

IMPACTO DEL USO DE ASTILLAS DE MADERA COMO ENMIENDA AL SUELO EN UN FILTRO VERDE PILOTO: CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE

Blanca Huidobro López^{1&2*}, Virtudes Martínez-Hernández¹, Lucía Barbero^{1&2}, Raffaella Meffe¹, Isabel López-Heras¹, Covadonga Alonso-Alonso¹, Raúl Pradana^{1,2&3}, Jorge A. Hernández-Martín⁴, Ana de Santiago-Martín¹, Leonor Nozal^{1&5}, Irene de Bustamante^{1&2}

¹IMDEA Agua. Avda. Punto Com 2, 28805, Alcalá de Henares, Madrid, Spain. *Email: blanca.huidobro@imdea.org, web: <http://www.soilwaterquality.es>

²Universidad de Alcalá. Departamento de Geología, Geografía y Medio Ambiente, A-II km 33,0, 28805, Alcalá de Henares, Madrid, Spain.

³Grupo Eulen (Madrid). Calle del Valle de Tobalina, 56, 28021 Madrid, Spain.

⁴Arcadis, Calle Orense, 4, p11, 28020 Madrid, Spain.

⁵Centro de Química Aplicada y Biotecnología (CQAB). Fundación General de la Universidad de Alcalá y Universidad de Alcalá, A-II, Km 33,6 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain.

RESUMEN. La aplicación al suelo de las aguas residuales pretratadas aprovecha los procesos de atenuación natural para depurar las aguas y, al mismo tiempo proporciona beneficios ambientales. Sin embargo, esta práctica facilita la introducción de Contaminantes de Preocupación Emergente (CPEs) en el medioambiente. En dos escalas de trabajo, esta investigación evalúa la atenuación de CPEs a su paso a través de dos columnas con a) suelo o b) suelo enmendado con astillas (laboratorio), y en un filtro verde (FV) con y sin enmienda de astillas (piloto). Mientras que en la columna de suelo con astillas se observa una disminución en la eliminación total de los CPEs adicionados y estudiados, en el FV la incorporación de enmienda conlleva una mejora en su atenuación. Los resultados en el FV piloto muestran una mayor variabilidad en la atenuación de CPEs debido a otros factores que a escala laboratorio eran constantes como la concentración inicial, la carga de riego o la temperatura.

ABSTRACT. The soil application of pre-treated wastewater takes advantage of natural attenuation processes to treat wastewater while providing several environmental benefits. However, this practice may introduce Contaminants of Emerging Concern (CECs) into the environment. The present study evaluates the attenuation of CECs during their infiltration through soil and soil amended with woodchips, in columns at laboratory-scale and in a pilot vegetation filter (VF). While in the soil column with woodchips, a decrease in the removal of target CECs is observed, in the VF, their attenuation improves when soil is amended with woodchips. It should be noted that VF results show a greater variability in the attenuation of CECs due to variables that at laboratory-scale were constant, such as initial concentration, irrigation loads or temperature.

la presión demográfica acentúan la escasez y disminuyen la calidad de los recursos hídricos. La UE ha subrayado el potencial de las Soluciones Basadas en la Naturaleza (SBN) como una forma de luchar contra esas dificultades, obteniendo al mismo tiempo otros beneficios cruciales para el desarrollo sostenible (WWAP, 2018). Actualmente, muchos de los tratamientos no convencionales de aguas siguen el principio de las SBN, que consiste en fomentar los procesos naturales con el fin de lograr una atenuación de la contaminación presente (EC, 2018).

En los últimos tiempos, gracias al avance de las técnicas de análisis, se ha detectado la presencia en el medioambiente de fármacos, hormonas, productos de cuidado personal, etc., a muy bajas concentraciones, del orden de ng/L. Estas sustancias, de uso generalizado, pero todavía exentas de regulación, se definen como contaminantes de preocupación emergente (CPEs) y persisten en los tratamientos convencionales de aguas residuales debido, en gran medida, a que los costes de implantación de tratamientos avanzados para su eliminación son muy elevados para grandes núcleos e inasumibles en pequeñas poblaciones.

Los Filtros Verdes (FVs) son sistemas de tratamiento no convencionales adaptados a pequeñas poblaciones y que pueden incluirse en la categoría de las SBN. En ellos, el agua residual pretratada se depura al infiltrarse a través de la zona no saturada de una plantación forestal, debido al efecto conjunto del suelo, las plantas y los microorganismos. Este sistema tiene muchas ventajas: produce biomasa, recarga el acuífero subyacente, mejora el paisaje, genera nichos ecológicos, contribuye a la mitigación del cambio climático gracias a la vegetación y al suelo, que consume dióxido de carbono y, además, tiene bajos costes de instalación y mantenimiento. Sin embargo, la aplicación al suelo del agua residual puede introducir contaminantes, entre ellos los CPEs, en el medioambiente (Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Aunque numerosos estudios descritos en la bibliografía versan ya sobre la eficiencia en la atenuación de CPEs en tratamientos convencionales de depuración de aguas residuales

1.- Introducción

En los próximos años, se espera que el cambio climático y

(Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Karnjanapiboonwong et al., 2011; Lin y Gan, 2011; Wang y Wang, 2016), aún se sabe poco sobre la atenuación de CPEs en FVs (McEachran et al., 2017; Martínez-Hernández et al., 2018) y otros sistemas no convencionales (Oral et al., 2020). Además, existe un gran número de factores que afectan al destino de los contaminantes orgánicos durante su paso por el suelo (Maeng et al., 2011). En primer lugar, los mecanismos biofísicos determinan la cantidad de agua que no se queda retenida en la zona de las raíces y, por tanto, percola. El clima imperante, la naturaleza de la cubierta vegetal y las propiedades del suelo, determinan la cantidad de volumen infiltrado. En segundo lugar, los procesos bioquímicos de intercambio, transformación y degradación controlan la concentración de los contaminantes en el agua infiltrada (Clothier y Green, 2005).

