación». Además, estudios del MITECO de 2019 tanto en aguas depuradas como en aguas de ríos españoles indicaron que los CPE más encontrados fueron: pesticidas neonicotinoides (*imidacloprid*, *acetamiprid*, *thiacloprid*), antibióticos (*ciprofloxacina*, *amoxicilina*), antiinflamatorios (*eritromicina*,

azitromicina, claritromicina, diclofenaco) y disruptores endocrinos (*estrone, 17-beta-estradiol, y 17-alfa-etinilestradiol*).

Tabla 10: CPE incluidos en las listas de observación de la UE periódicamente.

Actividad	Compuestos	Lista de observación
Antibiótica	Amoxicilina y Ciprofloxacina	2018
	Macrólidos (Azitromicina, Claritromicina y Eritromicina)	2015 y 2018
	Sulfametoxazol y Trimetoprim	2020
Antimicóticos	Clotrimazol, Fluconazol y Miconazol	2020
Fármacos	Diclofenaco	2015
	Venlafaxina y O-desmetilvenlafaxina	2020
Hormonas	Estrógenos (17- α -Ethinilestradiol (EE2), 17- β -Estradiol (E2) y Estrona (E1))	2015 y 2018

Actividad	Compuestos	Lista observación
Antimicóticos	Imazolilo, Ipconazol, Metconazol, Penconazol, Procloraz, Tebuconazol, Tetraconazol, Dimoxistrobin, Azoxistrobin, Famoxadona	2022
Plaguicidas	Diflufenicán, Fipronil,	2022
Protectores solares	Butil-metoxidibenzoilmetano, octocrileno, benzofenona	2022
Antibiótico	Clindamicina, Ofloxacina, Metformina, Guanilurea	2022

3.10. Microplásticos en aguas naturales y residuales

Son restos plásticos <5 mm de tamaño (<1 mm según nueva definición de ISO) y se trata de partículas primarias en origen, o secundarias procedentes de la desintegración de elementos plásticos más grandes vía física, UV, térmica, química o microbiana. Se han encontrado tanto en aguas oceánicas libres (Ártico y Antártida) como en profundidades abisales y aguas dulces, flotando en superficie, en suspensión o sedimentados en el fondo en función de su densidad.

Los MP son usados en productos de cuidado personal (pasta dentrífica, cremas faciales y exfoliantes), textiles sintéticos, tintas de impresión, sprays, molduras de inyección y abrasivos. Las fuentes más comunes de basuras plásticas son el transporte naval, pesca, acuicultura, plataformas petrolíferas y cruceros (origen marino), y las aguas residuales, agricultura y horticultura y vertederos ilegales (origen terrestre). Una vez en el océano, son ingeridos por organismos marinos filtradores (ostras y mejillones) dificultando su digestión y progresando en la cadena trófica (ballenas, tortugas...). Los MP más frecuentes son polietileno (PE), tereftalato de

polietileno (PET), PVC, polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliuretano (PU) y policarbonatos (PC). Los MP también contienen aditivos para mejorar sus prestaciones, y pueden absorber contaminantes orgánicos (DDT, PCB, HAP) más o menos tóxicos.

En cuanto a las aguas residuales, del orden del 95% se eliminan en las EDAR como lodos de depuración presentándose concentraciones en aguas urbanas entre 2 y 300 fibras de MP/L.

3.11. Patógenos emergentes

Se califican así a aquellos organismos o microorganismos que no habían aparecido en la población humana anteriormente, que han aumentado su incidencia o que se han expandido en zonas donde no se tenía constancia en los últimos veinte años. Los patógenos reemergentes son aquellos cuya incidencia está aumentando como resultado de los cambios de su epidemiología. Según este criterio la OMS establece 175 agentes infecciosos de 96 géneros como patógenos emergentes (Tabla 11). Debe comentarse el SARS-COV-2 (pandemia de coronavirus de 2020) cuyo seguimiento de trazas no infectivas en aguas residuales fue establecido por la UE (Recomendación UE 2021/472) para ayudar a combatir la pandemia, lo que también se incluirá en la nueva directiva de aguas residuales urbanas.

Los patógenos emergentes suelen provocar distintas enfermedades en el ser humano tales como gastroenteritis, disenterías e infecciones de distinta gravedad, expandiéndose por varias razones: (i) cambios en el comportamiento y vulnerabilidad humanos, con gran movimiento de población; (ii) cambio ambiental; (iii) cambios climáticos que entrañan deforestación de entornos; (iv) desarrollo de proyectos de nuevos recursos (embalses, riegos); (v) inapropiado y excesivo uso de antibióticos, antiparasitarios e insecticidas; (vi) cambio en las prácticas agrícolas e industriales; (vii) mejora en los métodos de detección y análisis.

Tabla 11: Patógenos emergentes.

