

AFECCIÓN A LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS
COMO CONSECUENCIA DEL USO
DE AGUAS REGENERADAS PARA RIEGO EN
GRAN CANARIA

Tesis Doctoral

Departamento de Física

Programa de doctorado: Física Matemáticas, Geología y Clima

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Presentada por: Esmeralda Estévez Navarro

Dirigida por: M^a del Carmen Cabrera Santana

M^a del Pino Palacios Díaz

Noviembre del 2015

*La riqueza no se mide por el espacio que ocupan nuestros pies,
sino por el horizonte que descubren nuestros ojos*

José Martí

Agradecimientos

La ilusión y la perseverancia han sido combustible de este viaje tripulado por M^a del Carmen Cabrera y Pino Palacios y alentado por mis amig@s y familia. Además, no habría sido posible sin la ayuda de todas las familias científicas y profesionales que me han adoptado a lo largo del camino:

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (Beca FPI), Facultad de Ciencias del (Laboratorio de Geología), Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, AT Hidrotecnia, Familia GEOVOL (en especial a mis queridas geoVolas y a la familia Mata-Hernández), Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico de Cabildo Insular de Gran Canaria (en especial a Juan Ramón Fernández Vera, que ha codirigido un cuarto de esta tesis), Familia CONSOLIDER-TRAGUA (Grupo de Investigación de Química Analítica de la Universidad de Jaén, Instituto Madrileño de Estudios Avanzados del Agua, Grupo de Hidrología Subterránea de la Universidad Politécnica de Cataluña y Universidad de Barcelona: Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Laboratorio de Edafología de la Facultad de Farmacia e Instituto del Agua), Departamento de Edafología y Geología de la Universidad de La Laguna, Grupo de Geociencias del Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique) de la Universidad de Rennes, familia REDESAC, Lab Ferrer, Departamento de Medio Ambiente y Ciencias del Suelo de la Universidad de Lérida. Por último pero no menos importante, quiero hacer mención especial al Real Club de Golf de Las Palmas de Gran Canaria y a los propietarios de los pozos del barranco de Las Goteras, que han estado siempre dispuestos a colaborar y aportar información.

A tod@s l@s que han contribuido, tanto en lo personal como en lo profesional:

Gracias de corazón ;)



PRESENTACIÓN

La presentación de la Tesis titulada “Afección a las aguas subterráneas como consecuencia del uso de aguas regeneradas para riego en Gran Canaria” surge de los trabajos realizados dentro del proyecto de cooperación nacional CONSOLIDER - TRAGUA “Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales para una Gestión Sostenible” del Ministerio de Educación y Ciencia (CSD- 2006-00044) y el proyecto REDESAC “Recarga/Descarga de Acuíferos (CLG2009-12910.C03) del Ministerio de Ciencia e Innovación español, dentro de su Programa de Proyectos de Investigación Fundamental no orientada.

La Dra. María del Carmen Cabrera Santana (Universidad de Las Palmas de Gran Canaria - Departamento de Física) y la Dra. María del Pino Palacios Díaz (Universidad de Las Palmas de Gran Canaria - Departamento de Patología Animal, Producción Animal y Ciencia y Tecnología de los Alimentos) han dirigido esta Tesis.

Esta Tesis consta de una parte escrita en castellano y estructurada en una Introducción General, donde se exponen los antecedentes y estado del arte, los objetivos de cada capítulo y principales resultados obtenidos, así como una discusión general, futuras líneas de investigación y conclusiones generales. Esta parte consta de las 50 páginas en castellano requeridas por el Reglamento de Elaboración, Tribunal, Defensa y Evaluación de Tesis Doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (BOULPGC. Art.2 Cap.1, 5 de noviembre del 2008).

La investigación se ha recogido en cuatro artículos, tres de los cuales están ya publicados en revistas con índice de impacto y un tercero sometido a revisión.

RESUMEN

El riego con aguas regeneradas ha supuesto un importante avance en la gestión de recursos hídricos, especialmente en zonas de climas áridos o semiáridos, donde los recursos naturales son escasos y costosos. A pesar de que Canarias es una de las regiones pioneras en llevar a cabo esta práctica, no existen estudios que evalúen la afección al medio. Por ello, esta tesis pretende analizar los efectos del riego con aguas regeneradas en el acuífero. Particularmente, en la cuenca del barranco de Las Goteras, donde se sitúa el campo de golf de Bandama, que se lleva regando 40 años con aguas procedentes de la Estación Depuradora de Las Palmas de Gran Canaria.

Una de las consecuencias ambientales asociadas a las aguas residuales en general, es la introducción de contaminantes emergentes al medio natural. Se trata de compuestos en su mayoría orgánicos, entre los que se encuentran fármacos y drogas de abuso, productos de higiene personal, productos fitosanitarios de uso agrícola y doméstico y productos químicos industriales (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, plastificantes, Contaminantes Orgánicos Volátiles y Retardantes de Llama, entre otros).

En los últimos años, el desarrollo de equipos analíticos de elevada sensibilidad y selectividad ha permitido alertar de la presencia de multitud de contaminantes orgánicos en el medio ambiente, que causan efectos adversos en el mismo y en los organismos en general. Por lo tanto, el conocimiento acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales y la disponibilidad de métodos para su análisis, son factores claves para llevar a cabo su regulación y control. A esto se le añade la importancia de estudiar los procesos de atenuación y transformación tanto en el medio como en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs).

En la presente Tesis se han analizado 183 contaminantes emergentes tanto en agua regenerada como en la subterránea durante un año de muestreos y 57 contaminantes orgánicos y 10 metales pesados durante dos años. Se ha comprobado la ubicuidad y permanencia de varios contaminantes emergentes, detectados generalmente a concentraciones inferiores a 50 ng L^{-1} , pero superando ocasionalmente los umbrales establecidos en la normativa actual (2006/118/EC) para plaguicidas en agua subterránea (clorpirifós etil, terbutilazina, terbutrina, diurón, procimidona, atrazina y propazina). Además los más ubicuos fueron: cafeína, nicotina, clorpirifós etil, hexaclorobenceno, fluoreno, fenantreno y pireno. Los metales pesados más detectados fueron zinc, cobre y níquel, con concentraciones inferiores a 25 ng L^{-1} excepto para el Zn.

Conjuntamente, se han caracterizado las principales variables meteorológicas, el suelo y el manejo del riego del campo de golf y se ha hecho una evaluación de la calidad

del agua de riego. Con todo esto, se han descrito los efectos a medio plazo en el suelo y acuífero, considerando el manejo del riego y comparando los resultados experimentales con los criterios de calidad de aguas regeneradas bajo un punto de vista sostenible. En cuanto al acuífero, se han caracterizado el flujo y la calidad del agua subterránea durante la red de control establecida entre julio del 2009 y septiembre del 2011. Posteriormente, se ha relacionado la presencia de contaminantes orgánicos y metales pesados con las propiedades químicas del agua subterránea y el comportamiento hidrogeológico. Por otro lado, se ha estudiado un contaminante en particular considerando la importancia de la adsorción en la atenuación en el medio. Para ello se ha determinado, mediante ensayos batch en laboratorio, el comportamiento de adsorción del ibuprofeno en muestras de suelo del campo de golf y de suelos volcánicos de El Hierro y Fuerteventura, simulando las condiciones utilizadas en el riego de parcelas agrícolas.

Con todo esto, se ha demostrado la influencia de los cambios en la calidad y cantidad de agua de riego y el efecto estacional de la época de muestreo en la evolución de los parámetros del suelo y en la consecuente llegada de contaminantes al acuífero. Se han identificado un acuífero colgado bajo el campo de golf y sobre los materiales arcillosos deslizados del Roque Nublo y un acuífero multicapa con un flujo de cumbre a costa del que se extrae el agua fundamentalmente de la Fm. Fonolítica. A partir de la piezometría, se ha constatado la llegada de agua desde el campo de golf al acuífero general, cuyo nivel piezométrico se sitúa 250 m por debajo del campo de golf.

Tras conocer el funcionamiento del acuífero se ha concluido que no es posible relacionar de forma biunívoca su química con la del agua de riego. Esto es también aplicable a los contaminantes emergentes y metales pesados. Así, el acuífero va sumando la recarga natural procedente de las precipitaciones, que tiene lugar fundamentalmente en las zonas de cumbre y medianías (agua subterránea bicarbonatada sódica poco mineralizada), con los retornos de riego que tienen lugar en toda la zona. A ello hay que sumar los aportes desde las fosas sépticas y durante las roturas ocasionales de la red de alcantarillado. Por todos estos aportes el agua subterránea clorurada sódica con moderada salinidad alcanza hasta 200 mg/L de nitratos en la costa. Además, la ubicua presencia de compuestos poco móviles o conservativos (clorpirifós etil o cafeína), podría atribuirse a fenómenos de flujo preferencial a través de la zona no saturada, proceso importante en el comportamiento hidrogeológico de las principales formaciones geológicas explotadas.

Por último, los ensayos de adsorción del ibuprofeno en suelos han demostrado una alta sensibilidad al protocolo (relación suelo/agua y rango de concentraciones iniciales) y a las propiedades del suelo y un buen ajuste independientemente del método (lineal y o lineal) y modelo considerado (Langmuir y Freundlich). Con los resultados obtenidos en los distintos suelos volcánicos se demostró que la adsorción de ibuprofeno en zonas volcánicas responde no sólo a las propiedades del suelo comúnmente citadas en los estudios de adsorción, sino de las propiedades ándicas, concentración de adsorbente y carbono orgánico disuelto (DOC).

ÍNDICE

Agradecimientos	I
Presentación	III
Resumen	V
CAPÍTULO 1. Introducción General.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Marco legislativo.....	12
1.3 Zona de estudio.....	13
1.4 Objetivos.....	20
1.4.1 Capítulo 2.....	20
1.4.2 Capítulo 3.....	20
1.4.3 Capítulo 4.....	20
1.4.4 Capítulo 5.....	21
1.5 Principales resultados	21
1.5.1 Capítulo 2: Veinticinco años usando aguas depuradas en el riego de un campo de golf en Gran Canaria.....	21
1.5.2 Capítulo 3: Presencia de contaminantes emergentes y sustancias prioritarias (2008/105/EC) en aguas regeneradas para riego y en aguas subterráneas de un acuífero volcánico.....	22
1.5.3 Capítulo 4: Adsorción del ibuprofeno en cuatro suelos agrícolas de origen volcánico.....	24
1.5.4 Capítulo 5: Monitorización de contaminantes emergentes y metales pesados en un acuífero volcánico con diferentes orígenes y procesos hidrológicos.....	25
CAPÍTULO 2. Twenty-five years using reclaimed water to irrigate a golf course in Gran Canaria.....	27
2.1. Introduction.....	32
2.2. Materials and Methods.....	32
2.3. Results.....	35
2.4. Discussion.....	38

CAPÍTULO 3. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain).....	41
3.1. Introduction.....	46
3.2. Material and Methods.....	47
3.2.1. Location and description of the study area.....	47
3.2.2. Monitoring network.....	50
3.2.3. Methods of analysis.....	51
3.3. Results and discussion.....	53
3.4. Conclusions.....	62
CAPÍTULO 4. Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils.....	65
4.1. Introduction.....	69
4.2. Material and Methods.....	71
4.2.1. Chemicals.....	71
4.2.2. Soil Samples.....	71
4.2.3. Adsorption experiments.....	72
4.2.4. Analysis.....	74
4.3. Theory and Calculations.....	74
4.3.1. Batch experiments.....	74
4.3.2. Adsorption models.....	74
4.3.3. Data analysis.....	75
4.4. Results and discussion.....	76
4.5. Conclusions.....	82
CAPÍTULO 5. Monitoring emerging contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources and hydrological processes.....	85
5.1. Introduction.....	90
5.2. Material and Methods.....	91
5.2.1. Study site.....	91
5.2.2. Monitoring network.....	93
5.2.3. Analysis methods.....	93
5.3. Results and discussion.....	95
5.3.1. Hydrogeochemical characterization.....	95
5.3.2. Priority substances and Contaminants of Emerging Concern.	97
5.3.2.1. Pesticides.....	99
5.3.2.2. Polyaromatic Hydrocarbons.....	104
5.3.2.3. Heavy metals.....	104
5.3.2.4. Pharmaceuticals.....	104
5.4. Conclusions.....	105
CAPÍTULO 6. Discusión General.....	107
CAPÍTULO 7. Conclusiones.....	119
Bibliografía.....	127

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. ANTECEDENTES

El continuo descenso del volumen y de la calidad de las reservas de agua, junto con los principios de conservación del medio ambiente para un desarrollo sostenible, han dado lugar al planteamiento de soluciones alternativas que puedan atenuar el déficit de recursos naturales de agua dulce. El uso de recursos no convencionales, como las aguas depuradas, contribuye cada vez más a paliar la escasez de los recursos naturales gracias a los avances tecnológicos en los procesos de tratamiento que dan lugar a aguas regeneradas de calidades aceptables. De este modo, aumenta el balance neto de los recursos considerando que el agua adquiere un segundo uso y por otro lado, se obtiene una garantía de suministro superior a la de las fuentes convencionales, de especial interés en zonas semiáridas. Por ello, el éxito en la reutilización no se basa sólo en el estudio de los riesgos ocasionados sino en la aplicación del principio de sustentabilidad ambiental (Jensen *et al.*, 2001), donde se incluyen también las ganancias ambientales. Entre los principales usos de las aguas regeneradas, se encuentran los urbanos (jardinería, parques, incendios, lavado de calles y automóviles), los industriales (refrigeración, lavado de camiones de ferrocarril), el riego agrícola y forestal, los usos ornamentales y recreativos (campos de golf) y la mejora y preservación del medio natural (recuperación de sistemas superficiales) y la recarga de acuíferos (Mujeriego, 2008).

