



Contaminantes emergentes y metales pesados en aguas residuales: un caso de estudio

Rafael Marín Galvín
Control de Calidad, Calidad y Medio Ambiente
EMACSA | www.emacsa.es

INTRODUCCIÓN

La creciente presencia de contaminantes no convencionales o emergentes en los saneamientos de todo el mundo, especialmente países industrializados y dentro de ellos también en España, ha hecho que se preste especial atención a este tema. Este tipo de contaminación estaba asociada históricamente a los efluentes industriales, pero hoy en día, el uso cada vez más generalizado de productos y preparados domésticos tales como productos de limpieza del hogar, productos higiénicos y cosméticos, aditivos alimentarios, medicamentos y fármacos, productos empleados en jardinería doméstica, y otros, han hecho que el propio ciudadano, en su parcela privada, se convierta en un importante contribuyente a esta panorámica.

Los productos químicos presentes en aguas residuales urbanas pueden ser incluidos en varios tipos: pesticidas, compuestos orgánicos de síntesis, disolventes, plastificantes, cosméticos, productos farmacéuticos, antibióticos, metales pesados y compuestos organometálicos, incluyendo drogas de abuso. En este sentido, estos contaminantes pueden provocar dos efectos que han de ser tenidos en cuenta: en primer lugar una afección medioambiental especial-





METALES PESADOS Y SUS COMPUESTOS Usados en la industria, hogares y presentes en zonas mineras		BIOCIDAS Y FITOSANITARIOS Composición diversa. Gran resistencia a la degradación microbiológica, son tóxicos y pueden tener propiedades cancerígenas	
Cadmio		Triazinas: Atrazina, Simazina	Herbicidas de uso muy difundido
Cromo	Industrial y doméstico	Isoproturón	
Estaño	Industria metalúrgica y tratamiento de superficies metálicas	Alacloro	Prohibido por su alta toxicidad
Níquel	Cromo III en curtido de pieles		
Zinc			
Cobre	Electricidad, fitosanitarios, pinturas	ORGANOFOSFORADOS No son muy solubles en agua, se descomponen con pH alcalino, siendo oxidables y biodegradables, pero altamente tóxicos inhiben la acción de la acetilcolinesterasa.	
Plomo	Fabricación y reciclaje de baterías, pinturas, aditivo de combustibles	Clorfenifós	Ampliamente usados como plaguicidas
Selenio	Electrónica, cosméticos	Clorpirifós	Gases de guerra (Sarin, agente V)
Mercurio	Electroquímica, fluorescentes, termómetros		
ARSÉNICO Y SUS COMPUESTOS		ORGANOESTÁNNICOS Tóxico para animales acuáticos a muy bajas concentraciones.	
Plaguicidas de Arsénico	Prohibidos por su elevada toxicidad	Tributilestaño	Aditivo biocida en pintura para embarcaciones. Prohibido en la CE.
Arsénico	Semiconductores, curtidos, vidrio, colorantes		
CIANURO Y DERIVADOS Industria química, plaguicidas, textil, plásticos, metal. Muy venenosos e inhibidores de tratamientos biológicos de depuración		SUSTANCIAS TÓXICAS Y BIOACUMULABLES COPs (Compuestos Orgánicos Persistentes). Convenio de Estocolmo <ul style="list-style-type: none"> •Baja hidrosolubilidad •Liposolubilidad elevada = Bioacumulativos •Semivolátiles 	
ORGANOHALOGENADOS (AOX) Gran resistencia a la degradación microbiológica, son tóxicos y pueden tener propiedades cancerígenas, por su carácter liposoluble tienden a bioacumularse llegando al ser humano a través de la cadena alimentaria.		PCBs (Policlorobifenilos)	Líquidos refrigerantes transformadores eléctricos
Triclorometano (Cloroformo)	Desinfección de aguas	Dioxinas y furanos	Oxidación, Combustión
Plaguicidas (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin)	Pesticidas	Heptacloro	Pesticidas Su uso está prohibido o estrictamente limitado en numerosos países Se siguen detectando a pesar de la prohibición
DDT	Insecticida	Clordano, Mirex, Toxafeno	
1,2-dicloroetano	Plásticos (PVC)	Aldrin, Dieldrin, Endrin	
Diclorometano	Solvente en la industria química	Hexaclorobenceno (HCB)	
Tetraclorometano	Refrigerante y desengrasante actualmente prohibido	Pentaclorofenol	
Tetracloroetileno = Tetracloreto = Percloroetileno (PER)	Limpieza en seco y Desengrasante en la industria metálica	Lindano	
		DDT	
		PBDE (Polibromodifeniléteres)	