Se ha comprobado que el uso de madera (en astillas o virutas) como enmienda para el suelo incrementa la actividad microbiana, al aportar una fuente extra de carbono orgánico, y mejora, por tanto, la atenuación de contaminantes como el nitrato (Meffe et al., 2016). También se ha demostrado su eficiencia utilizando las astillas en reactores sin suelo (Schipper et al., 2010). Sin embargo, el impacto de este tipo de enmiendas sobre la biodegradación de CPEs que, junto con el nitrógeno, aparecen en las aguas residuales, se desconoce. De este modo, en el marco del proyecto FILVER+ se abordó el estudio de la atenuación de CPEs cuando las astillas de madera se utilizan como enmienda en el suelo de un FV, tanto a escala de laboratorio como piloto.

Los objetivos de este trabajo son: i) evaluar la capacidad de tratamiento de CPEs en un FV piloto antes (periodo 1, P1) y después de la incorporación de astillas de madera como enmienda (periodo 2, P2); ii) comparar los resultados observados a escala piloto con los obtenidos en un ensayo a escala laboratorio con columnas de infiltración. En este trabajo se van a mostrar los resultados de una selección de los CPEs estudiados.

2.- Metodología

El FV, instalado en IMDEA Agua (Alcalá de Henares, Madrid), consiste en una plantación de alta densidad (10.000 chopos por hectárea) que recibe las aguas residuales del propio edificio, pretratadas mediante un tanque *Imhoff*. Una vez por semana se aplica agua por gravedad a cada uno de los 5 surcos (calles) en los que está dividido el FV. El volumen de agua se estima en base a un balance hídrico teniendo en cuenta los requerimientos de la planta y su variación a lo largo del año (de Bustamante et al., 2009). El análisis granulométrico del suelo del FV muestra que está compuesto por 42,5% de arena, 26% de limo y 32,5% de arcilla, por lo que se clasifica como suelo franco arcilloso (Soil Survey Staff, 1999). Durante los dos periodos de muestreo (P1: 01/01/2018-hasta 31/03/2019; P2: 01/04/2018- hasta 10/07/2020) se realizó un control y seguimiento de la calidad del agua residual utilizada para

el riego (INF) y del agua infiltrada, recogida mediante cápsulas de succión instaladas (a una profundidad de 15 y 45 cm, C15 y C45 respectivamente) en el surco central para evitar el efecto borde. El suelo del FV se muestreó 4 veces: antes (condiciones iniciales), durante y después del P1 y después del P2. La enmienda del FV en el P2 se aplicó mezclando los 15 primeros cm de suelo con un 3% en peso de astillas procedentes de la poda de los chopos del propio FV.

Los ensayos a escala de laboratorio se llevaron a cabo en columnas de infiltración (30 cm de longitud y 8,5 cm diámetro interno) simulando las condiciones de riego del FV piloto. La columna de control se rellenó con 15 cm de suelo procedente del propio FV y se compactó hasta alcanzar prácticamente la densidad aparente medida en el FV piloto (1,53 g/cm³). La columna de astillas se rellenó con suelo mezclado con astillas, también en una proporción del 3% en peso (1,34 g/cm³), alcanzando una altura de 18 cm por la introducción de las astillas y una menor densidad aparente (1,34 vs 1,53 g/cm³). Los cuatro CPEs seleccionados para este trabajo fueron un analgésico (acetaminofén, ACE) y tres antiinflamatorios no esteroideos, *NSAIDs* (ibuprofeno, IBU; ketoprofeno, KET y naproxeno, NAP).

Para determinar la capacidad de atenuación de CPEs, ambas columnas se regaron semanalmente durante 23 semanas con 500 mL de agua residual sintética (ARS) (en dos tandas iguales de carga hidráulica 44 L/m²). El ARS simulaba las concentraciones promedio de iones del agua residual real utilizada para el riego del FV y, además, fue enriquecida con una mezcla de 10⁶ ng/L de los CPEs anteriormente seleccionados. Al concluir las 23 semanas, se realizaron 8 semanas más de riego (24 a 31) con el mismo ARS, pero sin CPEs, con el fin de evaluar la desorción de los mismos. Para simular el movimiento del agua en la ZNS, se conectó la salida de las columnas a una cámara de vacío que ejercía una succión constante en las dos columnas de ensayo. Más información sobre la configuración experimental de las columnas y la instrumentación instalada se puede encontrar en Martínez-Hernández et al. (2020). Se analizaron las concentraciones de CPEs en las muestras de ARS y del agua de salida de las columnas de 8 de las 23 primeras semanas y de 5 de las 8 semanas de desorción. Al inicio (i) y al final (f) del experimento también se analizó la concentración de CPEs en el suelo y en la mezcla suelo+astillas contenidos en las columnas.