España es uno de los países europeos con mayor déficit hídrico, con Índices de Explotación del Agua superiores al 30% (Bixio *et al.*, 2006). Como consecuencia, el agua regenerada supone un importante recurso. De los 322 sistemas de reutilización inventariados en España en 2006, la mayor parte se ubican en el arco mediterráneo, en los archipiélagos de Canarias y Baleares y en Madrid (Tabla 1.1). En total el volumen reutilizado es de 368 hm³/año, del que un 64 % corresponde a la Comunidad Valenciana (148 hm³/año) y Murcia (84 hm³/año). Los principales usos son el agrícola (71%) y el ambiental (17.7%), seguidos por el uso recreativo (7 %), urbano (4%) e industrial (0.3%) (MAAM, 2012). Según el uso, la calidad el agua regenerada en España, debe cumplir con los criterios de calidad dispuestos en el Anexo I del Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre de 2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (BOE, 2007).

La reutilización del agua depurada comenzó en Canarias, en la década de los 70 en las islas de Tenerife (1970) y Gran Canaria (1976), y posteriormente, en Fuerteventura y Lanzarote (Delgado *et al.*, 2002; Vera *et al.*, 2009). En las islas con pocos recursos naturales de agua y una economía basada en el turismo (Lanzarote y Fuerteventura), la aplicación del agua regenerada es el riego de zonas verdes, especialmente de campos de golf, parques y jardines (Delgado, 2008). En Tenerife, casi la totalidad del agua regenerada tiene como destino el riego de plataneras y de campos de golf, y una fracción pequeña se destina al riego de parques y jardines de la capital. El volumen de aguas regeneradas reutilizadas en la Isla alcanzó los 9,3 hm³ en 2010, procedente principalmente de las estaciones depuradoras de Santa Cruz y Adeje-Arona (CIAT, 2015).

Tabla 1.1. Número de sistemas de reutilización y caudal reutilizado por comunidades autónomas basado en datos del año 2006 recopilados por CEDEX (MMAM, 2008).

Comunidad Autónoma	Nº Sistemas reutilización	V reutilizado (Hm ³ /año)
Andalucía	71	24.2
Aragón	3	0.2
Baleares	38	28.2
Canarias	18	17.6
Castilla La Mancha	11	3.0
Cataluña	37	44.2
Extremadura	1	0
Madrid	13	5.5
Murcia	31	84.5
País Vasco	3	12
Valencia	96	148.7
TOTAL	322	368,2

En Gran Canaria, las aguas regeneradas consumidas en 2007 representaron el 8 % de los 167 hm³ de recursos hídricos totales (Palacios-Díaz *et al.*, 2008), frente al 13% que se reutilizaba en 1999 (Palacios *et al.*, 2000) y el 20% (25 hm³ de los 130 hm³ consumidos) reutilizado en 1996 (Marrero y Palacios, 1996) a pesar del 23% previsto para el 2000 por el Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 1995). El destino de esta reutilización es fundamentalmente el regadío de zonas agrícolas (3,8 hm³ – 32%), el riego de campos de golf (3,3 hm³ – 28%), el baldeo de calles y el riego de parques y jardines (4,7 hm³ – 40%) (CIAGC, 2015). En la zona sur de Gran Canaria, el principal destino del agua regenerada es el riego de parques, jardines y campos de golf, mientras que en la zona este y norte se reutiliza en riego agrícola de platanera, tomates, frutales y hortalizas tanto para el mercado exterior como interior (Vera *et al.*, 2009).

El funcionamiento hidrogeológico de las Islas Canarias está condicionado por su naturaleza volcánica, como consecuencia de la existencia de un punto caliente que condiciona edades cada vez más recientes de Este a Oeste (Carracedo *et al.*, 2002). Con una superficie de 1532 km², Gran Canaria se encuentra en la parte central del archipiélago y presenta morfología cónica con 50 km de diámetros, que alcanza 1949m en su parte central, surcada por profundos barrancos. El crecimiento de la isla se produjo en varias etapas: crecimiento juvenil y rejuvenecimiento volcánico, separadas por etapas de inactividad volcánica (figura 1.1). La precipitación media anual es de 300 mm que caen de forma irregular en el espacio y en el tiempo. La isla tiene una vertiente noreste húmeda en la que el clima varía según la altitud desde una costa seca hasta una zona húmeda entre los 700 y los 1300 m y un clima continental en la Cumbre, con precipitaciones que oscilan entre 1000 y 200 mm/año. La geología es compleja (Figura 1.1) y los materiales que configuran el acuífero insular son fundamentalmente de origen volcánico, aunque también hay sedimentos detríticos que condicionan el flujo subterráneo al Este de la isla (Cabrera y Custodio, 2004).

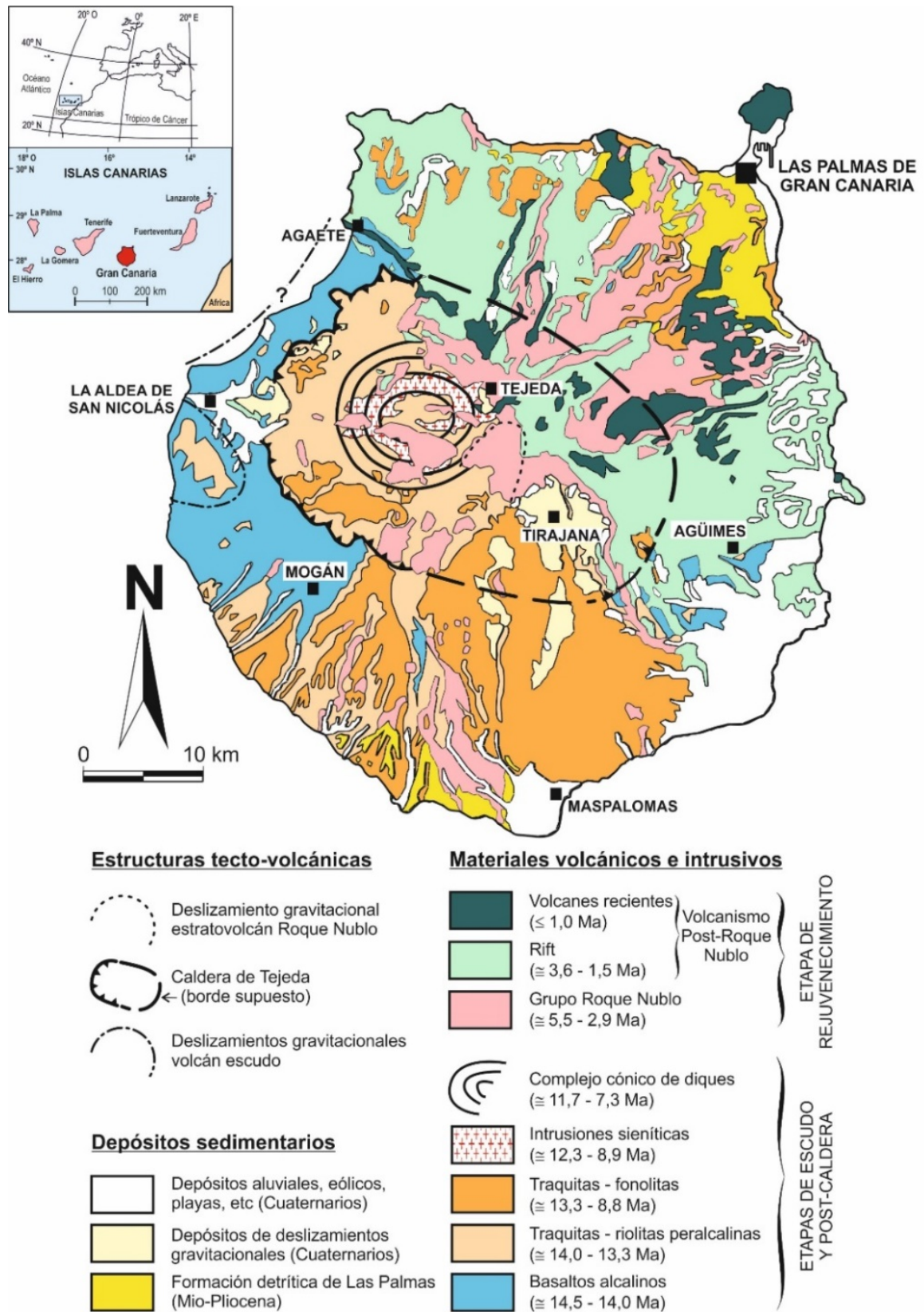


Figura 1.1. Mapa geológico simplificado de Gran Canaria (Pérez-Torrado, 2008).

Los suelos de las Islas Canarias, de origen volcánico, presentan frecuentemente unas características físicas muy particulares de gran incidencia en su comportamiento hídrico (retención de humedad, transporte, etc.). Estas propiedades se deben a una elevada capacidad estructural atribuible a la presencia de materiales amorfos (alofana, imogolita, ferrihidrita), en general fuertemente asociados a la materia orgánica y también a la presencia de óxidos de Fe y Al cristalinos. Los suelos con constituyentes amorfos se denominan suelos ándicos y cuando son predominantes en la fracción coloidal, Andisoles (Soil Survey Staff, 1998) o Andosoles (IUSS Working Group WRB, 2006).

La interacción de las aguas con rocas y suelos volcánicos presenta aspectos característicos en relación con otros contextos litológicos. Esto se debe principalmente a las propiedades físicas y reactividad de muchos materiales y suelos volcánicos que van a incidir en las propiedades hidráulicas y composición de las aguas en estos sistemas. Los elevados contenidos en silicatos de Al amorfos y de oxihidróxidos de Fe y Al presentes en los Andisoles y suelos ándicos, dan lugar generalmente una fuerte microagregación que va a determinar una elevada porosidad, baja densidad aparente y elevada estabilidad estructural. Una de estas consecuencias es que en estos tipos de suelos la degradación de la estructura es relativamente insensible a la sodificación producida por el riego (Hernández-Moreno y Palacios, 2011).

Diversos estudios realizados en Canarias sobre el efecto de la calidad de las aguas depuradas, usadas para riego, sobre el suelo y las plantas ponen de manifiesto que se deben considerar las características del suelo a regar (Marrero y Palacios, 1996; Mendoza-Grimón, 2005; Palacios et al, 1996; 2000; 2005). La composición de las aguas regeneradas presenta generalmente la huella del agua de procedencia (convencional o desalada). Además, contienen un mayor contenido en sales, nutrientes (n, P, K, micronutrientes) y turbidez, en parte asociada a materia orgánica. Pero también, las distintas sustancias aportadas pueden variar las características de los suelos, con incrementos en algunos elementos, alterando las propiedades estructurales del suelo y en la salinidad/sodicidad, alcanzando concentraciones que puedan provocar fitotoxicidad (Palacios et al, 2005). Sin embargo, la reutilización de agua regenerada sometida a tratamientos de desalación puede provocar problemas de permeabilidad, como han descrito Palacios et al. (2000) en suelos arcillosos del norte de Gran Canaria.

Actualmente, en Gran Canaria las aguas subterráneas siguen cubriendo la mayor parte de la demanda agrícola y buena parte de la demanda para abastecimiento en las partes medias y altas de la isla. (Custodio y Cabrera, 2002). Existen unas 1300 captaciones de agua subterránea (PHGC, 1999), situadas fundamentalmente en los materiales más permeables de la mitad Noreste y en el fondo de los barrancos (Figura 1.2). Se trata en su mayor parte de galerías de agua y pozos de gran diámetro (3 m) excavados a mano, con profundidades medias que oscilan entre 125-150 m (Rodríguez *et al.*, 2008).