Tabla 1: Compuestos emergentes: tipología, aplicaciones y usos

mente en el medio hídrico, pero también en el medio en general al tratarse de compuestos volátiles muchos de ellos y que pueden incorporarse a los fangos de depuración generados en las EDAR.

En segundo lugar, y dado que la mayoría de las EDAR españolas (y aún a escala internacional) operan mediante sistemas biológicos (fangos activados u otros), los microorganismos encargados de la depuración del efluente residual urbano pueden llegar a estar afectados, en mayor o menor medida, por diferentes fenómenos generados por la agresividad química o biológica de estas sustancias sobre su ciclo vital, limitando su rendimiento práctico.

La Tabla 1 presenta una panorámica de las sustancias emergentes detectadas o potencialmente detectables en las aguas residuales urbanas actual-

mente, así como sus aplicaciones, que pueden ser tanto a escala industrial como puramente doméstica y que facilitan su acceso al agua residual.

Con todo lo dicho, este trabajo se enfoca a estudiar una muestra de los compuestos emergentes existentes en el saneamiento de Córdoba a lo largo de 2.005-15 (compuestos orgánicos y metales pesados) tanto en el agua residual influente a la EDAR de La Golondrina, como en el agua depurada en la misma. Se comprobará que los datos aportados no son muy diferentes de los del resto de España, si bien circunstancias locales hacen variar estos valores entre los distintos saneamientos nacionales.

MATERIALES Y MÉTODOS

El agua residual del saneamiento de

Córdoba (330.000 habitantes) se compone de un 15% de componente industrial. Por su parte, la EDAR de La Golondrina está operada por fangos activos (proceso aerobio) habiendo tratado una media de 25,6 hm³ al año durante el periodo 2.005-2.015. La línea de tratamiento es convencional, y se dispone de tratamiento de deshidratación de fangos que posteriormente se destinan a uso agrícola o compostaje. Finalmente, el agua residual, una vez depurada, se vierte al río Guadalquivir aguas abajo de la ciudad de Córdoba.

Se han tomado muestras integradas durante 24 horas, con frecuencia mensual, tanto del influente residual a la EDAR como del agua depurada en aquella. Los días de muestreo se ubicaban en periodos de actividad normal, sin especiales circunstancias que pudiesen



afectar negativamente a proceso depurador (lluvias, actuaciones de mantenimiento, vertidos incontrolados, etc.).

Por otro lado, los compuestos orgánicos se determinaron mediante Cromatografía de Gases (CG) o Cromatografía de Líquidos de Alta Presión (HPLC), mientras los metales pesados mediante Acoplamiento Inducido de Plasma (ICP) y Espectrofotometría de Vapor Frío (mercurio) y finalmente, los halógenos orgánicos mediante combustión y valoración coulombimétrica. Todas las técnicas analíticas fueron las usuales en estudios de aguas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha investigado una muestra am-

plia de compuestos orgánicos adscritos a varios grupos: pesticidas clorados, fosforados, triazinas y carbamatos con un total de 19 sustancias; cuatro compuestos orgánicos volátiles, benceno, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno y tetracloroetileno; cuatro trihalometanos, cloroformo, bromoformo, diclorobromometano y dibromoclorometano (estos compuestos son los mayoritarios en el agua de consumo de la ciudad); cinco hidrocarburos aromáticos policíclicos, benzo(b) y benzo(k)fluorato, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-c,d)perileno y beno(a)pireno, y por último, el total de halógenos orgánicos.

