

Distribución espacial y estacional de productos farmacéuticos y pesticidas en aguas superficiales y subterráneas de la Vega de Granada

Llamas, M.I.¹, Jiménez-Gavilán, P.¹, Luque-Espinar, J.A.^{2,3}, Benavente-Herrera, J.², Sanmiguel-Martí, M.⁴, Rambla-Nebot, J.⁴, Aranda-Mares, J.L.⁴, Vadillo-Pérez, I.¹

¹: Grupo de Hidrogeología, Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga. mllamas@uma.es, pgavilan@uma.es, vadillo@uma.es
²: IGME (Instituto Geológico y Minero de España), Oficina de Granada. ja.luque@igme.es
³: Departamento de Geodinámica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada. ja.luque@igme.es, ibenaven@ugr.es
⁴: IPROMA S.L. Camino de la Raya, 34. Castellón. jaranda@iproma.com

1. OBJETIVO

Investigar la distribución espacial y estacional de un amplio grupo de contaminantes orgánicos sintéticos en aguas superficiales y subterráneas del acuífero aluvial de la Vega de Granada (VG) y estimar la importancia de los posibles factores que influyen en dichas distribuciones (características hidrogeológicas, contexto hidrodinámico, propiedades físico-químicas de los contaminantes). La investigación se apoya en técnicas hidroquímicas e isotópicas.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

- Dos campañas de muestreo: marzo de 2017 y junio de 2018.
- Toma de 30 muestras de agua subterránea (pozos de irrigación) y 10 de aguas superficiales.
- Medida de parámetros físico-químicos (pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox; Hach-Lanach HQ40).
- Análisis de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , F^- , NO_3^- (Metrohm 881 Compact IC Pro HPLC)
- Análisis de isótopos estables $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^2H_{H_2O}$ (espectroscopia láser; Picarro L21201), $\delta^{13}C_{DIC}$ (Picarro G1111-CRDS)
- Análisis de 171 contaminantes orgánicos: productos farmacéuticos, drogas de abuso, pesticidas, PCBs y BDEs (HPLC-QqQ-MS/MS; GC-MS)

3. ÁREA DE ESTUDIO

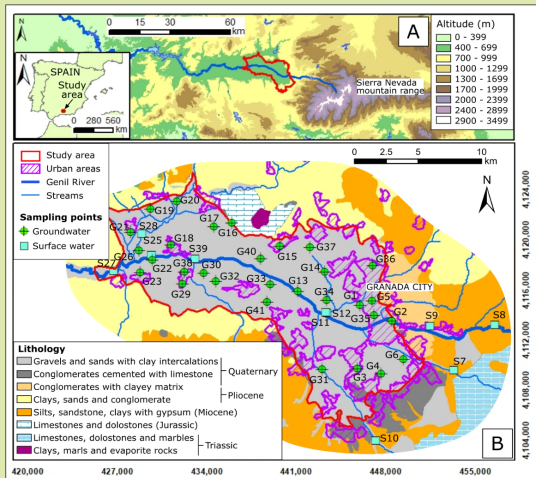


Fig. 1. Localización, mapa topográfico (A) y mapa litológico (IGME, 1990) del área de estudio con los puntos de muestreo (B).

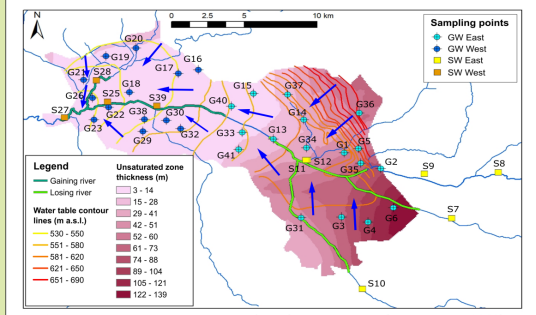


Fig. 2. Espesor de la zona no saturada (modif. de Rodríguez-Galiano et al., 2018), relación río-acuífero (IGME, 2009) e isopiezas del acuífero VG (Mateos et al., 2017). Las flechas azules indican la dirección del flujo de agua subterránea.