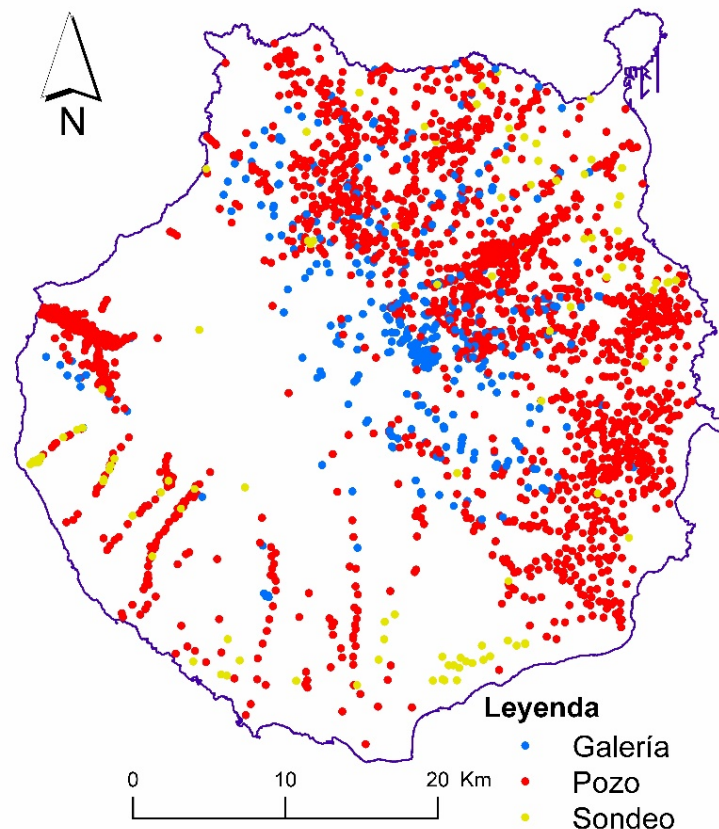


Figura 1.2. Distribución espacial de las captaciones de agua subterránea en Gran Canaria elaborado a partir de datos del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (Rodríguez *et al.*, 2008).

Con excepción del núcleo compuesto de traquitas y sienitas, que a todos los efectos puede considerarse como impermeable debido a su naturaleza y extraordinaria difusión de diques, todas las demás formaciones son explotadas. El 70% del agua bombeada es suministrada por tres formaciones: Basaltos Miocenos (Oeste de la isla), Basanitas del Grupo Roque Nublo y Basanitas y Basaltos Post-Roque Nublo (mitad norte), formaciones con una no despreciable porosidad primaria que les confieren los niveles conglomeráticos, los sedimentos, y las grietas o fisuras de enfriamiento. La escasa explotación de las formaciones más permeables (aluviones, Basaltos Post-Roque Nublo y Formación Detrítica de Las Palmas) se debe a su reducida representación y a que normalmente no se encuentran saturadas. Las fonolitas e ignimbritas proporcionan volúmenes totales significativos (10.6 y 6.8 Hm³/año) y poseen cierto interés hidrogeológico local, derivado de la presencia ocasional de grandes fisuras secundarias (SPA-15, 1975, Custodio, 1978).

Cada isla del Archipiélago canario se caracteriza por la existencia de un acuífero único, con una superficie piezométrica en forma de domo que alcanza máximos en la cumbre (SPA-15, 1975; Custodio y Cabrera, 2002; Cabrera y Custodio, 2004). Este conjunto puede ser complejo dependiendo de la geología de cada edificio insular, por lo que puede haber salidas intermedias del agua del acuífero a los barrancos en forma de manantiales. En Gran Canaria, estos manantiales han desaparecido o han mermado su caudal en gran medida debido a los descensos generalizados de los niveles freáticos por las captaciones

de agua perforadas (Custodio y Cabrera, 2002; Cabrera y Custodio, 2008) (Figura 1.3). A pesar de las propiedades hidráulicas relativamente pobres de las formaciones volcánicas, la infiltración de la lluvia se ve favorecida por la presencia de una densa red de grietas y fisuras verticales, formadas por retracción en el proceso de enfriamiento de las coladas (SPA-15, 1975; Custodio, 1978), siendo más abundante en la mitad Norte de la isla (Naranjo *et al.*, 2015).

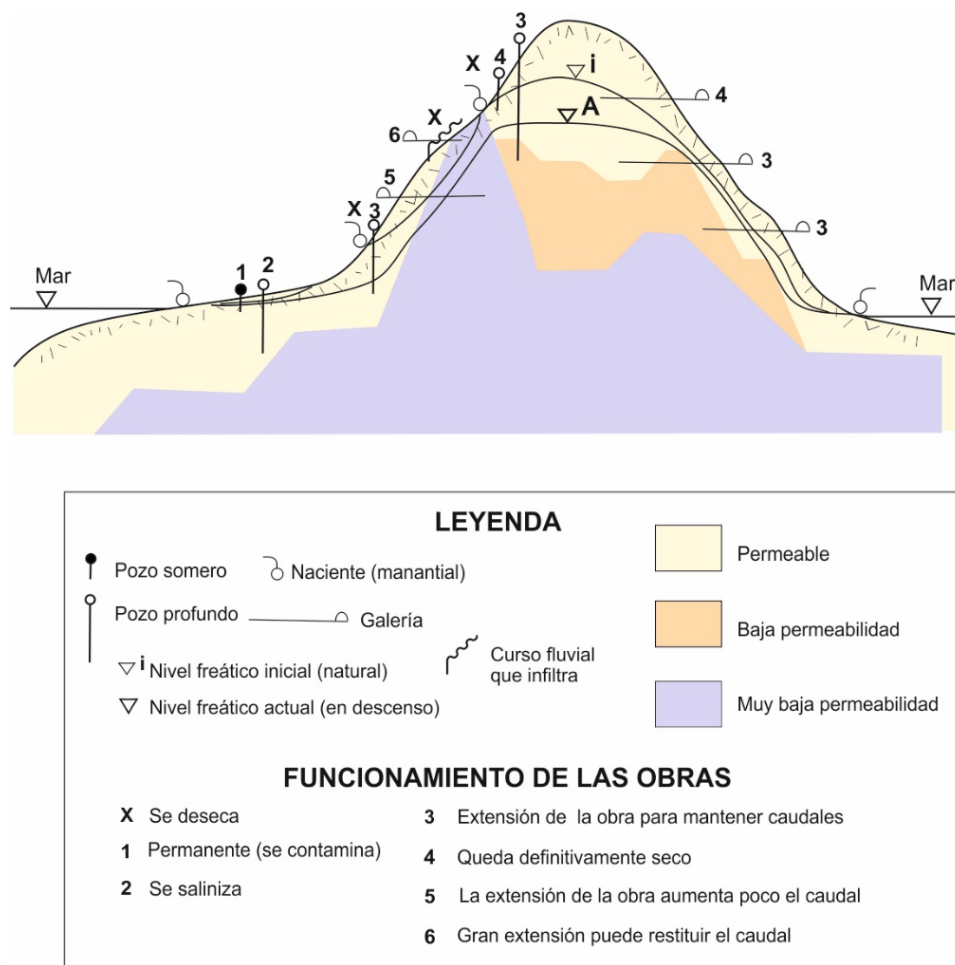


Figura 1.3. Perfil esquemático de la evolución hidrogeológica de Gran Canaria al ser sometida a explotación (modificada de Custodio y Cabrera, 2002).

La composición química del agua subterránea en condiciones naturales es función de donde se origina la mineralización, desde el suelo edáfico hasta el acuífero (Figura 1.4). Así, el agua resultante en el acuífero depende todos los factores que intervienen: el agua de recarga, el aporte de sales atmosféricas, la evapoconcentración según el clima y el suelo-vegetación, la generación de CO₂ a partir de la actividad biológica del suelo, la oxidación de materia orgánica y los aportes profundos, la capacidad de meteorizarse de la roca, la existencia de fenómenos modificadores (precipitaciones/disoluciones, cambio iónico o reacciones redox), la existencia de sales en el terreno y el tiempo de renovación del agua. En zonas con desgasificación residual de volcanismo más o menos reciente,

pueden existir además aportes endógenos de CO_2 que confieren al agua una agresividad mayor en las reacciones químicas de hidrólisis. Los efectos de metamorfismo hidrotermal son importantes en cuanto que reducen drásticamente la permeabilidad y conforman el núcleo volcánico (SPA-15, 1975, Custodio, 1978; Cabrera y Custodio, 2013).

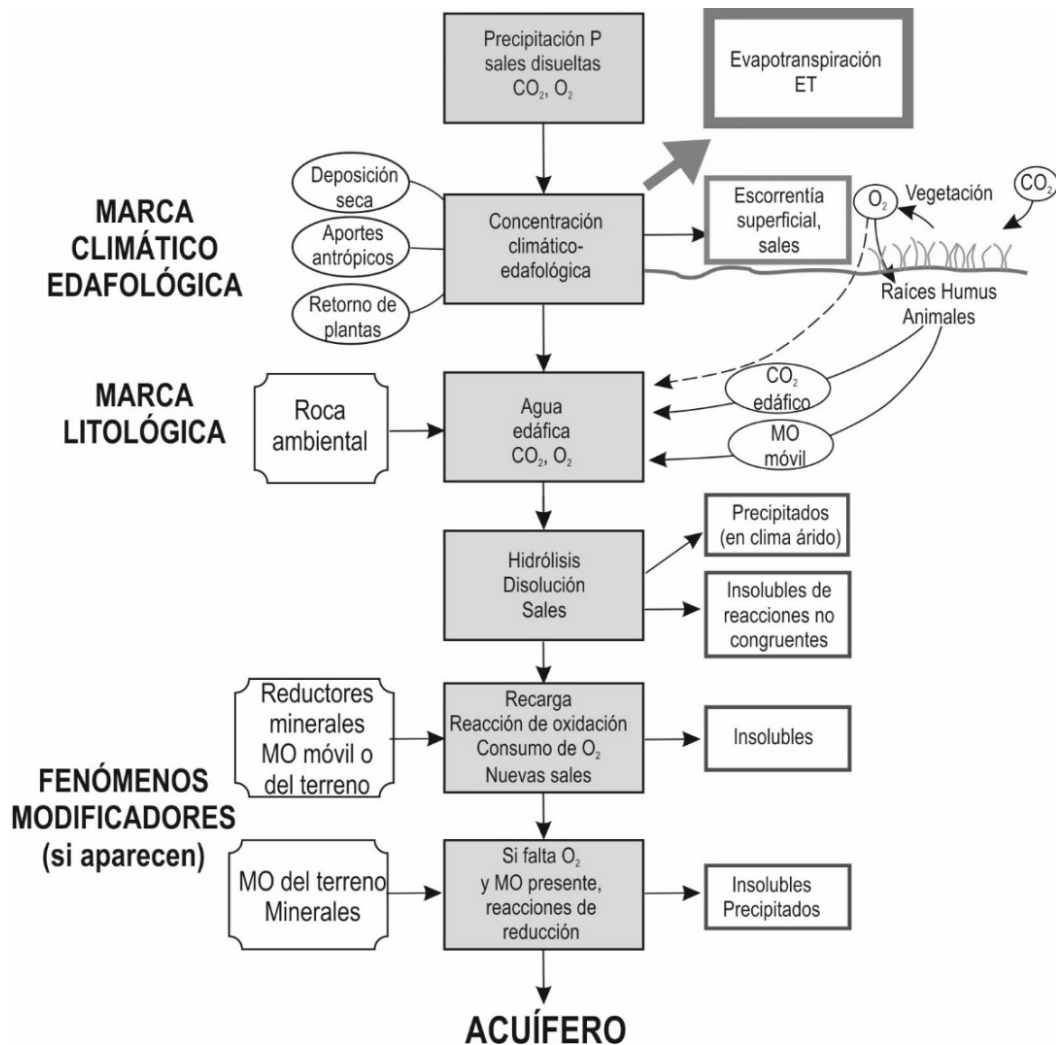


Figura 1.4. Esquema de los procesos químicos naturales que sufre el agua en su camino hacia el acuífero (Cabrera y Custodio, 2013).

A estos procesos que se producen en condiciones naturales se suman los que son consecuencia de la contaminación antrópica, que puede tener un origen difuso o puntual de muy diversa índole. Los retornos de riego constituyen la mayor fuente de contaminación de origen difuso, dada la utilización de fertilizantes y productos fitosanitarios, especialmente en zonas con cultivos intensivos. Además, la reutilización de aguas regenerada y en mayor medida la aplicación como abono de lodos procedentes de las depuradoras, pueden tener efectos adversos en el medio (desde el suelo hasta el acuífero pasando por la zona no saturada) desconocidos y variables según las condiciones específicas de cada caso. Otras fuentes de origen más localizado son las fugas desde fosas

sépticas o la existencia de explotaciones ganaderas. De forma ocasional pero no menos importante, las fugas en la red de saneamiento representan también una fuente de entrada de contaminantes al medio. Las sustancias contaminantes que suelen ser estudiadas además de los nitratos, son los metales pesados y los contaminantes orgánicos. Estos últimos se encuentran en continua fase de estudio y legislación. Sólo los plaguicidas están regulados para aguas subterráneas (2006/116/EC) mientras que las normativas de aguas superficiales (2008/105/EC, 2013/39 EU, RD 817/2015) y potables incluyen además de los plaguicidas, otros fitosanitarios e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (RD 140/2003).