VIRUS (44%)	BACTERIAS (30%)	PROTOZOOS (11%)	HONGOS (9%)	HELMINTOS (6%)
Enterovirus Calicivirus Virus hepatitis A y E Echovirus Adenovirus Astrovirus Parvovirus Coronavirus Polyomavirus Picornavirus Circovirus Flavivirus (Zika) SARS-COV-2	Mycobacterium avium Escherichia coli Helicobacter pylori Campylobacter jejuni Aeromonas hydrophilia Legionella	Ciclospora cayetanensis Microsporidia Acanthamoeba Balantidium coli Toxoplasma Cryptosporidium Entamoeba histolytica Giardia Isospora belli Naegleria fowleri	Cándida Cryptococcus Malassezia Aspergillus Fusarium Penicillium marneffeii Paecilomyces Trichosporon	Dracunculus medinensis Fasciola spp.

4. COMPUESTOS DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE EN AGUAS DE CONSUMO

Podemos abordar ahora las cuestiones del interés y la presencia de CPE en las aguas de consumo por la trascendencia sanitaria de esta cuestión sobre el ser humano. En este sentido, la normativa aplicable en nuestro país es el RD 3/2023, que a su vez procede de la Directiva Europea de 2184/2020 (UE). Los CPE considerados son metales pesados, disolventes orgánicos, plaguicidas, disolventes, plastificantes y subproductos de potabilización fundamentalmente (Tabla 12). En cuanto a patógenos, destáquense colifagos somáticos y *legionella*, aparte de los microorganismos convencionales.

4.1. Compuestos químicos más relevantes

Comenzamos el recorrido con el bisfenol-A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, compuesto empleado para fabricación de resinas epoxi y plásticos del tipo policarbonatos, empleándose en latas y botellas para líquidos, e incluso biberones infantiles. También se usa en construcción y sector naval, siendo considerado por la UE como disruptor endocrino.

Tabla 12: CPE en aguas de consumo humano (RD 3/2023).

	Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad		Parámetro	Valor Paramétrico	Unidad
5	Acrilamida (CAS 79-06-01).	0,10	µg/L	22	Fluoruro.	1,5	mg/L
6	Antimonio.	10	µg/L	23	Mercurio.	1,0	µg/L
7	Arsénico.	10	µg/L	24	Microcistina – LR.	1,0	µg/L
8	Benceno (CAS 71-43-2).	1,0	µg/L	25	Niquel.	20	µg/L
9	Benzo(a)pireno (CAS 50-32-8).	0,010	µg/L	26	Nitrato.	50	mg/L
10	Bisfenol a (CAS 80-05-7).	2,5	µg/L	27	Nitritos.	0,50	mg/L
11	Boro.	1,5	mg/L	28	Plaguicida individual.	0,10	µg/L
12	Bromato.	10	µg/L	29	Plomo.	5,0	µg/L
13	Cadmio.	5,0	µg/L	30	Selenio.	20	µg/L
14	Cianuro total.	50	µg/L	31	Uranio.	30	µg/L
15	Clorato.	0,25	mg/L	Parámetros sumatorios (Nota 19):			
16	Clorito.	0,25	mg/L	32	Σ 5 Ácidos Haloacéticos (HAH).	60	µg/L
17	Cloruro de Vinilo (CAS 75-01-4).	0,50	µg/L	33	Σ 4 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA).	0,10	µg/L
18	Cobre.	2,0	mg/L	34	Σ 20 PFAS.	0,10	µg/L
19	Cromo total.	25	µg/L	35	Σ n Plaguicidas totales.	0,50	µg/L
20	1,2-Dicloroetano (CAS 107-06-2).	3,0	µg/L	36	Σ 2 Tricloroetano + Tetracloroetano.	10	µg/L
21	Epiclorhidrina (CAS 106-89-8).	0,10	µg/L	37	Σ 4 Trihalometanos (THM).	100	µg/L

Tabla 13: PFAs en aguas de consumo humano (RD 3/2023).

Ác. perfluorobutanóico (PFBA)	Ác. perfluoropentanóico (PFPeA)
Ác. perfluoroheptanóico (PFHpA)	Ác. perfluorooctanóico (PFOA)
Ác. perfluorodecanóico (PFDA)	Ác. perfluoroundecanóico (PFUnA)
Ác. perfluorotridecanóico (PFTTrDA)	Ác. perfluorobutano sulfónico (PFBS)
Ác. perfluorohexano sulfónico (PFHxS)	Ác. perfluoroheptano sulfónico (PFHpS)
Ác. perfluorononano sulfónico (PFNS)	Ác. perfluorodecano sulfónico (PFDS)
Ác. perfluorododecano sulfónico (PFDoS)	Ác. perfluorotridecano sulfónico (PFTTrDS)
Ác. perfluorohexanóico (PFHxA) Ác. perfluorononanóico (PFNA) Ác. perfluorododecanóico (PFDoA) Ác. perfluoropentano sulfónico (PFPeS) Ác. perfluorooctano sulfónico (PFOS) Ác. perfluoroundecano sulfónico (PFUnS)	

Con respecto a los PFAs o perfluoroalquilos o perfluoroalquiléteres con 4 o más C, se fabrican desde 1940, empleándose en utensilios de cocina (teflón), envases alimentarios, antiadherentes, repelentes de manchas, ceras, pinturas, limpieza y espumas contra incendios. Son muy persistentes en el medio (*los químicos eternos*) y se bioacumulan en peces, animales y humanos. Pueden provocar en animales, y probablemente humanos, afecciones sobre la reproducción, desarrollo embrionario, hígado, riñón, sistema inmune y tiroides (Tabla 13).