5. CONCLUSIONES

Potenciales factores significativos en la distribución de los contaminantes:

- **Factor antrópico:** la presencia de pesticidas está ligada a los periodos de aplicación y a la de los fármacos, a la de mayor demanda y posible aumento de vertidos de aguas residuales.
- **Factor hidrogeológico:** el espesor de la ZNS ejerce un papel protector de las aguas subterráneas.
- **Factor hidrodinámico:** un proceso de recarga o infiltración desde la superficie favorece la dispersión de contaminantes atravesando la barrera de la ZNS.

6. INVESTIGACIÓN EN CURSO

El presente estudio ha sido presentado para su publicación y es resultado de un proyecto de investigación sobre contaminantes orgánicos regulados y emergentes en recursos hídricos de cuatro cuencas del sur peninsular (Fig. 6). Los artículos de Llamas et al. (2020) y Llamas-Dios et al. (2021) sobre la cuenca del Río Guadalhorce son productos de este proyecto. Estas publicaciones, junto con el presente estudio de la Vega de Granada, forman parte de la tesis doctoral de Marta Llamas.



Fig. 6. Áreas de estudio

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se detectaron 39 de los 171 compuestos analizados al menos una vez. Los periodos de uso de pesticidas y su aplicación directa sobre los campos pueden explicar por qué las triazinas (herbicidas) predominan en las aguas subterráneas en marzo (Herrero-Hernández et al., 2017; Schöpfer et al., 2014). El aumento del turismo y el hecho de que los fármacos se liberen al medio a través de vertidos de aguas residuales puede explicar que éstos se detecten con más frecuencia en aguas superficiales y que estén más presentes en junio (Fig. 3).

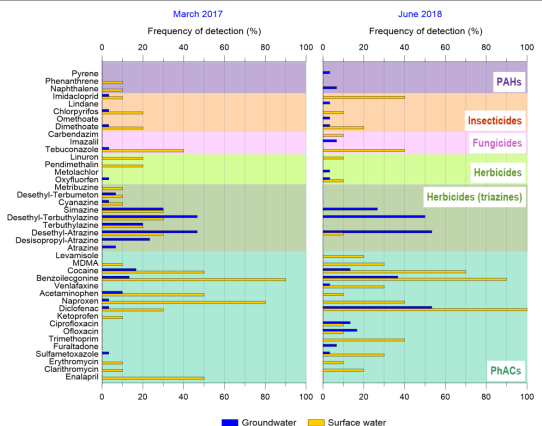


Fig. 3. Frecuencia de detección de los contaminantes orgánicos detectados en aguas superficiales y subterráneas en ambas campañas de muestreo.

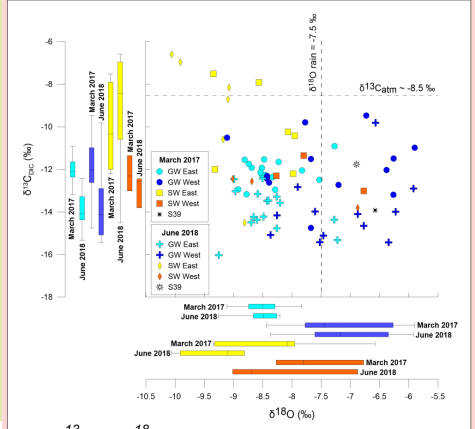


Fig. 4. $\delta^{13}C_{DIC}$ y $\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰) de los puntos de aguas superficiales y subterráneas en las dos campañas de muestreo.

El descenso de $\delta^{18}O$ en las aguas superficiales (Fig. 4) sugiere una contribución de agua de deshielo entrando por el este (Sierra Nevada) en junio. Un potencial proceso de recarga del acuífero se refleja por un descenso de $\delta^{13}C$ en las aguas subterráneas, que implicaría una infiltración del agua a través de la zona no saturada. Este agua entraría en equilibrio con el CO_2 del suelo, que suele presentar un $\delta^{13}C$ de -23 ‰ (Clark y Fritz, 1997). En marzo, los contaminantes se concentran allí donde el espesor de la zona no saturada es menor (Fig. 5). En junio, la distribución de los contaminantes en el acuífero sugiere un proceso de percolación, especialmente experimentada por los fármacos.