En los últimos años, el desarrollo de equipos analíticos de elevada sensibilidad y selectividad ha permitido alertar de la presencia de multitud de contaminantes orgánicos en el medio ambiente, que causan efectos adversos en el mismo y en los organismos en general. Por lo tanto, el conocimiento acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales y la disponibilidad de métodos para su análisis, son factores claves para llevar a cabo su regulación y control.

Una de las consecuencias del riego con aguas regeneradas es la introducción de contaminantes emergentes (Contaminants of Emerging Concern) en el medio ambiente (Kumar *et al.* 2005; Kinney *et al.* 2006; Chefetz, *et al.* 2008). Los contaminantes emergentes se definen como compuestos químicos cuya presencia en el agua se ha detectado recientemente y cuyos efectos sobre la salud y el medio ambiente causan una preocupación creciente (Casas *et al.*, 2011). En este grupo compuesto en su mayoría por compuestos orgánicos, se incluyen las drogas de abuso y los fármacos (médicos y veterinarios), productos de higiene personal (cosméticos, perfumes, tintes, detergentes, desinfectantes, suavizantes y protectores solares entre muchos otros), fitosanitarios de uso agrícola y doméstico, productos químicos industriales (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Contaminantes Orgánicos Volátiles, Retardantes de Llama, surfactantes, plastificantes o ftalatos) y nanomateriales. Una característica de estos contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Daughton y Ternes, 1999; Sedlak *et al.* 2000; Petrovic *et al.* 2003, Daughton, 2004). Muchos de estos contaminantes orgánicos son tóxicos, bioacumulables, persistentes, neurotóxicos, carcinogénicos o causan trastornos hepáticos, renales, estomacales, circulatorios, entre otros (Lapworth *et al.*, 2012; Stuart *et al.*, 2012; Jurado *et al.*, 2012). Además, destaca la preocupación relativa a la presencia de fármacos. Como es el caso de los antibióticos, que pueden estimular el desarrollo de cepas bacterianas resistentes que neutralizando los efectos de los fármacos administrados para paliar enfermedades (Gallert *et al.*, 2005). También es importante considerar que pueden producir efectos nocivos incluso a muy bajas concentraciones, como es el caso de los disruptores endocrinos (Petrovic *et al.*, 2004).

El uso de productos para la higiene personal o de medicamentos para el tratamiento de humanos y animales tiene como resultado la presencia de los mismos en las aguas residuales, tanto de los compuestos usados e ingeridos como de sus productos de transformación. Muchos de estos contaminantes no se degradan totalmente durante el tratamiento llevado a cabo en las Estaciones de Aguas Depuradas (EDAR) (Halling-

Sørensen *et al.* 1998; Kümmerer, 2001; Yu *et al.* 2006). La eliminación en los lodos es un proceso dominante para los compuestos más hidrofóbicos, mientras que los compuestos hidrofílicos persistentes están presentes principalmente en los efluentes de aguas residuales tratadas. De este modo, la reutilización de lodos y aguas regeneradas suponen una fuente importante de microcontaminantes orgánicos al medio. Una vez en el medio, los compuestos más móviles tienen el potencial de lixiviación a las aguas subterráneas (Drawes *et al.* 2003; Heberer *et al.* 1997; Jurado *et al.*, 2012; Lapworth *et al.*, 2012; Meffe y Bustamante, 2014; Postigo y Barceló, 2015; Stuart *et al.*, 2012; Teijón *et al.* 2010), mientras que lo que tienen mayor capacidad adsorbente se pueden acumular en la capa superior del suelo. Múltiples estudios han detectado la presencia de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento de agua (Hallingg-Sørensen *et al.*, 1998; Richardson y Bowron, 1985; Ternes, 1998; Lapworth *et al.*, 2012) e incluso en agua potable (Bedner y McCrehan, 2006; Snyder *et al.* 2007) y de bebida (Pal *et al.*, 2010; Petrović *et al.*, 2003; Richardson, 2003). El número de artículos e informes científicos sobre contaminantes orgánicos emergentes ha crecido exponencialmente en los últimos años, de modo que la información se está renovando y ampliando continuamente, como muestran los últimos reviews publicados a cerca de su presencia en aguas subterráneas (Lapworth *et al.* 2012; Jurado *et al.* 2012; Stuart *et al.* 2012; Kurwadkar and Venkataraman 2013; Balderacchi *et al.* 2013; Meffe and de Bustamante 2014; Postigo and Barceló 2015). Recientes trabajos investigan la detección de fármacos y residuos de pesticidas en aguas de Canarias, principalmente dedicados a la optimización de los métodos analíticos aplicados (Esponda *et al.*, 2009; González-Curbelo *et al.*, 2013 ; Guedes-Alonso *et al.*, 2013).

Además de las fuentes relacionadas con las aguas residuales tratadas o sin tratar (fosas sépticas, fugas en red de saneamiento, explotaciones ganaderas, efluentes de hospitales o industriales), los contaminantes emergentes proceden de los lixiviados de vertederos o del uso de productos fitosanitarios. Los primeros análisis de plaguicidas en agua subterráneas en Canarias fueron realizados dentro de los trabajos del Plan Hidrológico de Tenerife (1991), analizando aguas de 5 pozos de la zona agrícola de La Orotava con resultados negativos en organoclorados y organofosforados (Plan Hidrológico de Tenerife, 1991). Entre 1994 y 1995 se llevó a cabo la determinación de plaguicidas en zonas de riego intensivo al Norte de Tenerife y al Oeste de Gran Canaria dentro de un Proyecto de la Unión Europea llevado a cabo por la Dirección General de Aguas del Gobierno de Canarias. Se analizaron los pesticidas glifosato y metribuzina y sus metabolitos en muestras de suelo, agua del suelo extraída mediante capsulas de succión y centrifugación y agua subterránea de manantial y de pozos de poca profundidad, con resultados que oscilaron entre los 5-80 y 0.9-270 $\mu\text{g/g}$ para el glifosato y la metribuzina en suelos y entre los 18-66 y 0.2-3.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de los mismos compuestos en agua de suelo. Estos resultados dependían en gran medida del método de obtención del agua. En agua de manantial de Tenerife la concentración de glifosato fue siempre menor a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ y la metribuzina se detectó en dos ocasiones a 0.2 y 13.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ en agua de pozo de Gran Canaria (Cabrera *et al.*, 1997; Cabrera *et al.*, 1998; Muñoz Carpena *et al.*, 1999).

Los principales procesos que controlan la migración de estos contaminantes a través del suelo, zona no saturada y acuífero son la adsorción y la degradación biológica o química (Burke *et al.*, 2013; Lapworth *et al.*, 2012; Wells, 2006; Drillia *et al.* 2005). Estos

procesos se dan principalmente en el suelo, donde existe una mayor presencia de materia orgánica, oxígeno y microorganismos. El tiempo de tránsito a través de la zona no saturada dependerá de las características hidrogeológicas de las formaciones traspasadas. Una vez traspasada la zona no saturada, la presencia y persistencia del contaminante en el acuífero estará determinada por el tiempo de residencia en el agua subterránea, las condiciones redox y actividad biológica del medio o la carga total de contaminantes (Blackwell *et al.* 2007; Drillia *et al.* 2005; Lapworth *et al.*, 2012; Löffler *et al.* 2005).

Dentro de los factores determinantes en la llegada de estos compuestos al acuífero, la adsorción juega un importante papel (Pignatello y Xing, 1995). La capacidad de adsorción depende de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes, el contenido en materia orgánica del suelo, la mineralogía, la capacidad de intercambio iónico, pH y formación de complejos con metales como Ca, Mg, Fr y Al (Drillia *et al.*, 2005; Karickhoff *et al.*, 1979).

El ibuprofeno, es un ubicuo contaminante frecuentemente detectado en los efluentes de España (Martínez-Bueno *et al.*, 2012), a concentraciones mayores de las esperadas (Ferrando-Climent *et al.*, 2012). La concentración en sedimento y suelo ronda los g kg^{-1} , y en aguas superficiales y subterráneas se cifra entre los ng L^{-1} y $\mu\text{g L}^{-1}$. Estudios llevados a cabo en acuíferos de España, han detectado concentraciones mayores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cabeza *et al.*, 2012; Jurado *et al.*, 2012). Varios autores han demostrado una baja adsorción de este contaminante en suelos (González-Naranjo *et al.*, 2013; Lin y Gan, 2011; Xu *et al.*, 2009).

1.2. MARCO LEGISLATIVO

Desde el 2007, el agua regenerada para riego debe cumplir los criterios de calidad mínima contemplados en el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico para la reutilización de aguas depuradas. En el Anexo I incluye los criterios de calidad para la utilización de aguas regeneradas según los usos de la misma, con la consideración de mínimos obligatorios exigibles según el tipo de cultivo a regar y el sistema de riego a utilizar. De manera especial hace referencia a parámetros sanitarios de las aguas, y de forma secundaria y general, a ciertos parámetros fisicoquímicos y agronómicos que debe cumplir cada calidad de agua. Además, es necesario que se cumplan las condiciones de vertido de aguas residuales (B.O.E., 1992).

Actualmente, tan sólo los nitratos (umbral de 50 mg L^{-1} para las aguas de abastecimiento) y los plaguicidas (100 ng L^{-1}) son los compuestos regulados para las aguas subterráneas europeas (2006/118/EC). Sin embargo, determinados compuestos orgánicos son objeto de estudio y preocupación de los principales organismos que trabajan para la salud pública y medioambiental, como son la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) o la Agencia de Protección de Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA) (Lapworth *et al.*, 2012; Stuart *et al.*, 2012) debido a los efectos tóxicos o la bioacumulación y persistencia, que incluso en bajas concentraciones pueden producir efectos adversos en los organismos y medio ambiente en general. Por ello, se toman como referencia las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas para aguas superficiales, que están en continua ampliación y revisión. Estas normas actualmente regulan la concentración de determinados fitosanitarios,

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y metales pesados, incluyendo algunos productos de transformación o derivados de compuestos parentales.

En el año 2000, la directiva Marco del Agua (2000/60/ CE) dictó que los Estados miembros deben adoptar medidas para erradicar la contaminación de las aguas superficiales por las sustancias prioritarias, definidas como aquéllas que presentan un riesgo significativo para el medio acuático comunitario, o a través de él. Posteriormente, la directiva 2008/105/CE emitió un listado de 33 sustancias prioritarias y peligrosas prioritarias y sus correspondientes normas de calidad ambiental (NCA). Este listado fue modificado por la Directiva 2013/39/EU, ampliando el número de sustancias prioritarias a 45 y revisando los límites de siete de ellas. Además, en España, ha sido recientemente publicado el R.D. 817/2015, de 11 de septiembre, donde se establecen las fechas para cumplir con los nuevos umbrales (diciembre 2016 o 2027 a más tardar) y se añade el concepto de sustancia preferente, refiriéndose a 16 sustancias que presentan riesgo significativo para las aguas españolas por su persistencia, bioacumulación y toxicidad o por la importancia de su presencia en el medio acuático. Entre todas las sustancias peligrosas, prioritarias y preferentes se encuentran principalmente productos fitosanitarios, metales pesados e HAP. Por otro lado, la Directiva Marco del agua indica que se deben publicar listas de observación que deben ir incluyendo nuevos contaminantes en base a estudios medioambientales y que deben ser propuestos por los distintos Estados miembros. En marzo de 2015 se ha publicado la última lista (decisión 2015/495 de la comisión) que incluye antibióticos como la eritromicina y sus derivados sintéticos, el AINE diclofenaco, hormonas (TP del estradiol y estrona), insecticidas y cosméticos.

1.3. ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio está situada al NE de Gran Canaria y comprende las cuencas hidrográficas de los barrancos de Las Goteras, El Sabinal y Gonzalo, que en su conjunto constituyen la zona N4 de la zonificación del Plan Hidrológico Insular de 1999 (CIAGC, 1999) (Figura 1.5). Actualmente, queda incluida en las masas de agua ES7GC003 (Noreste) y ES7GC009 (Medianías Norte) (CIAGC, 2015). En la parte media de la zona se sitúa el campo de golf de Bandama (Figura 1.5), tomado como parcela experimental para los estudios de la presente tesis doctoral. Tiene una dimensión aproximada de 32 has y ha sido regado desde 1976 con agua regenerada procedente de la Depuradora de Barranco Seco, que da servicio a la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria. Esta agua ha sido sometida a un tratamiento terciario de desalación por ósmosis inversa desde 2002 a la actualidad.