Todas las muestras procedentes del ensayo en laboratorio y del FV, tanto de agua, recogidas en botellas de vidrio ámbar, como de suelo, se conservaron a -20°C hasta el momento de su análisis. La cuantificación de CPEs en las muestras se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS/MS, HPLC 1200 Agilent) con analizador de triple cuadrupolo (Agilent 6495), realizando un tratamiento previo en función de la naturaleza de la muestra. Para llevar a cabo el

análisis de las muestras de aguas (piloto y columnas) se realizó un tratamiento mediante filtración y extracción en fase sólida (SPE) a pH 9 (cartuchos Oasis HLB de 200 mL y 6 cm³, Waters, Mildford, USA) empleando 50 mL de muestra. Para las muestras de suelo, se analizó 1 g por triplicado de cada muestra, y se realizaron varias extracciones sólido-líquido con disolventes a pH 3, seguidas de una SPE (cartuchos Oasis HLB de 1g y 20 cm³). Los límites de cuantificación instrumentales se establecieron en 50 ng/L para ACE y KET y en 100 ng/L para IBU y NAP, y los límites metodológicos (MQLs) se calcularon teniendo en cuenta su recuperación en el tratamiento de la muestra y la preconcentración realizada, alcanzándose valores en torno a 50 ng/L, para las muestras de agua, y a 0,6 ng/g, para las de suelo.

Para la interpretación de los datos de agua y suelo a escala laboratorio se realizó un balance de masas con el fin evaluar el destino de los CPEs en el sistema. Dado que no se analizó la concentración de los CPEs para todas las semanas del ensayo, pero sí se midieron todos los volúmenes (V) recogidos, se realizó una estimación de las semanas no analizadas. Se asumió que, alcanzado un equilibrio, cada evento de riego puede tratarse como una réplica ya que no se identificó ninguna tendencia temporal ni relación significativa con el flujo en las columnas. Para las 23 semanas de riego con CPEs, se evaluó el porcentaje de atenuación de la masa (m) en los eventos analizados, y se tomó un valor medio del evento anterior y posterior para estimar la concentración en los eventos no analizados mediante la ecuación (1).

$$c = \frac{m}{V} = \frac{m_0 \cdot \left(1 - \frac{\%atenuación_{media}}{100}\right)}{V} \quad (1)$$

La masa inicial (m₀) para las semanas no analizadas se calculó como la media de m₀ en los eventos analizados. Sin embargo, para las 8 semanas finales, sí se encontró una tendencia temporal decreciente de la masa desorbida con el tiempo, por lo que las cantidades de CPEs en las semanas de los experimentos de desorción no analizados, se calcularon por interpolación lineal entre eventos sucesivos. Se empleó la ecuación (2) para estimar el porcentaje de masa eliminada (%m_{Elim}) que se considera como el total de la masa degradada y la adsorbida irreversiblemente al suelo (o suelo+astillas).

$$\%m_{Elim} = \frac{\sum_1^{23} m_0 - \sum_1^{23} m - \sum_{24}^{31} m - (m_{suelo,f} - m_{suelo,i})}{\sum_1^{23} m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Los resultados de CPEs en muestras de agua y suelo obtenidos a escala piloto en el FV se emplearon para interpretar el destino de los CPEs en un sistema sujeto a una mayor variabilidad ambiental. Así, se estimó el volumen de agua infiltrada a través de un balance hídrico en el suelo en cada evento de muestreo. Con ello se calculó la masa de CPE en el agua de infiltración

recogida a 15 (m_{C15}) y a 45 cm (m_{C45}) por cada m² de FV regado. Los valores de masa calculados para el influente (m_{INF}) y el agua infiltrada a 15 y 45 cm se emplearon para calcular la atenuación de cada compuesto en cada evento de muestreo mediante la ecuación (3), donde m_{CAP} se sustituye por m_{C15} y m_{C45} para calcular el % atenuación a 15 y 45 cm, respectivamente. Aunque el flujo tridimensional en el suelo es evidente, se ha considerado razonable establecer una aproximación de las cargas para estimar la atenuación de CPEs a través de la ZNS debido a la elevada variabilidad de concentraciones de estos compuestos entre los diferentes eventos.

$$\%atenuación = \frac{m_{INF} - m_{CAP}}{m_{INF}} \cdot 100 \quad (3)$$

Además, para poder calcular porcentajes de atenuación cuando los CPEs eran detectados, pero no podían ser cuantificados, los valores de concentración por debajo del límite de cuantificación (MQL) se han sustituido por MQL/2, y los no detectados, se han sustituido por 0. Por último, para una interpretación adecuada de los datos, aquellos eventos en los que el la aplicación de la ecuación 3 daba %atenuación<0, se remplazaron por 0, expresando que no ocurrió atenuación en dicho evento.

3.- Resultados y discusión

A escala piloto, el experimento está sujeto a condiciones más variables que a escala de laboratorio, por lo que el comportamiento de los CPEs seleccionados no es totalmente semejante al encontrado en los ensayos a escala de laboratorio. Las diferencias climáticas a lo largo del año, la variabilidad del volumen de riego, que depende del agua residual disponible, y de las concentraciones reales de los CPEs, así como la componente tridimensional del flujo en el suelo, son algunas de las razones que dificultan su comparabilidad. Sin embargo, el comportamiento en el ensayo controlado de laboratorio puede servir como apoyo para comprender lo ocurrido en el FV piloto. A continuación, se analizan los resultados en cada uno de los experimentos.

3.1.- Ensayo en columnas

El balance de masa se realizó para cada CPE en cada columna y los resultados se muestran resumidos en la Figura 1. Para los 4 CPEs más de la mitad de la masa es biodegradada o retenida irreversiblemente por el suelo o el suelo+astillas. Los porcentajes de CPEs extraídos del suelo y recuperados mediante la desorción son prácticamente despreciables si se compara con la cantidad eliminada o retenida irreversiblemente en ambas

columnas. De hecho, el valor máximo que supone la suma de la masa extraída del suelo y la recuperada en los eventos de desorción, entre los CPEs estudiados, es del 0,08% de la masa total en el caso del KET en la columna con astillas. Este hecho sugiere que, si existe sorción, ésta es irreversible, pudiendo entonces considerarse una eliminación del CPE de manera equivalente a si se hubiese biodegradado. Las diferencias entre suelo y suelo+astillas de las cantidades extraídas del suelo y desorbidas son diferentes para cada compuesto. Sin embargo, considerando la magnitud de estos valores, no se pueden establecer unas conclusiones claras.