Por otro lado, los metales pesados investigados fueron los mayoritarios habitualmente en aguas residuales ur-

banas: Fe, Mn, As, Pb, Se, Cu, Zn, Ni, Cd, Hg y Cr.

Compuestos orgánicos

En la Figura-1 se recoge la evolución anual de la media de compuestos orgánicos entre 2.007 y 2.015 expresados tanto en concentración ($\mu\text{g/L}$) como en carga contaminante (g/d), aplicando en este segundo caso el caudal real tratado en la EDAR para cada año.

Como se observa, la concentración total de orgánicos muestra una ligera tendencia decreciente desde el inicio de la serie, a excepción de una punta en 2.014. Los valores medios se situaron en $9,97 \mu\text{g/L}$ en agua bruta residual y en $5,28 \mu\text{g/L}$ en el agua depurada con un rendimiento medio del 43,5%. En todo caso los valores oscilaron entre un máximo de $19,35 \mu\text{g/L}$ en 2.014 para el agua bruta y un máximo de $11,68 \mu\text{g/L}$ en agua depurada en el mismo año, hasta unos mínimos de $2,52 \mu\text{g/L}$ en 2.013 en agua bruta y de $1,48 \mu\text{g/L}$ en 2.015 en agua depurada. A destacar que en 2.013, el contenido global de orgánicos en agua depurada fue ligeramente superior al del agua residual bruta. Además, el rendimiento medio de depuración osciló entre 59,8% en 2.012 y un -3,6% en 2.013.

Refiriéndonos ahora a carga contaminante (concentración x caudal) el valor medio se cifró en 740 g/día en agua influente y en 387 g/día en agua depurada con un rendimiento medio del 47,7%. Asimismo, los máximos fueron de $1.341,2 \text{ g/día}$ en 2.014 para agua bruta y de $801,7 \text{ g/día}$ para agua depurada también ese año. En cuanto a las cargas mínimas se situaron en $192,8 \text{ g/día}$ para agua bruta en 2.015, y en $106,4 \text{ g/día}$ para agua depurada en este mismo año. Finalmente, la pauta observada para la carga contaminante no difiere apenas de la comentada para la concentración global de orgánicos.

Con respecto a compuestos orgánicos

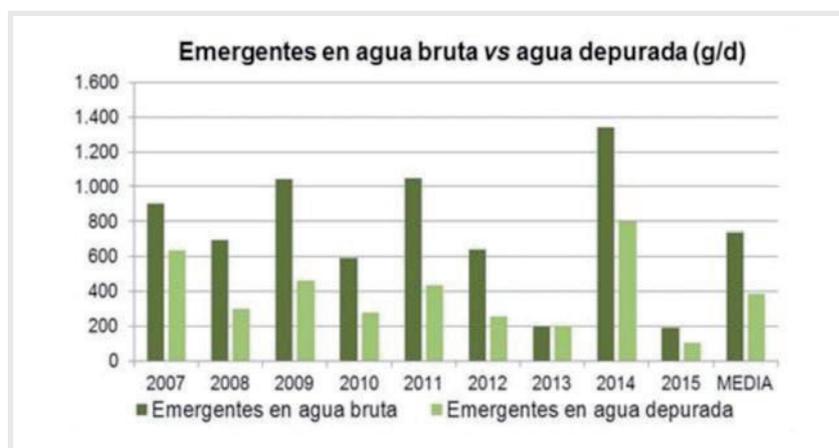
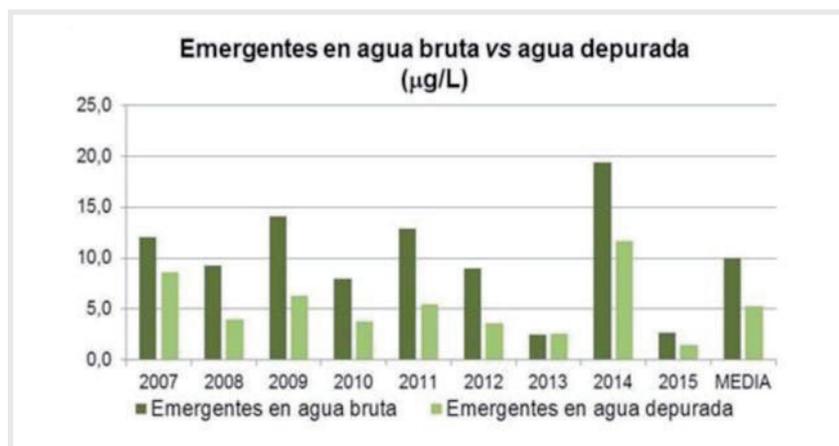