La precipitación media en la zona es de 400 mm, recibiendo la influencia de los vientos alisios (templados y de componente NE, cargados de humedad) y de la corriente fría de Canarias. Por ello, las temperaturas son moderadas, con una media de 19 °C (22 °C en el mes más cálido y 16 °C en el más frío) y humedades que alcanzan el 78% de mínima en invierno y 85% de máxima en verano.

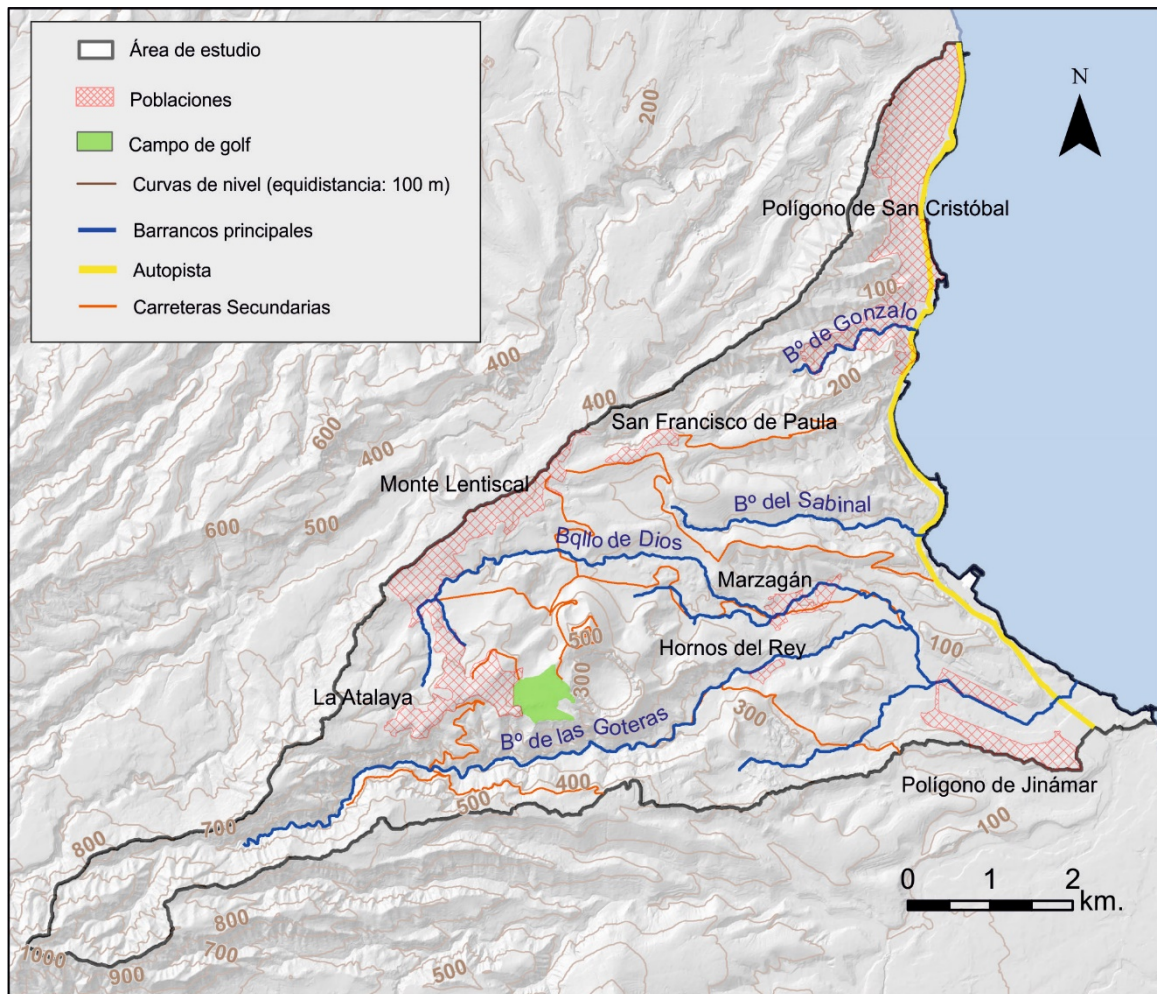


Figura 1.5. Topografía de la zona de estudio.

La geología de la zona se muestra en la Figura 1.6. En superficie se encuentran fundamentalmente materiales volcánicos Roque Nublo y Post-Roque Nublo y sedimentos de la Formación Detrítica de Las Palmas hacia la costa. En algunos barrancos afloran las Fonolitas Miocenas, que constituyen el sustrato de la misma. En la zona del campo de golf afloran lavas y piroclastos basálticos con 2000 años de antigüedad muy poco alterados (Figura 1.6). Estos materiales fueron emitidos en las erupciones que dieron lugar al Pico y la Caldera de Bandama, que cubrieron de cenizas más de 50 km² y que abrieron un hoyo de unos 900 m de diámetro y 250 m de profundidad (Hansen y Moreno, 2008). Se sitúan sobre los basaltos del Grupo Roque Nublo (in situ y deslizados) y las fonolitas más antiguas (hasta 13 Ma) entre los que se intercalan conglomerados aluviales que afloran en el interior de la Caldera.

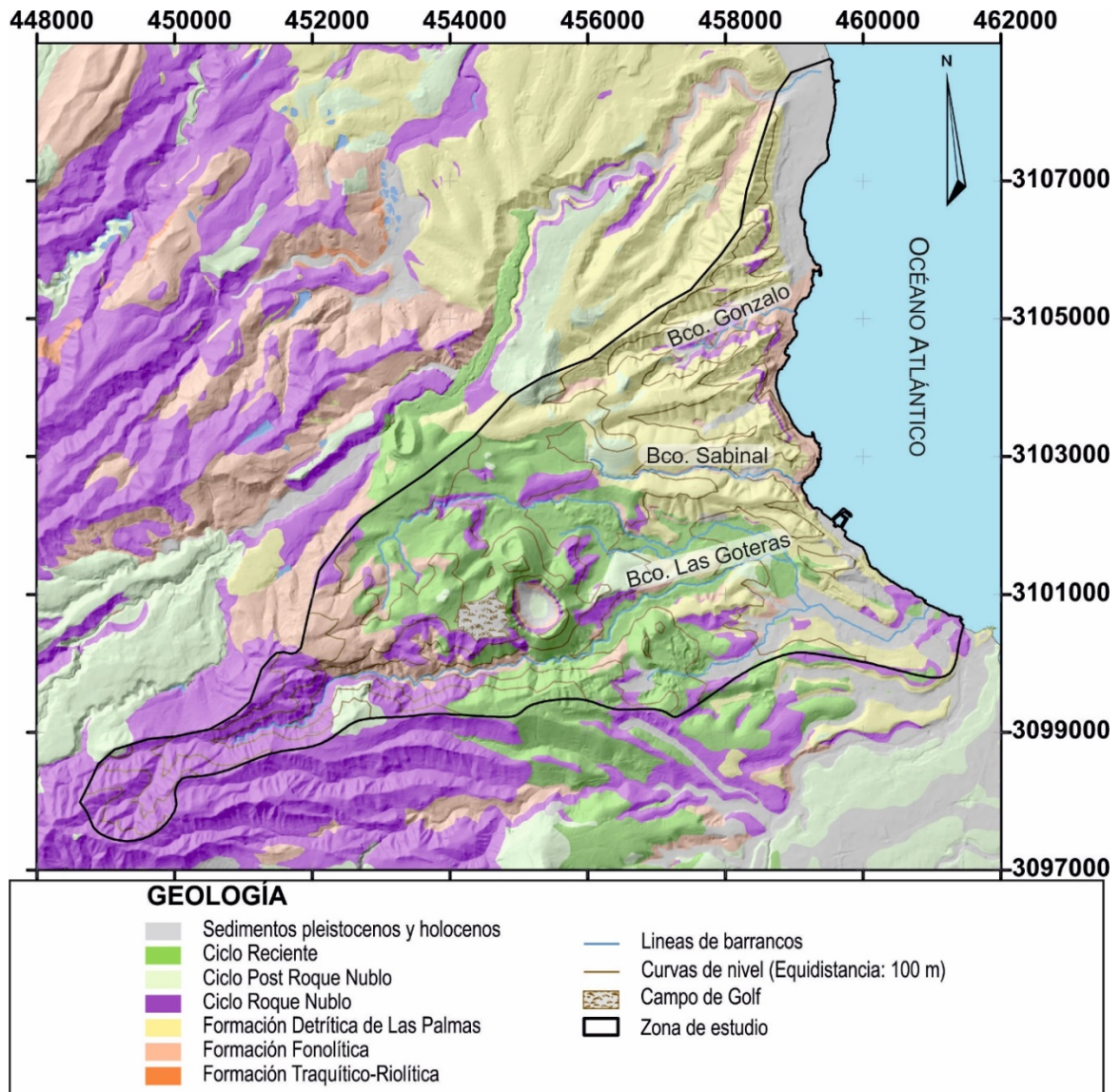


Figura 1.6. Geología superficial de la zona de estudio y situación de los barrancos (modificada de Balcells *et al.*, 1990).

En La figura 1.7 se muestra el estado y la localización de las captaciones inventariadas en 2009, donde se visitaron 15 captaciones activas y se contabilizó un 40% abandonos respecto al inventario llevado a cabo por el Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria en 1997. La mayor parte (70%) son pozos de 2.5-3m de diámetro, profundidades entre 15 y 300 m y caudales medios diarios extraídos generalmente inferiores a 1 L s^{-1} . El agua es utilizada para riego principalmente de cultivos herbáceos, viña y cítricos (Figura 1.8). A partir de los pozos visitados en el inventario, se instauró una red de control de puntos de agua que incluyó seis pozos de explotación y una galería de agua situados en el Barranco de Las Goteras (P0-P6 y G en Figura 1.7).

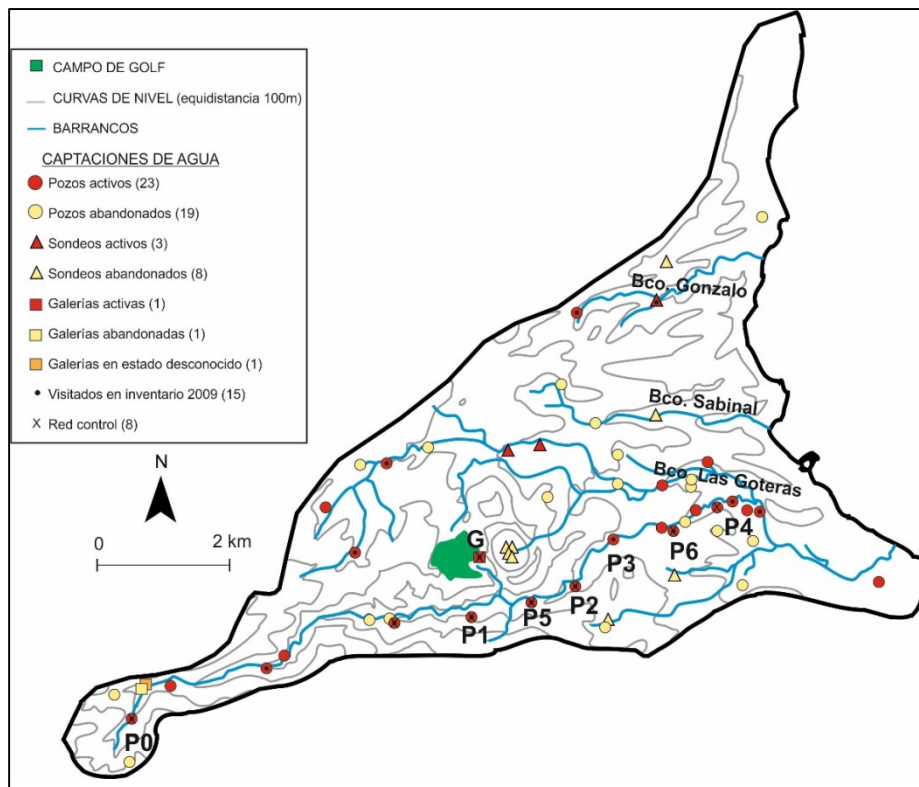


Figura 1.7. Situación y estado de explotación de las captaciones inventariadas en 2009. Se indican con un punto las captaciones visitadas en 2009 y con "x" las captaciones seleccionadas para la red control trimestral llevada a cabo desde enero del 2009 a septiembre del 2011.