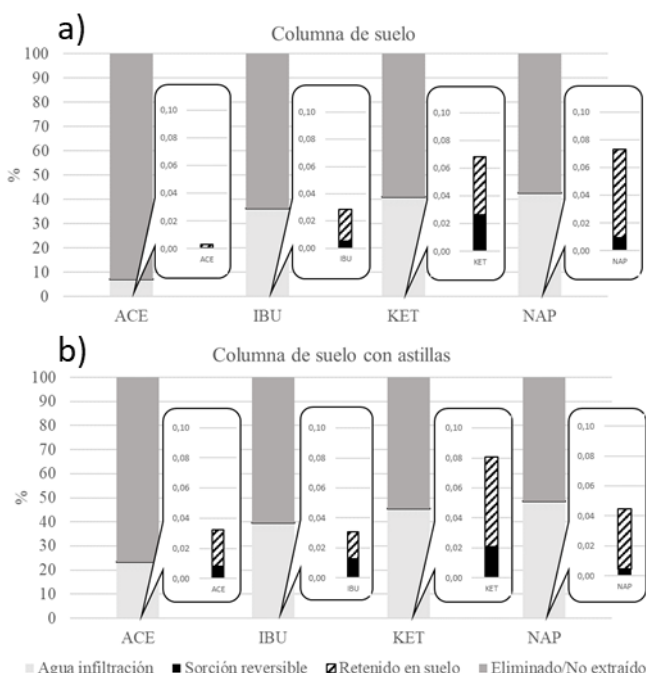


Fig. 1. Balance total de masa (%) en el ensayo en la columna de a) suelo y b) suelo con astillas.

En contra de lo esperado, la adición de astillas no mejora el tratamiento de los CPEs. La reducción de la atenuación es más acusada para el ACE (16%) que para el resto de CPEs (5% de media). Hay que destacar que la incorporación de las astillas implica un aumento en la porosidad total de la columna de suelo+astillas, como se observa en la menor densidad aparente alcanzada en su montaje. Este hecho desemboca en una mayor velocidad media de flujo en la columna con astillas (0,25 mm/min) si se compara con la de suelo (0,10 mm/min). Un mayor flujo implica menores tiempos de retención, limitándose los fenómenos de sorción y biodegradación, que requieren de un cierto tiempo de contacto (Banzhaf, 2016). En otro ensayo realizado en columnas (Salvi, 2020) se observó que la adición de virutas de madera de chopo aumentó la atenuación de KET en un 62%. Sin embargo, el flujo en la columna fue de media muy inferior (0,003 mm/min) al obtenido en el presente trabajo y la forma de incorporar las virutas fue mediante una capa superficial sin

mezclarla con el suelo y sin alterar la porosidad del mismo. Esto indica que la forma en la que se coloca la enmienda también tiene un impacto en el destino de los CPEs.

El ACE es eliminado en mayor proporción que los otros CPEs, tanto al pasar por la columna de suelo (93%) como por la de suelo+astillas (77%). El ACE es aproximadamente 100 veces más soluble en agua que los otros CPEs estudiados, lo que indica que podría estar más (bio)disponible. Otros autores también identificaron la biodegradación del ACE como el proceso principal en su atenuación e igualmente observaron que era superior a la del NAP, en experimentos a escala de laboratorio (Martínez-Hernández et al., 2016; Hebig et al., 2017).

Los otros tres CPEs, pertenecientes al mismo grupo terapéutico, se eliminan en menor proporción que el ACE en las dos columnas de ensayo (IBU>KET>NAP). Estos compuestos se encuentran cargados negativamente (pH de trabajo=7-7,5), lo que implica que tienen tendencia a sufrir mayores fenómenos de repulsión con las superficies cargadas negativamente que predominan en el suelo y las astillas, sugiriendo una limitada sorción. A pesar de ello, Bertelkamp et al. (2014) determinaron una relación directa entre la biodegradación y la hidrofobicidad de los CPEs cargados. Estos autores explicaron que la mayor hidrofobicidad implica que los CPEs tengan mayor afinidad por retenerse en la superficie celular de los microorganismos y, por tanto, una mayor oportunidad de biodegradarse. Así, Bertelkamp et al. (2014) argumentan la mayor biodegradabilidad de IBU y KET, entre los compuestos incluidos en su estudio. La estructura química de los CPEs también puede ser un factor influyente en su biodegradabilidad (Bertelkamp et al., 2014; Guzik et al., 2019). Normalmente, NSAIDs con un único ciclo aromático (IBU) sufren una degradación más completa que los policíclicos (KET, NAP). Otros autores describen en la bibliografía porcentajes de eliminación en el suelo entre 20-50% para los antiinflamatorios estudiados y demostraron que esa eliminación se daba principalmente por fenómenos de biodegradación (Shu et al., 2021).

3.2.- Filtro Verde piloto

En las muestras del agua residual (INF), las concentraciones presentan una elevada variabilidad (Figura 2). El orden de aparición según su concentración promedio es ACE>IBU>NAP>KET. Una observación mencionable sobre las concentraciones en INF es cómo en, la última muestra del P2, que se tomó tras el inicio de la pandemia de la COVID-19, se detectó un descenso importante de todos los compuestos estudiados por la falta de personal en el instituto y por el aumento del tiempo de residencia del agua residual en el tanque *Imhoff*.