Figura 1: Evolución de la cantidad total de compuestos orgánicos estudiados (2.007-15) en agua residual bruta y depurada (EDAR La Golondrina-Córdoba): arriba concentración, debajo carga



concretos, el % medio de reducción en la EDAR se situó en el 20,1%, si bien el comportamiento de cada compuesto fue muy diferente, como se observa en la Tabla 2. Así, los % de reducción oscilaron entre >80% para etil paratión, etión, prometrina, dibromoclorometano y AOXs, y <5% (incluso con valores negativos) para varios casos: aldrín, heptacloro, heptacloro epóxido, metilparatión, diazinón, terbutrina, endosulfán I y II, tricloroetileno, tetracloroetileno, diclorobromometano, bromoformo, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3,c-d)pireno.

Como explicación a este variado comportamiento de los orgánicos (y de cualquier contaminante) ha de atenderse a los diferentes mecanismos generales de reducción de contaminantes en una EDAR biológica operada por fangos activos, los cuáles pueden ser:

- Asimilación del compuesto por la flora microbiana (metabolismo) o adsorción dentro del microorganismo, quedando englobado después en los fangos de depuración, y siendo ésta la vía predominante para la contaminación biodegradable.
- Evaporación del compuesto hacia la atmósfera a lo largo de la línea de proceso, situación experimentada para compuestos de elevada volatilidad.
- Destrucción total o parcial vía química mediante interacción con otros compuestos presentes en el agua residual (fenómenos de antagonismo químico).
- Modificación química del compuesto promovida por su entorno acuático y su posterior transformación en algún metabolito.
- Adsorción sobre materias del agua residual (sólidos en suspensión o sedimentables) con posibilidad de su desorción posterior diferida o bien eliminación vía decantación.
- Incluso, finalmente, adsorción o fijación sobre materiales de la EDAR con posibilidad de su desorción posterior

Tabla 2: Compuestos orgánicos en agua residual bruta, depurada y rendimientos de depuración prácticos (medias 2.007-2.015) en Córdoba. Comparación con el resto de España