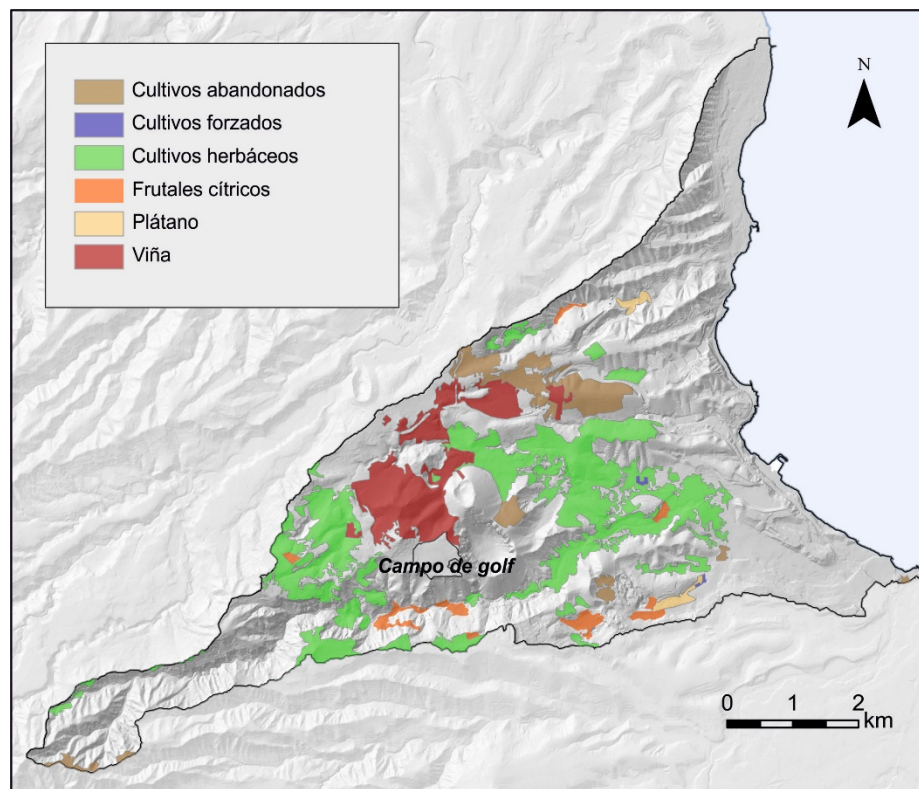


Figura 1.8. Mapa de cultivos en la zona de estudio (modificado de GRAFCAN, 2005).

La piezometría de la zona (Figura 1.9) según los inventarios de 1997 (CIAGC, 1997) y 2009 (realizado para la presente tesis) indica que el flujo de agua se produce desde la cumbre hacia la costa siguiendo un camino preferencial por el Barranco de Las Goteras, habiéndose identificado un flujo desde el campo de golf hacia dicho barranco (Cabrera *et al.*, 2009). El nivel piezométrico se sitúa a unos 250 m por debajo del campo de golf y a unos 100 m del fondo de la Caldera, como atestiguaron los niveles de agua medidos en el inventario de 2009, en cuatro sondeos situados en el fondo de la caldera perforados por la Dirección General de Minas y Explotación en 1979 en un estudio de Prospección de energía geotérmica de Gran Canaria (MIEE, 1979).

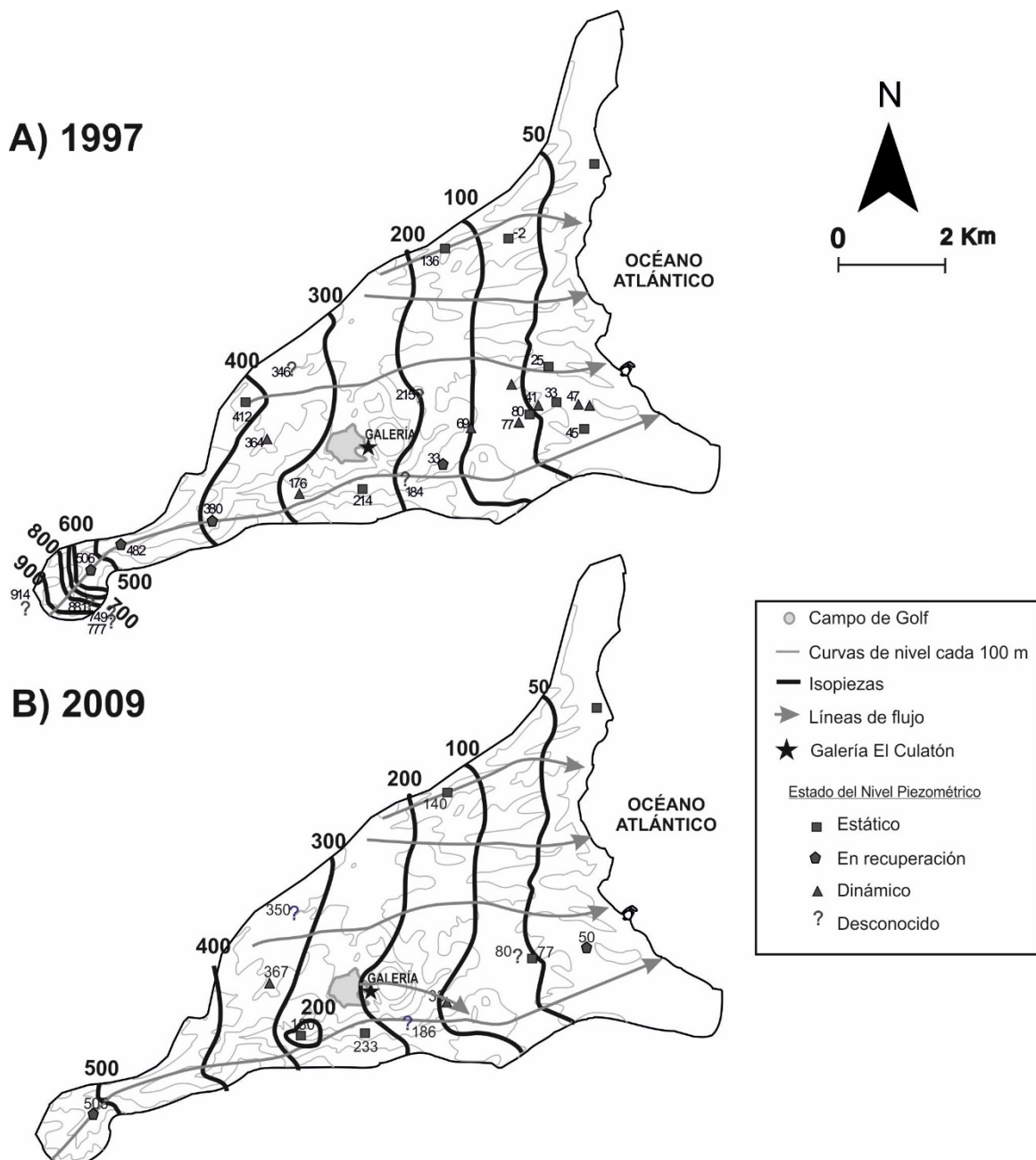


Figura 1.9. Piezometría de la zona a partir de los datos de 1997 (A) y 2009 (B).

La galería El Culatón (G en Figura 1.7) tiene una longitud aproximada de 40 m y se encuentra a unos 60 m por debajo del campo de golf. Drena un acuífero colgado delimitado en la base por arcillas de brechas deslizadas del Roque Nublo (Figura 1.10), con un caudal constante de unos 0.05 L s^{-1} e integra el agua de los retornos de riego del campo de golf de Bandama (Cabrera *et al.*, 2009).

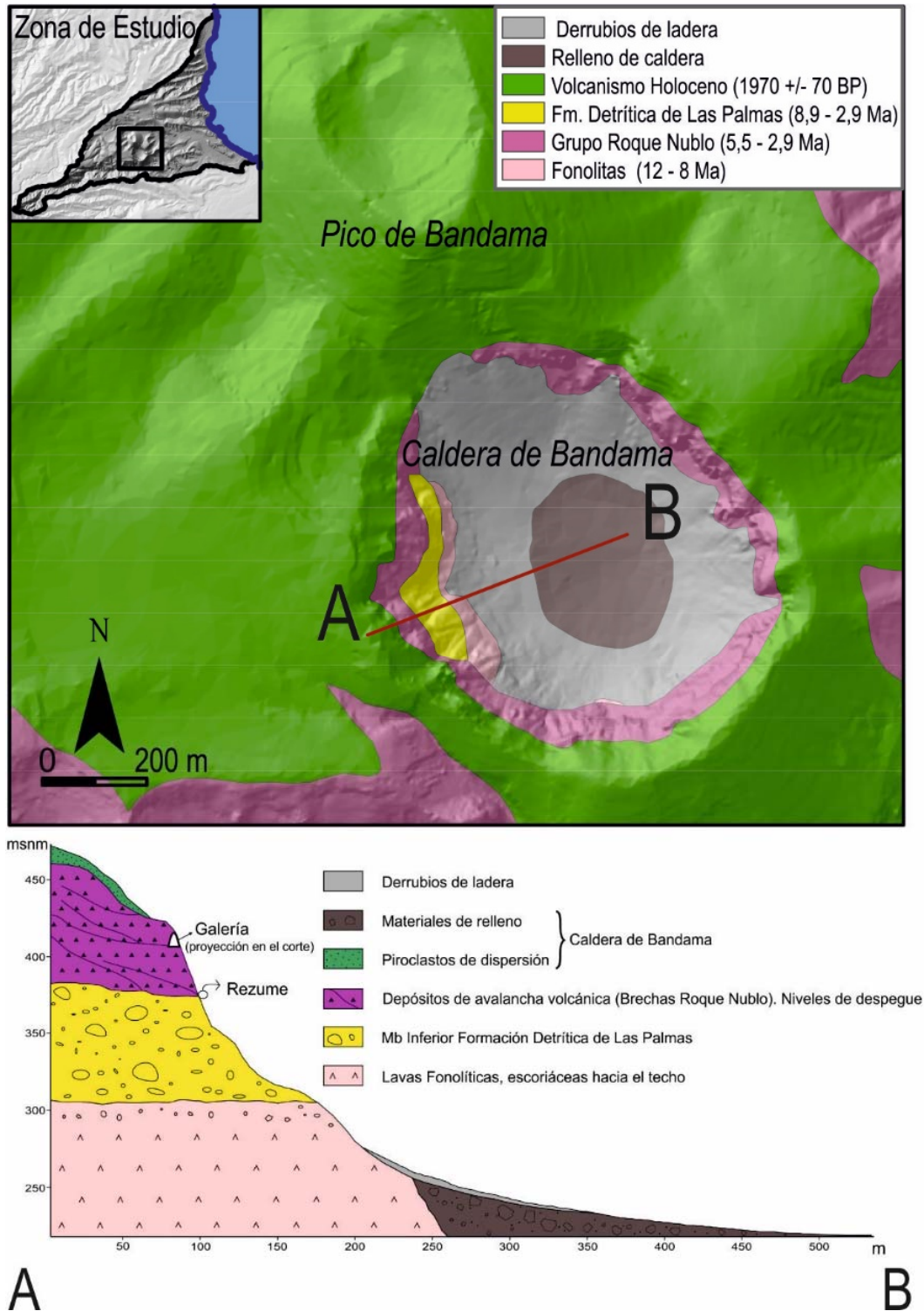


Figura 1.10. Corte geológico de la sección en la que se encuentra la boca de la Galería El Culatón.

Los antecedentes en cuanto a la calidad de agua subterránea de la zona están relacionados con la legislación relativa a la vulnerabilidad a la contaminación de nitratos. La aprobación del Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre Protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, dio lugar a la Orden de 27 de octubre del 2000 (BOC 149, de 13-11-00), por la que se establece el Programa de actuación. Dicha Orden indica que serán zonas de aplicación del Programa las designadas como Zonas Vulnerables de acuerdo a la Directiva CEE 676/91, de 19 de diciembre, desarrollada por el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero. Es decir, las zonas con aguas, preferentemente subterráneas, cuyo contenido en nitratos sea mayor de 50 mg L⁻¹ y la contaminación se deba fundamentalmente a origen agrario. Para Gran Canaria, el Decreto del Gobierno de Canarias 49/2000, de 10 de abril (B.O.C. nº 48, de 19.4.00), designó como zona vulnerable el término municipal de Telde a cota inferior a 300m.

Otra fuente de contaminación por nitratos al acuífero la constituyen las fosas sépticas y la existencia de una red de saneamiento o alcantarillado deficientes. La figura 1.11 muestra la situación de la red de saneamiento según el Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria en septiembre del 2013, donde se sitúan varias fosas sépticas y zonas con saneamiento deficiente. Por otro lado, durante el inventario de captaciones de agua subterránea llevado a cabo en la zona del Barranco de Las Goteras, los propietarios de los pozos comunicaron la existencia frecuente de fosas sépticas y de fugas en la red de alcantarillado durante eventos de lluvia en los que la rotura de tuberías daba lugar a que el agua sin tratar corriera barranco abajo.