Los ácidos haloacéticos son subproductos de la cloración de las aguas derivados del ácido acético por sustitución de H del grupo metilo por cloro o bromo fundamentalmente. Son muy volátiles y se generan en mayor medida a pH ácido y en aguas con mucha materia orgánica, y especialmente en primavera-verano con aguas a potabilizar ricas en fitoplancton.

En cuanto al fluoranteno, es el hidrocarburo aromático policíclico 1,2-(1,8-naftilén) benceno. Se trata de un compuesto fluorescente a la luz UV. Se emplea en fabricación de colorantes, generándose también durante la combustión de petróleo, gas, madera y carbón, y presentando carcinogenicidad.

Todos estos compuestos están incluidos para determinación periódica en aguas de consumo. Además, existe una *lista de observación*, sin límites de cumplimiento y que comenzará a aplicarse en 2024, que contempla 17- β -estradiol y nonilfenoles, ya comentados en el apartado 3, así como microplásticos, azitromicina y diclofenaco.

Sobre MP en aguas de consumo, no existen métodos analíticos generales consensuados hasta la fecha. No obstante, las espectroscopías IR y Raman parecen ser las metodologías más adecuadas para monitorizar con un enfoque sanitario los MP en aguas de consumo. En el caso de España se han utilizado tanto técnicas de CG-EM como de FTIR y Raman, identificándose polímeros de PVC, PS, PA, PE, PET, PP y PU, con concentraciones en aguas de consumo de pocos $\mu\text{g/L}$ como masa, y de pocas fibras de MP/L como cuantificación, siendo la eliminación de MP en las ETAP convencionales sumamente eficiente. Finalmente, en un estudio sobre MP en aguas de salida de una ETAP y en varios puntos de la red de distribución alejados hasta 12 km de la planta, no se pudo concluir que existiese incremento de MP con el % de PE en tuberías ni con el aumento de la distancia desde la potabilizadora.

Por su parte, la azitromicina es un antibiótico macrólido usado para tratar bronquitis, neumonía, enfermedades de transmisión sexual, y de oídos, pulmones, nariz, piel y garganta. También para el tratamiento de enfermos de Covid-19. Sobre el diclofenaco, coméntese que es un fármaco antiinflamatorio y analgésico de amplio uso actualmente.

4.2. Patógenos en aguas de consumo

De la conocida *legionella*, comentar que la vía infectiva es la aérea desde aparatos de aire acondicionado y torres de refrigeración, no por consumo de agua, y que generan brotes de legionelosis con afección respiratoria de forma periódica en España.

Con respecto a *pseudomonas aeruginosa* se trata de un patógeno oportunista, ligado a la presencia de coliformes y asociada a materiales no metálicos de tuberías de aguas. Finalmente, los colífagos somáticos (*myoviriade*, *styloviriade*, *podoviriade* y *microviriade*) son virus ADN e infectan bacterias entéricas, informando su presencia de contaminación fecal del agua bruta de captación para potabilización, y provocando gastroenteritis en humanos.

5. BIBLIOGRAFÍA DE INTERÉS

AWWA (2012). *Water Treatment Plant Design*, 5th ed., New York.

Barceló, D. y López, M^a. J. (2007). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona.

Marín Galvín, R. (2017). *Contaminación emergente: sustancias prioritarias y preferentes, productos farmacéuticos, drogas de abuso, disruptores endocrinos, microplásticos y patógenos emergentes*. *TecnoAqua*, 24, 66-77.

Marín Galvín, R. (2018). *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*, 2^a edición. Ed. Díaz de Santos. Madrid.

Marín Galvín, R. et al. (2019). *Microplásticos en aguas: presencia, investigación y potencial incidencia sanitaria sobre el ser humano*. *TecnoAqua*, 36, 76-86.

Marín Galvín, R. et al. (2022). *Actualización de la presencia de compuestos de preocupación emergente a los saneamientos españoles*. *Tecnoaqua*, 57, 44-56.

Metcalf and Eddy Inc. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, (4th ed.) Ed. McGraw Hill, New York.

Nemerow, N. (1998). *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Ed. Díaz de Santos. Madrid.

Unión Europea (2021). *Recomendación UE 2021/472 de 17-3-2021, sobre enfoque común para vigilancia sistemática de SARS-COV-2 en aguas residuales de la UE*.