Especialmente durante el P1, los CPEs presentan unas tasas de atenuación muy variables que mejoran paulatinamente en el P2 (Figura 3). Para los cuatro CPEs, la máxima atenuación observada (C15: 79-

100%; C45: 82-95%) ocurre en el P2, en eventos de características muy dispares en cuanto a riego, infiltración y evapotranspiración potencial (ETP). Este hecho constituye un primer indicio para suponer que el aporte de las astillas es el motivo principal por el que ha mejorado la atenuación en el P2. Las astillas originan dos efectos positivos sobre los CPEs. Por un lado, aportan materia orgánica, lo que favorece la actividad microbiana y, por otro lado, aportan sitios de sorción extra para su establecimiento (Meffe et al., 2016), fomentando la biodegradación. En el P2 no se observa un aumento significativo de la atenuación a 45 cm de profundidad con respecto a la observada a 15 cm. En los primeros cm de suelo residen el mayor número de poblaciones microbianas (Johns, 2015) cuya actividad se ve fomentada por la incorporación de astillas en el P2, lo que explicaría este comportamiento.

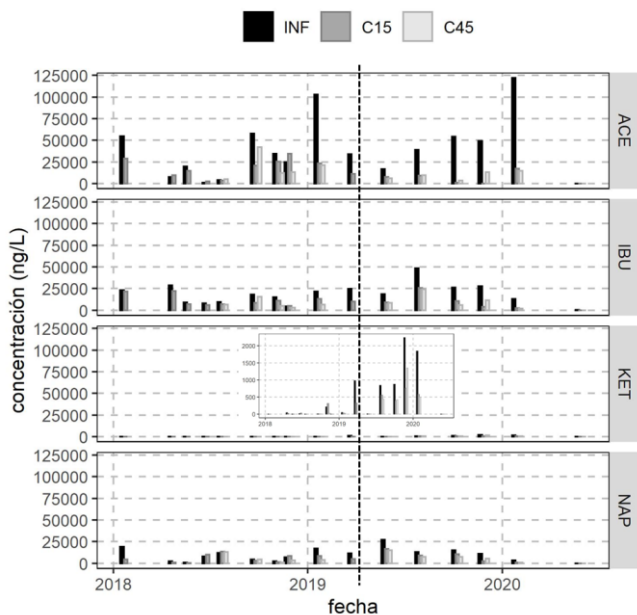


Fig. 2. Concentración (ng/L) de CPEs en el agua residual (INF) y el agua infiltrada a 15 cm (C15) y 45 cm (C45). Nota: La línea discontinua marca la separación entre el P1 (FV sin enmendar) y el P2 (FV enmendado). Se amplía la escala de representación de KET para una mejor visualización.

La colocación de las astillas, al igual que ocurría en el ensayo a escala de laboratorio, aumenta la porosidad total, lo que se ve reflejado en el aumento de los valores de la humedad máxima en el P2 (datos mostrados en el artículo complementario de Barbero et al., 2021a (enviado)). En el ensayo de laboratorio, el aumento de la porosidad se tradujo en mayores flujos ya que, a diferencia de los ensayos en el FV piloto, no existe una capa de suelo bajo los 15 cm de columna que limite la velocidad de infiltración. Este podría ser uno de los motivos por los que no se observó una mejora en la atenuación en el suelo con astillas en laboratorio, y sí en el FV, cuyo tiempo de contacto en los primeros 15 cm, donde se colocaron las astillas, estuvo condicionado por la velocidad de infiltración en la capa subyacente. Otra

consecuencia del aumento de la porosidad al incorporar las astillas en el P2 es que durante el riego (ciclo de humectación) se alcanzaron mayores humedades, y durante el tiempo entre riegos sucesivos (periodo de desecación), mayor sequedad que en el P1. Una mayor aireación entre riegos, responsable del aumento de los procesos de nitrificación en el P2 (datos mostrados en el artículo de Barbero et al., 2021b (enviado)) podría explicar también las mejoras en la atenuación de los CPEs. En general, el aporte de oxígeno fomenta la actividad microbiana y la variabilidad en las condiciones redox favorece la eliminación de compuestos orgánicos en el suelo (Maeng et al., 2011). Estos ciclos permiten la recuperación del oxígeno consumido por los microorganismos en el suelo en la degradación de materia orgánica (Cho y Wang, 1990; Martínez-Hernández et al., 2020).

La evolución temporal de la atenuación (Figura 3) muestra también que los CPEs estudiados se eliminan peor en el año 2018 que en adelante. Esto podría deberse a que la carga hidráulica media fue mayor en 2018 (129 L/m²) que en 2019 y hasta el inicio de la pandemia de la COVID-19 (82 L/m²). El control de la carga hidráulica a partir de esa fecha tuvo un impacto sobre los tiempos de residencia, y, por ende, sobre la atenuación de los contaminantes. Tampoco puede descartarse que este efecto se deba a una adaptación de la microbiología, a una mejora en ciertas propiedades del suelo y a un mayor desarrollo de la rizosfera, lo que favorece los procesos de biodegradación. En todo caso, lo que sí queda claro es que la atenuación comienza a mejorar al inicio de 2019 y se intensifica con la adición de las astillas en el P2. Otros autores (Cycon et al., 2016) también identificaron un efecto estimulador de los *NSAIDs* sobre la actividad microbiana en ensayos batch con suelo. Observaron que el número de bacterias y hongos heterótrofos aumentó significativamente durante el experimento, lo que probablemente fue consecuencia de la evolución de microorganismos específicos capaces de degradar los *NSAIDs* y de utilizarlos como fuente adicional de carbono y energía.