Compuesto	Influyente Residual	Efluente Depurado	% Rendimiento	Influyente España	Agua depurada España
Heptacloro	0,005	0,005	0,0	1,868	0,006
Aldrín	0,004	0,005	-25,0	0,001	0,005
Heptacloro epóxido	0,006	0,007	-16,7		
Dieldrín	0,022	0,013	40,9	0,002	<0,001
Metil paratión	0,244	0,232	4,9		
Malatión	0,415	0,094	77,3		
Etil parathion	0,303	0,049	83,8		
Etión	0,175	0,032	81,7		
Diazinón	0,074	0,092	-24,3		
Propazina	0,183	0,095	48,1		
Atrazina	0,308	0,139	54,9	0,026	0,037
Simazina	0,501	0,14	72,1	0,022	0,318
Terbutilazina	1,134	0,287	74,7		
Prometrina	0,811	0,134	83,5		
Ametrina	0,383	0,118	69,2		
Terbutrina	0,151	0,145	4,0		
Diurón	0,707	0,299	57,7	0,028	0,119
Endosulfán I	0,011	0,021	-90,9	0,061	0,100
Endosulfán II	0,027	0,055	-103,7	0,017	0,022
Benceno	0,555	0,262	52,8	0,082	0,004
1,2-dicloroetano	0,290	0,262	9,7	0,778	3,708
Tricloroetileno	0,030	0,031	-3,3		
Tetracloroetileno	0,550	0,626	-13,8	0,720	0,044
Cloroformo	7,397	3,978	46,2	1,904	0,637
Diclorobromometano	0,381	0,517	-35,7		
Dibromoclorometano	0,350	0,042	88,0		
Bromoformo	0,045	0,043	4,4		
Benzo(b)fluoranteno	0,008	0,007	12,5	0,010	0,004
Benzo(k)fluoranteno	0,004	0,005	-20,1	0,013	0,005
Benzo(g,h,i)perileno	0,003	0,006	-100,8	0,010	0,002
Indene(1,2,3-c,d)pireno	0,009	0,011	-20,2	0,010	0,015
Benzo(a)pireno	0,012	0,005	56,1	0,006	0,005
AOXs	0,336	0,016	95,2	0,420	0,016

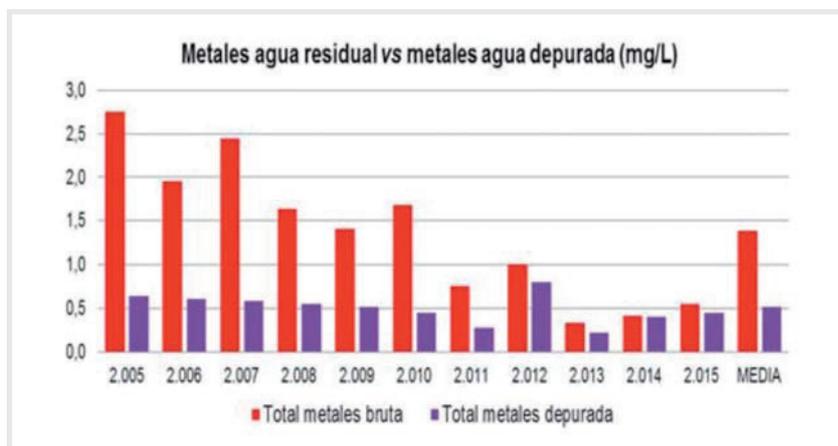


Figura-2: Evolución de la cantidad total de metales pesados estudiados (2.005-15) en agua residual bruta y depurada (EDAR La Golondrina-Córdoba): arriba concentración, debajo carga

diferida tanto a la propia agua residual como a la atmósfera.

El mecanismo metabólico es siempre el deseable y vendrá marcado por la biodegradabilidad de cada compuesto y fenómenos de sinergismo o antagonismo existentes. Con respecto al resto de mecanismos suelen ser minoritarios pero en algún caso pueden ser relevantes. Finalmente, si el compuesto presenta carácter biocida o bioestático frente a la flora microbiana, la depuración se resentirá en mayor o menor medida (en caso extremo, deteniéndose temporalmente) dependiendo del tipo de compuesto, de su concentración y de factores fisicoquímicos concretos del proceso.

Ejemplos de la particular evolución de

los orgánicos en depuración son la familia de los herbicidas triazínicos: propazina, atrazina, simazina y terbutilazina presentan reducciones del 50% al 75%, mientras que otras especies, como la terbutrina, sólo se reduce un 4%. Además, para los THMs, las reducciones oscilan entre el 88% para dibromoclorometano, sólo un 4% para bromoformo e incluso un -35% para diclorobromometano.

Cabe asimismo destacar que la tasa más alta de reducción entre los compuestos estudiados la presentaron los AOXs con un 95% de eliminación en la EDAR.