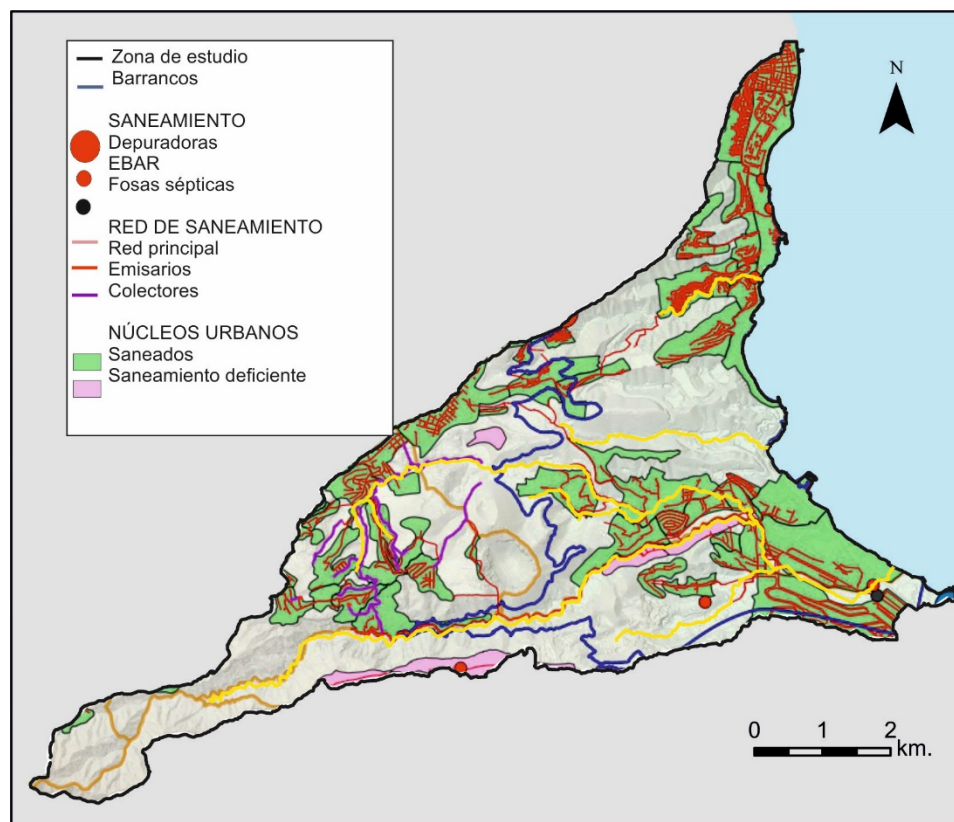


Figura 1.11. Red de saneamiento en la zona de estudio (modificado de CIAGC, 2015).

1.4. OBJETIVOS

El objetivo general de la presente tesis doctoral es estudiar la afección al acuífero por el riego con aguas regeneradas, caracterizando todos los procesos que sufre el agua desde que se infiltra hasta que llega al acuífero, incluyendo el suelo y la zona no saturada. Como caso representativo de esta práctica en Gran Canaria, se seleccionó el área del campo de golf de Bandama, que empezó a regarse con aguas depuradas desde 1976.

Para ello, se han cumplido los siguientes objetivos concretos: recopilación y análisis de los datos meteorológicos y del sistema de riego del campo de golf, caracterización edafológica del mismo, caracterización hidrogeológica de la zona, caracterización química del lixiviado del suelo, análisis de agua de riego y agua subterránea para determinación de contaminantes emergentes y metales pesados y relación de los mismos con la hidrogeoquímica del acuífero y comportamiento de algún contaminante emergente en los suelos de origen volcánico.

Los objetivos concretos de los artículos presentados son los siguientes:

1.4.1. CAPÍTULO 2: Veinticinco años utilizando agua reciclada para regar un campo de golf en Gran Canaria

Caracterizar las principales variables meteorológicas, el suelo y el manejo del riego del campo de golf y realizar una primera evaluación de la calidad del agua de riego, lixiviada y del acuífero colgado que se encuentra bajo el campo de golf.

Describir los efectos a medio plazo (veinticinco años) en el suelo y acuífero colgado como consecuencia de la reutilización de aguas regeneradas, considerando el manejo del riego y comparando los resultados experimentales con los criterios de calidad de aguas regeneradas bajo un punto de vista sostenible.

1.4.2. CAPÍTULO 3: Presencia de contaminantes emergentes y de sustancias prioritarias (2008/105/CE) en agua regenerada para el riego y el agua subterránea en un acuífero volcánico (Gran Canaria , Islas Canarias, España)

Estudiar la presencia de contaminantes emergentes y sustancias prioritarias (2008/105/EC) en agua regenerada usada para regar el campo de golf y en el acuífero de la zona de estudio, considerando los valores umbrales establecidos en la normativa europea.

Describir el flujo y la calidad del agua subterránea durante la red de control establecida entre julio del 2009 y mayo del 2010.

1.4.3. CAPÍTULO 4: Adsorción de Ibuprofeno en cuatro suelos volcánicos agrícolas

Determinar el comportamiento de adsorción del ibuprofeno en muestras de suelo del campo de golf y compararla con otros suelos volcánicos de las Islas Canarias, simulando las condiciones utilizadas en el riego de parcelas agrícolas.

Calcular los parámetros de adsorción en amplios rangos de concentración.

Discutir exhaustivamente los métodos de regresión y determinar el mejor ajuste a los datos experimentales de equilibrio mediante la comparación de los parámetros proporcionados por los modelos lineales y no lineales de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

1.4.4. CAPÍTULO 5: Monitoreo de contaminantes emergentes y metales pesados en un acuífero volcánico con diferentes fuentes de entrada y procesos hidrológicos

Relacionar la presencia de 56 contaminantes orgánicos y 10 metales pesados con las propiedades químicas del agua subterránea y el comportamiento hidrogeológico.

Estudiar la evolución temporal de dichos contaminantes y el comportamiento hidrogeológico a lo largo de dos años de muestreo (julio 2009- septiembre 2011).

1.5. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

1.5.1. CAPÍTULO 2: Veinticinco años utilizando agua reciclada para regar un campo de golf en Gran Canaria

La superficie regada en el campo de golf de Bandama ocupa 14.5 ha, que se riegan desde 1983 por aspersión, usando 92.8 L min^{-1} a 600 kPa, con aspersores de las calles separados una media de 21,5 m. La especie principal es el Kikuyu grass (*Pennisetum clandestinum*), una gramínea C4 bien adaptada a ambientes cálidos y a suelos con alta salinidad y boro. Las dosis de riego aumentan de invierno a verano de 1 mm a 7 mm/ día. Tras la caracterización del suelo se determina que una parte de las calles se instalaron sobre suelo in situ (piroclastos de 200 años de antigüedad) y el resto fue cubierto por un suelo transportado de la zona de medianías de la isla. La precipitación media de la zona es de 300 mm anuales, la evapotranspiración (ET) calculada por Thornthwaite (único método disponible debido a la insuficiencia de otros datos) desde 1961 a 2009 fue de 746 mm/año.

En 2002 mejoró la calidad del agua de riego, gracias a la instalación de un sistema de desalación en la depuradora. Antes de esta fecha, el valor alto-moderado de SAR se compensaba con la alta salinidad del agua, evitando el riesgo a afectar la estructura del suelo. Después de la instalación del terciario, a pesar de la disminución del SAR, la calidad del agua aplicada dio lugar al incremento del riesgo de pasar a una ligera-moderada tasa de infiltración.

Se calculó el % de exceso de agua aplicada, en función de la cantidad consumida en la superficie regada y las necesidades calculadas mediante la ET, determinándose un exceso de riego del 125% para la etapa previa a la instalación del terciario y del 80% a partir del 2002. El valor calculado de este exceso coincide con la fracción de lavado determinada a partir de los valores experimentales de la salinidad del agua de riego y del suelo del horizonte superficial.

Excepto para el contenido de fósforo, las variables del agua lixiviada eran mayores que en el agua de riego, aunque las diferencias en nitratos y amonio fueron no significativas.

La salinidad del suelo y el contenido en materia orgánica aumentó de 2008 a 2009. No se observaron diferencias importantes entre las calles y rough, pero si valores generalmente mayores para el suelo transportado que para el in situ.

La calidad del agua subterránea procedente del acuífero colgado, permaneció constante en el periodo muestreado. La calidad del agua del acuífero colgado indicó una mezcla de aguas de diferente origen. Respecto al agua lixiviada recogida en el lisímetro, el agua subterránea contenía menor cantidad de cloruros y sodio y por tanto menor conductividad eléctrica, y mayor concentración de calcio, potasio y magnesio. El contenido en nitratos osciló alrededor de 50 mg L⁻¹ y el de boro 0.5 mg L⁻¹.

1.5.2. CAPÍTULO 3: Presencia de contaminantes emergentes y de sustancias prioritarias (2008/105/CE) en agua regenerada para el riego y el agua subterránea en un acuífero volcánico (Gran Canaria , Islas Canarias, España)

Los resultados demostraron una ubicua presencia de contaminantes emergentes y sustancias prioritarias en agua de riego (R) del campo de golf de Bandama y en agua subterránea (GW) muestreada en los pozos del barranco de Las Goteras y en la galería El Culatón, durante las cuatro campañas de muestreo llevadas a cabo trimestralmente desde julio del 2009 hasta mayo del 2010. De las 183 sustancias analizadas, 78 se detectaron al menos en una ocasión, representando el 43% del total de compuestos analizados: 42 fármacos y drogas de abuso (PH), 20 pesticidas (P), 12 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH), 2 Contaminantes Orgánicos Volátiles (VOC) y 2 retardantes de llama (FR). Todos los grupos de contaminantes se detectaron en el agua de riego, confirmando su persistencia o transformación durante la depuración y desalación.

Se detectaron más compuestos en R que en GW (67 frente a 55). Sin embargo, la presencia de pesticidas fue menor en R que en GW (14 y 16, respectivamente).

La concentración detectada fue generalmente inferior a 50 ng L⁻¹, excepto algún fármaco y pesticida. El orden por grupo de contaminantes según la concentración media fue PH (10 ng L⁻¹) > P (5 ng L⁻¹) > PAH-VOC (1 ng L⁻¹).

No se observó relación entre la concentración de contaminantes y la profundidad de los pozos muestreados. En los pozo más superficial se detectó un fármaco a concentración superior a 0.1 µg L⁻¹, mientras que en el más profundo se detectaron tres contaminantes a alta concentración.

Analizando los resultados de las cuatro campañas de muestreo llevadas a cabo durante un año (mayo 2009- julio 2010), no se observó patrón temporal alguno. Lo que sugirió que sería conveniente considerar la ampliación del periodo de muestreo.

Cafeína y nicotina (estimulantes), clorpirifós etil (insecticida organofosforado), fluoreno, fenantreno y pireno (PAH) se detectaron siempre (en todas las muestras analizadas, en todas las localizaciones y en todas las fechas). Hexaclorobenzeno y

terbutilazina (plaguicida) se detectaron en todos los puntos muestreados con una frecuencia del 75%, mientras que cloruro de benzalconio (antiséptico), teofilina (broncodilatador) y teobromina (metabolitos de cafeína), diurón, oxifluorfén (herbicidas) y cinco PAH se detectaron en todos los puntos muestreados con una frecuencia del 50%. Codeína (droga de abuso) y clorfenvinfós (insecticida organofosforado), pentaclorobenzeno (plaguicida), dos PAH (benzo (K) fluoranteno e indeno (1,2,3-cd) pireno) y trietil fosfato (FR) se detectaron en todas las muestras en una campaña.

El valor máximo de cafeína (44.9 ng L^{-1}) fue mayor que en R (27.2 ng L^{-1}) y la concentración media tanto en GW como en R fue 11 ng L^{-1} . La concentración máxima de nicotina también fue mayor en GW (115.5 ng L^{-1}) que en R (12.6 ng L^{-1}) y la concentración media siguió el mismo patrón (7.7 ng L^{-1} en R y 37.0 ng L^{-1} en GW).

Fluoreno, fenantreno y pireno, están incluidos en la lista de 30 compuestos más detectados en Reino Unido, según la Base de datos de microcontaminantes en aguas subterráneas de la Agencia Medioambiental de Reino Unido (Stuart *et al.*, 2012). La concentraciones máximas detectadas en GW fueron 6.5, 56.5 and 52.6 ng L^{-1} , respectivamente.