La cocaína es una base débil ($pK_a = 8.6$); la benzoilecgonina contiene un grupo ácido y uno básico; ambas son relativamente hidrofílicas por su relativamente bajo coeficiente octanol-agua ($\log K_{ow}$ de 2.3 y 1.3, respectivamente; White y Moore, 2018). El diclofenaco es un ácido ($pK_a = 4.15$) aunque con un relativamente alto $\log K_{ow}$ (4.51), posibilitando interacciones hidrofóbicas con la materia orgánica del suelo (Biel-Maeso et al., 2017). El hecho de que estos compuestos, con propiedades distintas, experimenten el mismo proceso de percolación sugiere que dichas propiedades jueguen un papel secundario en este caso.

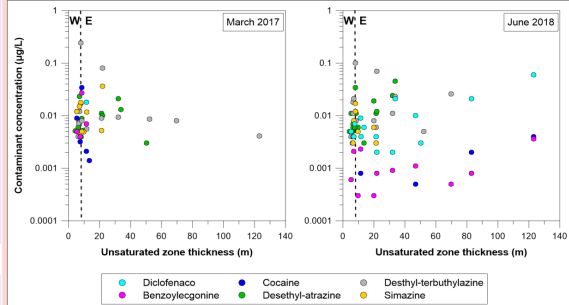


Fig. 5. Relación entre la concentración en aguas subterráneas de los contaminantes orgánicos con mayor frecuencia de detección y el espesor de la zona no saturada en la localización de los pozos muestreados en ambas campañas de muestreo.

7. REFERENCIAS

Biel-Maeso, M., Corada-Fernández, C., Lara-Martín, P.A., 2017. Determining the distribution of pharmaceutical active compounds (PhACs) in soils and sediments by pressurized hot water extraction (PHWE). *Chemosphere*, 185, 1001–1010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.094>
 Clark, I. and Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, New York, 326 p.
 Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Ponce-Juan, E., Sánchez-Corral, S., Andrades, M.S., resources of the vineyard region of La Rioja (Spain). *Sci. Total Environ.* 609, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.113>
 IGME, 1990. *Mapa Hidrogeológico Provincia de Granada*. Escala: 1:200,000. Atlas hidrogeológico de la provincia de Granada.
 IGME, 2009. *Encuentro de gestión para la realización de trabajos científico-técnicos de apoyo a la sostenibilidad y protección de las aguas subterráneas* (technical report). Disponible en: http://rindg.igme.es/CDP/1460001338146839_0000001.pdf
 Llamas, M., Vadillo-Pérez, I., Candela, L., Jiménez-Gavilán, P., Corada-Gómez, A.F., 2020. Screening and distribution of contaminants of emerging concern and regulated organic pollutants in the heavily modified Guadalhorce River Basin, Southern Spain. *Water*, 12, 3012. <https://doi.org/10.3390/w1213012>
 Llamas-Dios, M., Vadillo, I., Jiménez-Gavilán, P., Candela, L., Corada-Fernández, C., 2021. Assessment of a wide array of contaminants of emerging concern in a Mediterranean water basin (Guadalhorce river, Spain): Motivations for an improvement of water management and pollutants surveillance. *Sci. Total Environ.* 788, 147822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147822>
 Mateos, R.M., Ezquerro, P., Luque-Espinar, J.A., et al., 2017. Multiband PLS-DA and long-term monitoring of land subsidence a strategic detrended aquifer (Vega de Granada, SE Spain): An approach to support management decisions. *J. Hydrol.* 553, 71–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.07.056>
 Rodríguez-Galiano, V.F., Luque-Espinar, J.A., Chica-Otero, M., Mendes, M.F., 2018. Feature selection approaches for predictive modelling of groundwater nitrate pollution: An evaluation of filters, embedded and wrap methods. *Sci. Total Environ.* 624, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.152>
 Schöpfer, A., Estlinogry, N., Omlin, J., Imberger, R., Cassava, P., de Alencastro, L.F., 2014. The use of passive samplers to reveal industrial and agricultural pollution trends in Swiss rivers. *Chimia* 68(11), 778–782(5). <https://doi.org/10.2533/chimia.2014.778>
 White, R.M. and Moore, C.M., 2018. Individual analytes, specimen handling, stability, and other issues. In *Elsevier (Imprint). Detection of Drugs and Their Metabolites in Oral Fluid*. Emerging Issues in Analytical Chemistry (pp. 107–119). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-452585-1.00009-X>