Puede ahora compararse la situación de varios de los orgánicos investigados con relación al resto de saneamientos españoles (Tabla-2, columnas a la derecha). En este sentido los resultados no

son muy distintos, resaltándose que las aguas del resto de España presentan niveles ligeramente distintos de algunos plaguicidas que en Córdoba (p.e., heptacloro las primeras, y atrazinas y diuron las segundas). En España el contaminante mayoritario fue el cloroformo seguido del heptacloro, mientras en Córdoba también el cloroformo seguido de benceno y tetracloroetileno. En aguas depuradas del Estado, los orgánicos mayoritarios fueron 1,2-dicloroetano y cloroformo, y en Córdoba también lo fue el cloroformo seguido de tetracloroetileno. Finalmente, el orgánico mayoritario tanto en aguas brutas como depuradas en ambos casos fue el cloroformo, ligado claramente al agua del grifo.

Metales pesados

En la Figura-2 se recoge la evolución anual de la media de metales pesados entre 2.005 y 2.015 expresados tanto en concentración (mg/L) como en carga contaminante (kg/d) aplicando en este caso también el caudal real tratado en la EDAR para cada año. Se aprecia una tendencia decreciente desde el inicio del estudio, detectándose los valores más bajos en 2.013-14 con un ligero incremento durante 2.015.

Los datos obtenidos presentaron una concentración media total de metales de 1,38 mg/L en agua bruta frente a 0,52 mg/l en agua depurada, con una tasa de reducción en planta del 62,3%. Los valores totales oscilaron entre 1,95 mg/L en 2.006 y un mínimo de 0,34 mg/L en 2.013, en agua residual bruta, y entre 0,64 mg/L en 2.005 y 0,27 mg/L en 2.013, para el agua depurada. En este caso, siempre el contenido en metales en el influente a la EDAR superó al del agua depurada.

En relación a la carga contaminante, ésta supuso 92,4 kg/d en agua residual bruta frente a 35,8 kg/d en agua depurada con una tasa de reducción en planta del 61,2%; con relación a los valores ex-



tremos detectados, hablamos de 218,2 kg/d como máximo en agua bruta y 50,2 kg/d en agua depurada, en 2.005, mientras que los valores mínimos fueron de 26,5 kg/d y de 17,0 kg/d en 2.013.

Con respecto a metales concretos (Tabla-3), nuevamente el comportamiento de cada metal fue distinto en su paso a través de la EDAR: así se comprobaron % de reducción máximas para el Fe (68,9%) y superiores al 60% para As, Pb y Se, y mínimas (-16,7%) para Hg: este hecho podría ser relevante teniendo en cuenta la especial toxicidad asociada a este último metal.

Comparando ahora la situación en el saneamiento estudiado con respecto al resto del país en algunos de los metales estudiados (Tabla-3, columnas a la derecha) nuevamente la situación no varía apenas en aguas brutas residuales, debiendo citar los más altos contenidos en todas las aguas de Zn y Cu, y de Cr en España y de Pb en Córdoba. Con respecto a las aguas ya depuradas, Zn y Cu fueron los mayoritarios en toda España.

Lluvias

Considerando la influencia que el

Tabla 3: Metales pesados en agua residual bruta, depurada (mg/L) y rendimientos de depuración prácticos (medias 2.005-2.015) en Córdoba. Comparación con el resto de de España

Metal (mg/L)	Influyente Residual	Efluente Depurado	% Rendimiento	Influyente España	Agua depurada España
Hierro	0,796	0,247	68,9		
Manganeso	0,195	0,114	41,7		
Arsénico	0,006	0,002	66,0	0,001	0,002
Plomo	0,025	0,009	64,9	0,024	0,002
Selenio	0,021	0,008	61,8		
Cobre	0,112	0,046	58,6	0,159	0,027
Zinc	0,145	0,065	55,4	0,465	0,107
Níquel	0,013	0,008	42,5	0,023	0,020
Cadmio	0,011	0,006	47,3	0,001	<0,001
Mercurio	0,006	0,007	-16,7	0,001	<0,001
Cromo	0,008	0,004	54,5	0,033	0,008