Si se diferencia entre compuestos (Figura 3), la mejora en P2 es similar para ACE, IBU y KET (de media aumenta un 35% la atenuación), mientras que es bastante menor para el NAP (sólo un 11%). Esto podría indicar que el NAP no es tan sensible a la biodegradación en condiciones óxicas (que predominan más en el P2). Sin embargo, otros autores compararon la degradación bajo condiciones óxicas y anóxicas de NAP y observaron que era mucho más favorable en presencia de oxígeno (Lin y Gan, 2011). La menor atenuación del NAP también fue demostrada en otros trabajos al compararse con otros CPEs como IBU y/o ACE (Xu et al., 2009; Teijón et al., 2014; Martínez-Hernández et al., 2016). Frente a los otros *NSAIDs*, la menor capacidad de atenuación del NAP podría deberse también al mayor número de ciclos aromáticos en su estructura y su menor hidrofobicidad, motivos explicados para este mismo fenómeno observado a

escala de laboratorio. En cuanto a la mejora experimentada en la atenuación de IBU, sí podría deberse a que su degradación es mucho mayor bajo condiciones óxicas (Zwiener et al., 2002; Lin y Gan, 2011).

En el caso del KET, la mejor atenuación en el P2 puede deberse a que las concentraciones de KET en el INF del P1 son mucho menores a las del P2 y los microorganismos utilicen otras fuentes de carbono más disponibles (Maeng et al., 2011). El grado de atenuación del KET por sorción y biodegradación en sedimentos o suelos es en general limitado (Xu et al., 2009). De hecho, Shu et al. (2021) indican que el KET es más persistente que IBU y NAP. Sin embargo, otros autores (Loonen et al., 1999; Bertelkamp et al., 2014) atribuyen al KET un potencial significativo para la biodegradación en condiciones óxicas debido, fundamentalmente, al grupo carbonilo de su estructura, por lo que el fomento de la actividad microbiana por la adición de astillas como enmienda podría haber favorecido también su atenuación.

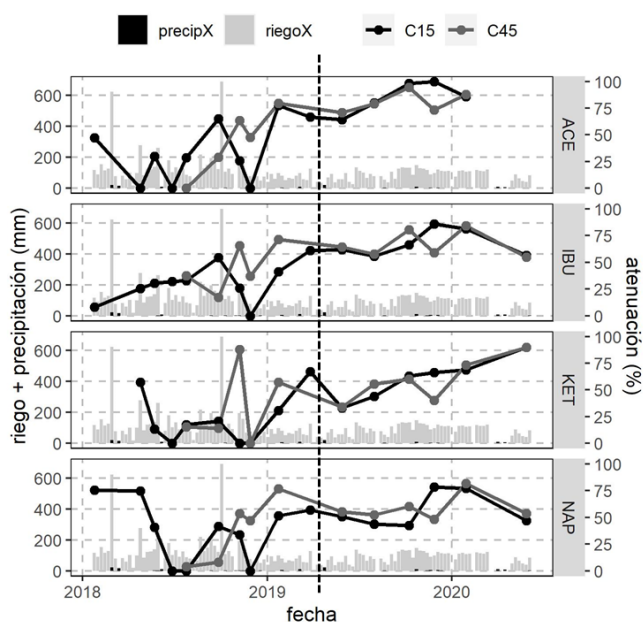


Fig. 3. Atenuación (%) alcanzada a 15 y 45 cm (eje y secundario) junto al riego y la precipitación (eje y primario). Nota: La línea discontinua marca la separación entre el P1 (FV sin enmendar) y el P2 (enmendado).

La variación de las tasas de degradación de los CPEs en diferentes tipos de suelos puede estar condicionada por la materia orgánica existente en el medio (Xu et al., 2009). El incremento, con el tiempo, de la materia orgánica en el suelo, por el riego con aguas residuales, podría haber sido responsable de la mejora en la biodegradación y la retención de los CPEs en el FV como como han observado también otros autores en suelos forestales (Dalkmann et al., 2014; McEachran et al., 2016). Hebig et al. (2017) encontraron que los compuestos neutros como el ACE se biodegradan notablemente en presencia de materia orgánica, lo que podría explicar la mayor atenuación observada en el P2. Los resultados de este trabajo también están en línea con

lo observado por Wade (2015) y Tseng et al. (2020), que investigaron la atenuación de ACE en lechos de astillas, y concluyeron que tanto la sorción abiótica como la degradación biótica contribuyen a su atenuación, siendo la biodegradación el fenómeno más importante.

En los análisis del suelo del FV no se observaron cantidades cuantificables de KET y NAP en ninguna muestra, el IBU sólo se cuantificó tras el P1 (5 ng/g, el 01/04/2019) y el P2 (0,4 ng/g, el 01/07/2020) y la cantidad de ACE retenido en el suelo fue aumentando con el tiempo hasta el fin del P1 (2 ng/g, el 01/04/2019) y descendió al final del P2 (1 ng/g, el 01/07/2020). La estimulación de la degradación microbiana podría ser el motivo de que se encuentre menos cantidad retenida de ACE e IBU en el suelo del FV en el P2 que en el P1 y los mayores tiempos de retención en el FV explicarían que aparezcan en menor concentración de lo observado en las columnas. Por otra parte, la retención del ACE podría explicarse por su neutralidad, que le confiere mayor afinidad por la materia orgánica (Schaffer and Licha, 2015). La baja afinidad de NAP encontrada en nuestro ensayo coincide con la descrita en otros estudios (Teijón et al., 2014; Martínez-Hernández et al., 2014), pero para suelos más arenosos que los empleados en este trabajo. Sin embargo, en suelos más arcillosos, aparentemente más similares a los aquí estudiados, la literatura describe en general más afinidad de NAP y KET que de IBU (Guzik et al., 2019; Lin y Gan, 2011).

Con todo, no se puede tampoco descartar que las diferencias observadas entre el suelo del FV y de las columnas sean fruto del simple hecho de que en el laboratorio la concentración de entrada de todos los CPEs era la misma en todos los eventos, mientras que en el agua de riego del FV el aporte medio de IBU y NAP fue significativamente mayor (20.000 y 40.000 ng/L, respectivamente) que el de KET y NAP (400 y 9.500 ng/L), lo que constituye una posibilidad mayor de encontrarse en todos los compartimentos que constituyen el FV, en general, y en el suelo, en particular.

4.- Conclusiones

La biodegradación parece el fenómeno predominante en la atenuación de todos los CPEs estudiados, tanto en el laboratorio como en el FV piloto. El FV piloto es, en general, capaz de atenuar los CPEs aunque se apliquen altas cargas. Sin embargo, si las cargas son muy bajas, no parecen suficientes para que los microorganismos utilicen los CPEs como sustrato.

Bajo condiciones de laboratorio, las astillas no constituyen una mejora sustancial debido a los elevados flujos alcanzados por el aumento de porosidad al incorporar la enmienda. Sin embargo, en el FV piloto la capa subyacente limita el aumento de velocidad derivada del aumento de porosidad que, en este caso, ha

tenido efectos positivos sobre la atenuación, principalmente por la mayor aireación y por el aporte extra de carbono orgánico que provoca un aumento de la actividad microbiana.

En ambos experimentos (columnas de laboratorio y FV piloto) los NSAIDs estudiados son más persistentes que el analgésico ACE, cuyo destino está más influenciado por los fenómenos de biodegradación debido a su mayor (bio)disponibilidad.

La frecuencia de muestreo en campo es un factor limitante a la hora de evaluar el transporte de los contaminantes en el FV, ya que es posible la omisión de eventos inter-muestreo que distorban la interpretación de las concentraciones obtenidas para los CPEs. A pesar de ello, es posible concluir que la aplicación de la enmienda al FV piloto instalado en IMDEA Agua consigue reducir considerablemente la lixiviación de los CPEs estudiados a la máxima profundidad de muestreo (45 cm).

Agradecimientos. Este proyecto ha sido financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER)/Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades – Agencia Estatal de Investigación (referencia del proyecto: CTM2016-79211-C2-1-R e IMDEA Agua. Los autores también desean agradecer las ayudas recibidas para el contrato predoctoral de Blanca Huidobro López para la formación de doctores, incluidas dentro del Programa Estatal de Promoción de Talento y su Empleabilidad en I+D+i (España).