agua de lluvia y escorrentías urbanas podría tener sobre la contaminación global aportada al saneamiento, se han investigado posibles correlaciones significativas entre concentraciones o cargas de orgánicos o de metales en el agua residual bruta o bien en el agua depurada, y las lluvias registradas, por los dos aspectos que aquéllas podrían

generar: de un lado efecto dilución, y de otro, un efecto potenciador de la contaminación al posibilitar el lavado de calles y viales, o incluso prácticas inadecuadas de vertido de contaminación por parte de particulares o industrias. Todo esto, evidentemente, vendrá afectado por el tipo, cuantía, periodicidad de lluvias y estado de la red de saneamiento.

No obstante, y obviando lo anterior, no se obtuvieron correlaciones matemáticas generales significativas entre carga contaminante de agua bruta o depurada frente a la cantidad de lluvia registrada en la ciudad. Sin embargo, cabe apuntar algunas tendencias que asociaban a una mayor pluviometría unas concentraciones más bajas de orgánicos y de metales pesados. Así, la Figura-3 recoge tendencias que asocian más lluvias con más bajas concentraciones de orgánicos en agua depurada y bruta, total de metales en agua depurada y concentración de metales en agua depurada: el coeficiente de regresión sigue la tendencia descendente apuntada aquí. En todo caso, esto podría implicar que el efecto dilución parece ser más acusado que el efecto arrastre.





CONCLUSIONES

La cantidad media de orgánicos emergentes en el saneamiento de Córdoba durante 2.007 a 2.015 osciló entre 9,97 µg/L y 5,28 µg/L, en agua residual bruta y depurada, respectivamente, lo que expresado en carga contaminante significó 740 g/d (influyente) y 387 g/d (efluente depurado). Los orgánicos mayoritarios fueron cloroformo, benceno, tetracloroetileno y algunas triazinas.

La dinámica de reducción de orgánicos en la EDAR de La Golondrina varió ampliamente, entre >80% para etilparatión, etión, prometrina, dibromoclorometano y AOXs, y <5% (incluso % con valores negativos) para otros compuestos (p.e., aldrín, heptacloro, heptacloro epoxide, tricloroetileno y tetracloroetileno).

Con respecto a los metales investigados, el influente a la EDAR presentó una media de 1,38 mg/L en agua bruta frente a 0,52 mg/l en agua depurada, con una tasa de reducción en planta

del 62,3%. Calculadas las cargas contaminantes asociadas, la media en entrada fue de 92,4 g/d que se redujeron a 35,8 g/d en el agua depurada.

Al igual que sucedió con los orgánicos, el % de reducción en la EDAR varió ampliamente, entre el 68,9% para Fe, y -16,7% para mercurio. Para explicar estos comportamientos habría que particularizar el mecanismo concreto, de todos los posibles, para la evolución de cada parámetro contaminante dado en la EDAR.

Las lluvias registradas tienen una cierta incidencia en la contaminación global del saneamiento, soliendo asociarse años más lluviosos con menores tasas de contaminación registrada (sobre todo en agua depurada) en principio debido a un efecto dilución del agua de lluvia frente a la contaminación de base del saneamiento.

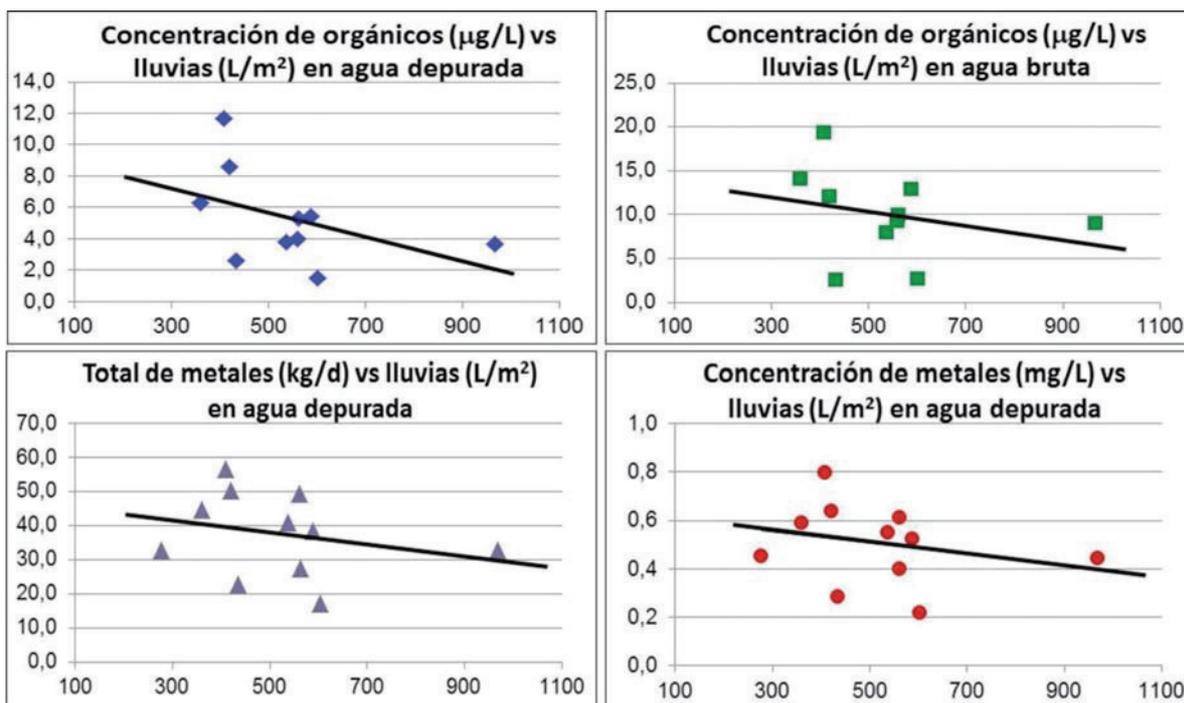
Finalmente, las concentraciones de contaminantes orgánicos y metales no son muy distintas de las comprobadas a escala nacional, y no presentan niveles que en principio puedan ser impor-

tantes ni en el caso específico estudiado ni a escala del país.

REFERENCIAS

- R. Marín Galvín, F. Ripollés Pascual, E. Santateresa Forcada, A. Lahora Cano, I. González Canal, R. Mantecón Pascual, y R. Rodríguez Amaro (2009). Tecnología del Agua, 313, 40-54.
- R. Marín Galvín (2016). The problem of emerging pollutants and heavy metals into sanitation: a case study. Proceedings del 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. (Jerez de la Frontera-Cádiz).
- A. Musolff et al. (2009). Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. Environ Pollut. 157 3069-3077.
- Simón Andreu, P.J., Lardín Mifsut, C., González Herrero, R., Sánchez Beltrán, A.V. and Vicente González, J.A. (2015). Estudio de la presencia de contaminantes emergentes en las distintas etapas de las depuradoras RETEMA, 186, 84-91.

Figura 3: Correlaciones entre contenido de orgánicos y de metales frente a lluvias



29
AÑOS DE
TRAYECTORIA
1987 - 2016

RETEMA

Revista Técnica de Medio Ambiente

www.retema.es

Nº 193 | SEPTIEMBRE/OCTUBRE 2016 | **AGUAS**



ENTREVISTA
Rafael Mujeriego,
Presidente de ASERSA

Investigación y
tecnología para
tratamiento de aguas

Proyecto MIDES:
Hacia la desalación
sostenible

Santiago de Compostela,
pionera en tratar los
excedentes de aguas

REPORTAJE
Nueva EDAR de Badajoz