5.- Bibliografía

- Banzhaf, S. y Hebig, K.H., 2016. Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants – a review. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, 20(9), 3719–3737
- Barbero, L., Martínez-Hernández, V., Huidobro-López, B., Meffe, R., Pradana, R., Hernández-Martín, J.A., de Santiago-Martín, A. y de Bustamante, I., 2021a. Impacto del uso de astillas de madera como enmienda al suelo en un filtro verde piloto: Dinámica de infiltración. Estudios en la Zona No Saturada, (enviado).
- Barbero, L., Martínez-Hernández, V., Huidobro-López, B., Meffe, R., Pradana, R., Hernández-Martín, J.A., de Santiago-Martín, A. y de Bustamante, I., 2021b. Impacto del uso de astillas de madera como enmienda al suelo en un filtro verde piloto: Atenuación de nutrientes. Estudios en la Zona No Saturada, (enviado).
- Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E. R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A. J., van der Hoek, J. P., y Verliefe, A. R. D., 2014. Sorption and biodegradation of organic micropollutants during riverbank filtration: A laboratory column study. *Water Res.* 52, 231–241
- Cameron, S.C. y Schipper, L.A., 2010. Nitrate removal and hydraulic performance of carbon substrates for potential use in denitrification beds. *Ecol. Eng.* 36, 1588–1595
- Cho, M.H. y Wang, S.S., 1990. Practical method for estimating oxygen kinetic and metabolic parameters. *Biotechnol. Prog.* 6(2), 164–167
- Clothier, B.E. y Green, S., 2005. Leaching Processes en Hillel, D., Rosenzweig, C., Powlson, D., Scow, K., Singer, M. y Sparks, D (Eds.), *Encyclopedia of soils in the environment* (vol 2). Elsevier, Palmerston North, New Zeland
- Cycon, M., Borymski, S., Zolnierczyk, B. y Piotrowska-Seget, Z., 2016. Variable Effects of Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs (NSAIDs) on Selected Biochemical Processes Mediated by Soil Microorganisms. *Front Microbiol.* 7, 1969
- Dalkmann, P., Siebe, C., Amelung, W., Schloter, M. y Siemens, J., 2014. Does long-term irrigation with untreated wastewater accelerate the dissipation of pharmaceuticals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 48, 4963–4970
- De Bustamante, I., Lillo, F.J., Sanz, J.M., de Miguel, Á., García, E., Carreño, F., Gómez, D., Martín, T., Martínez, F. y Corvea, J.L., 2009. A comparison of different methodologies for designing land application systems: Case study at the Redueña WWTP. *Desalin. Water Treat.* 4, 98–102
- EC, Nature-Based Solutions (https://ec.europa.eu/info/research-and-innovation/research-area/environment/nature-based-solutions_en) [consulta: 7 junio 2021]
- Guzik U. y Wojcieszynska D., 2019. Biodegradation of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs and Their Influence on Soil Microorganisms en Kumar A. y Sharma S. (Eds.), *Microbes and Enzymes in Soil Health and Bioremediation. Microorganisms for Sustainability* (vol 16). Springer, Singapore
- Hebig, K.H., Groza, L.G., Sabourin, M.J., Scheytt, T.J. y Ptacek, C.J., 2017. Transport behavior of the pharmaceutical compounds, carbamazepine, sulfamethoxazole, gemfibrozil, ibuprofen, and naproxen, and the lifestyle drug caffeine, in saturated laboratory columns. *Sci. Total Environ.* 590-591, 708-719
- Johns, C., 2015. *Under Our Feet: Soil Microorganisms as Primary Drivers of Essential Ecological Processes.* Dalkeith WA, Australia: Future Directions International Pty Ltd.
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F. y Hofmann, T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Res.* 124, 673-692
- Karnjanapiboonwong, A., Suski, J., Shah, A., Cai, Q., Morse, A. y Anderson, T., 2011. Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water Air Soil Pollut.* 216, 257–273
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. y Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363-380
- Lin, K. y Gan, J., 2011. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 83, 240-246
- Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Kercher, W., Niemela, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., Rorije, E. y Struijs, J., 1999. Prediction of biodegradability from chemical structure: Modeling of ready biodegradation test data. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(8), 1763-1768
- Maeng, S.K., Sharma, S.K., Lekkerkerker-Teunissen, K. y Amy, G.L., 2011. Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. *Water Res.* 45(10), 3015-3033
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E. y de Bustamante, I., 2014. Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Sci. Total Environ.* 472, 273-281
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S. y de Bustamante, I., 2016. The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study. *Sci. Total Environ.* 559, 232-241
- Martínez-Hernández, V., Leal, M., Meffe, R., de Miguel, A., Alonso-Alonso, C., de Bustamante, I., Lillo, J., Martín, I. y Salas, J.J., 2018. Removal of emerging contaminants in a poplar vegetation filter. *J. Hazard. Mater.* 342, 482-491
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Hernández-Martín, J., Alonso González, A., de Santiago-Martín, A. y de Bustamante, I., 2020. Sustainable soil amendments to improve nature-based solutions for wastewater treatment and resource recovery. *J. Environ. Manage.* 261, 110255
- McEachran, A.D., Shea, D. y Nichols, E.G., 2017. Pharmaceuticals in a temperate forest-water reuse system. *Sci. Total Environ.* 581–582, 705–714
- Meffe, R., de Miguel, A., Martínez-Hernández, V., Lillo, J. y de Bustamante, I., 2016. Soil amendment using poplar woodchips to enhance the treatment of wastewater-originated nutrients. *J. Environ. Manage.* 180, 517-525
- Oral, H.V., Carvalho, P., Gajewska, M., Ursino, N., Masi, F., Hullebusch, E.D. van, Kazak, J.K., Exposito, A., Cipolletta, G., Andersen, T.R., Finger, D.C., Simperler, L., Regelsberger, M., Rous, V., Radinja, M., Buttiglieri, G., Krzeminski, P., Rizzo, A.,

- Dehghanian, K., Nikolova, M. y Zimmermann, M., 2020. A review of nature-based solutions for urban water management in European circular cities: a critical assessment based on case studies and literature. *Blue-Green Syst.* 2, 112–136
- Salvi, R.G., 2020. *Transport of ketoprofen through the unsaturated zone: column experiment modelling*. [Trabajo final de máster, Universidad de Alcalá]. Biblioteca Digital Universidad de Alcalá (e-Buah)
- Schipper, L.A., Robertson, W.D., Gold, A.J., Jaynes, D.B. y Cameron, S.C., 2010. Denitrifying bioreactors—An approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecol. Eng.* 36(11), 1532-1543
- Shu, W., Price, G.W., Jamieson, R. y Lake, C., 2021. Biodegradation kinetics of individual and mixture non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural soil receiving alkaline treated biosolids. *Sci. Total Environ.* 755, 142520
- Soil Survey Staff. 1999. *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys* en Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436 (2ªEd.)
- Teijón, G., Candela, L., Simunek, J., Tamoh, K. y Valdes-Abellan, J., 2014. Fate and Transport of Naproxen in a Sandy Aquifer Material: Saturated Column Studies and Model Evaluation. *Soil Sediment Contam.* 23(7), 736-750
- Tseng, Y.J, Lai, W.W.P., Tung, H., y Lin, A.Y.C., 2020. Pharmaceutical and anticorrosive substance removal by woodchip column reactor: removal process and effects of operational parameters. *Environ. Sci.: Process. Impacts* 22, 187-196.
- Wade, J.P., 2015. *Biotic and Abiotic Remediation of Acetaminophen with Woodchip and Biochar-amended Woodchip Adsorbents*. [Tesis de máster, Univ. Virginia Tech.] (<http://hdl.handle.net/10919/64157>)
- Wang, J. y Wang, S., 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. Environ. Manage.* 182, 620-640
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) UN-Water, 2018. *The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water*. Paris, UNESCO.
- Xu, J., Laosheng, W. y Chang, A.C., 2009. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere* 77, 1299-1305
- Zwiener, C., y Glauner, T., 2002. Metabolites from the Biodegradation of Pharmaceutical Residues of Ibuprofen in Biofilm Reactors and Batch Experiments. *Anal.Bioanal. Chem.* 372, 569-575