Los herbicidas diurón y terbutilazina se detectaron a máximas concentraciones de 8.1 y 24.9 ng L^{-1} y los valores medios fueron de 2.8 y 7.3 ng L^{-1} , respectivamente. El resto de compuestos detectados a alta frecuencia (hexaclorobenzeno, cloruro de benzalconio, teofilina y oxifluorfen) alcanzaron concentraciones máximas de 13.4 , 197.5 , 35.2 y 11.7 ng L^{-1} y medias de 4.9 , 35.5 , 19.9 y 3.1 ng L^{-1} .

Varios contaminantes se detectaron siempre en R pero nunca en GW: ácido flufenámico (máximo de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$), propifenazona (analgésico que nunca superó $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$), terbutrina y diazinón (pesticidas detectados a baja concentración, menos de 0.01 y $0.025 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Por el contrario, fenilefrina (droga de abuso), nifuroxacida (antibiótico) y miconazol (antifúngico) nunca se detectaron en R pero siempre en GW (los dos últimos sólo en un muestreo).

En cuanto a la legislación europea actual, se detectaron varios contaminantes incluidos en la lista de sustancias prioritarias en aguas superficiales (2008/105/EC). Entre ellas, el insecticida organofosforado clorpirifós etil, excedió el umbral establecido para pesticidas en aguas subterráneas europeas (100 ng L^{-1} , 2006/118/EC). El resto de sustancias prioritarias en aguas superficiales detectadas en R a concentraciones cercanas al umbral establecido fueron: γ -hexaclorohexano ($0.015 \mu\text{g L}^{-1}$, con máximo para "otras aguas superficiales" de 0.02 ng L^{-1}), hexaclorobenzeno (0.03 en R y $0.013 \mu\text{g L}^{-1}$ en GW, con máximo en para "otras aguas superficiales" en dicha normativa, de $0.013 \mu\text{g L}^{-1}$ in GW).

Varios contaminantes se detectaron al menos una vez por encima de 100 ng L^{-1} (umbral para pesticidas en acuíferos de Europa, 2006/118/EC). Cloruro de benzalconio y teobromina, superaron esta concentración en ambos tipos de agua. Clorpirifós etil, nicotina y nifuroxacida excedieron 100 ng L^{-1} en GW, y teofilina, ácido flufenámico y eritromicina en R. La Eritromicina se detectó siempre en R, a alta concentración en dos

ocasiones (194 ng L⁻¹ en julio y 745 ng L⁻¹ en noviembre), y en un muestreo en el pozo W1 (43 ng L⁻¹).

En cuanto a las drogas de abuso, a parte de las ya mencionadas (cafeína, codeína, nicotina y fenilefrina), benzoilecgonina, EDDP, efedrina, metadona y morfina se detectaron al menos una vez en R a concentraciones inferiores a 6 ng L⁻¹.

1.5.3. CAPÍTULO 4: Adsorción de Ibuprofeno en cuatro suelos volcánicos agrícolas

Se llevaron a cabo ensayos batch de ibuprofeno (IB) en dos suelos del campo de golf (in situ: GC1 y transportado: GC2) y en dos suelos muestreados en la isla más occidental del archipiélago (El Hierro: EH) y en la isla situada al Este de Gran Canaria (Fuerteventura: FV). El suelo EH representa un suelo ándico y FV un suelo rico en carbonatos regado con aguas regeneradas.

Se consideró un amplio rango de concentraciones iniciales de ibuprofeno (hasta 200 mg L⁻¹), que permitió representar todas las posibilidades de los procesos de adsorción en los suelos y comprobar experimentalmente los valores máximos calculados a partir de las isotermas de adsorción y dos proporciones de suelo/agua (1:1 y 1:5) para comparar la relación más concentrada que representa el riego en zonas semiáridas con la recomendada por la OECD (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico). Los valores obtenidos se ajustaron bien a las ecuaciones no lineales de Freundlich y Langmuir, excepto para una muestra de suelo (FV). Se obtuvieron valores similares de los parámetros de adsorción usando métodos no linealizados y linealizados (Solver y LMMPPro). Solo los suelos con marcadas propiedades ándicas (EH) o la mayor cantidad de arcillas (GC2), no alcanzaron el estado de saturación, especialmente en la relación suelo/agua más diluida (1:5).

El valor de la adsorción máxima (S_{max}) osciló entre 3 y 372 mg kg⁻¹. Los valores obtenidos para la constante de adsorción de Langmuir (K_L) fueron bastante bajos (0.001-0.07 L kg⁻¹) y la constante de adsorción (K_d) fue unos órdenes de magnitud superior que K_L (0.04-0.52 L kg⁻¹). La constante de Freundlich (K_F) osciló entre 0.6-1.7 mg¹⁻ⁿ Lⁿ kg⁻¹) y el factor de retardo (R_F) entre 1.2 y 1.9.

La proporción agua/suelo afectó en gran medida a la capacidad de adsorción, especialmente en los suelos EH and GC2. Tanto S_{max} como K_d fueron mayores para 1:5 que para la relación 1:1. La baja S_{max} y K_d obtenida para 1:1 coincide con el alto contenido de DOC.

El contenido en materia orgánica (MO) es un componente importante en la adsorción en suelos. El valor de K_{oc} (coeficiente de partición del Carbono Orgánico; 3.29 y 2.89) calculado por las dos ecuaciones de correlación que utilizan el coeficiente de reparto octanol/agua, K_{ow} , (Karickhoff et al, 1979: $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$ y Sontheimer et al, 1983: $\log K_{oc} = 0.807 \log K_{ow} + 0.068$, respectivamente) no coincidió con los datos experimentales (1.0-1.5), cuando se utiliza la ecuación $K_{oc} = K_d/f_{oc}$.

1.5.4. CAPÍTULO 5: Monitoreo de contaminantes emergentes y metales pesados en un acuífero volcánico con diferentes fuentes de entrada y procesos hidrológicos

La caracterización hidrogeoquímica del acuífero a partir de los pozos de la red de control pone de manifiesto una progresiva salinización del agua subterránea desde la cumbre hacia la costa, con aguas bicarbonatadas sódicas en la cumbre y cloruradas sódicas con altos contenidos en nitratos en los dos pozos situados en la costa. El pozo W3 muestra un enriquecimiento en CO₂ de origen volcánico. Los contenidos en $\delta^{15}\text{N}$ de los nitratos disueltos en el agua de riego apuntan a un origen orgánico, mientras que $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de los nitratos disueltos en el agua subterránea reflejan la mezcla entre el origen orgánico del agua de riego y el origen inorgánico del agua del acuífero. Las determinaciones de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos disueltos muestran el origen marino del agua de riego y la influencia marina del agua subterránea, así como la contribución de gases endógenos en el pozo W3.

La determinación de sustancias prioritarias y contaminantes emergentes en el agua de riego del Campo de Golf durante dos años de muestreo trimestral dio como resultado la existencia de 20 sustancias prioritarias, once plaguicidas y seis hidrocarburos poliaromáticos, aunque siempre por debajo del límite permitido.

Los plaguicidas que superaron ocasionalmente los 100 ngL⁻¹ en el agua subterránea son clorpirifós etil, terbutilazina, diurón, terbutrina, procimidona, atrazina y propazina, con contenidos y frecuencias variables pero frecuentemente por encima del 50%. El plaguicida prioritario HCB fue detectado con una frecuencia del 83%, aunque con valores casi constantes por debajo de 10 ngL⁻¹. Otros plaguicidas detectados en el agua de riego y/o agua subterránea fueron oxifluorfenó y clorfenvifós. Se detectó diazinón en junio de 2011 en el pozo W4, situado en la costa y coincidiendo con contenidos por encima de lo usual (20 ngL⁻¹) en clorpirifós etil, terbutilazina, diurón, terbutrín, atrazina y propazina. No se ha constatado la existencia de una evolución temporal clara en las determinaciones de HCB, aunque puede que exista un ligero incremento en febrero, lo que concuerda con su larga vida media, de 3-6 años. Clorpirifós etil presenta sus valores más altos en verano y su presencia en la zona es consistente con la existencia de flujos preferenciales de transporte en acuíferos volcánicos debidos a eventos de contaminación ocasionales, dado que debería ser estable en suelos. Los contenidos en plaguicidas muestran una relación clara con la salinidad y altos contenidos en nitratos en el pozo W4, situado en la zona de costa, que además muestra una hidroquímica variable en el tiempo.

Los Hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados con frecuencias del 100% en el agua de riego y agua subterránea son fluoreno, fenantreno y pireno, aunque con bajas concentraciones debido a que no hay actividad industrial en la zona, por lo que se considera que no tienen un alto impacto ambiental. Otros compuestos detectados con

frecuencias mayores del 25% y concentraciones bajas son antraceno, acenaftileno y criseno. Los metales pesados más frecuentes son Zn, Cu (con la mayor concentración en el agua de riego) y Ni (con la mayor concentración en el pozo W3). Zn y Ni se detectaron siempre en el agua de riego y en más de un 80% en el agua subterránea. Cd, Ni y Pb no excedieron nunca las concentraciones máximas establecidas para las aguas superficiales (2008/105/EC y 2013/39/EC) y en ningún caso se detectó Hg. El pozo W4 presentó las concentraciones más altas de metales pesados, aunque no se espera que existan problemas ambientales con estos compuestos y en las aguas subterráneas los valores pueden proceder de las instalaciones de los propios pozos. Los productos farmacéuticos antipirina y acetamonofén se detectaron más frecuentemente en el agua de riego que en el agua subterránea, con altas concentraciones ocasionales.

CAPÍTULO 2

TWENTY FIVE YEARS USING RECLAIMED
WATER TO IRRIGATE A GOLF COURSE IN
GRAN CANARIA

Twenty-five years using reclaimed water to irrigate a golf course in Gran Canaria

E. Estevez¹, M. C. Cabrera¹, J. R. Fernandez-Vera², J. M. Hernandez-Moreno³,
V. Mendoza-Grimon⁴ and M. P. Palacios-Diaz^{4*}

¹ Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Campus Tafira.
35017 Las Palmas de Gran Canaria. Spain

² Granja Agrícola Experimental del Cabildo de Gran Canaria. Las Palmas Arucas, km 6,5. 35416 Arucas. Spain

³ Departamento de Edafología y Geología. Facultad de Biología. Universidad de La Laguna.
38204 La Laguna. Spain

⁴ Departamento de Patología Animal, Producción Animal y Ciencia y Tecnología de los Alimentos.
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. 35416 Arucas. Spain

Abstract

Low focus in water management and short time data availability are the main limiting factors for reclaimed water project analysis. One of the oldest Spanish golf courses with a medium period of available data was selected to study and describe the medium time effects (25 years) on soil and aquifer as a consequence of reclaimed water reuse, and to compare the experimental results with reclaimed water quality criteria under a sustainability point of view. An excess of reclaimed water (83%) is used for this golf course irrigation in spite of the high water price (€ 0.4 m⁻³). The excess water reduced the risk of substances accumulation in soils, but for several of them the foresaid excess increased the possibility of polluting the aquifer (nitrates). Experimental data confirmed sustainability water quality criteria which predicted phosphorus and boron accumulation in soil. Soil characteristics and water management have to be also considered as critical factors to explain water quality effects in land and environmental conditions.

Additional key words: medium time irrigation; reclaimed water; reuse; soil; sustainability and risk; water quality.

Resumen

Veinticinco años regando con agua depurada un campo de golf en Gran Canaria

Tradicionalmente se ha prestado escasa atención a la importancia del manejo del agua sobre los efectos de la reutilización en el suelo, la especie regada y el medio ambiente. Además no suelen estar disponibles series de datos lo suficientemente largas para poder aplicar los criterios de sostenibilidad. Por ello se ha realizado este estudio en uno de los campos de golf más antiguos de España, Real Club de Golf de Las Palmas, que dispone de series de datos muy completas. Se ha comprobado que, pese al alto precio pagado por el agua (0,4 € m⁻³), se riega con un exceso muy elevado (83%). Este exceso reduce el riesgo de acumulación de sustancias en el suelo pero potencia su posible llegada al acuífero, como ocurre con los nitratos. Asimismo, se ha comprobado la validez de los criterios de sostenibilidad, que predicen la acumulación de sustancias en el suelo (P y B), y el efecto de las características del suelo y el manejo del agua en la respuesta del medio a la misma, por lo que también deben ser considerados factores críticos de análisis.

Palabras clave adicionales: calidad del agua; reutilización; riego a medio plazo; sostenibilidad y riesgo; suelo.

Introduction

Reclaimed water project success is based on considering not only risk principles but also the sustainability

point of view (Jensen *et al.*, 2001). Apart from the papers related to sanitary aspects there are many papers analysing water quality but many of them consider agronomical criteria proposed for conventional resources

* Corresponding author: mpalacios@dpat.ulpgc.es
Received: 20-10-09; Accepted: 30-09-10.

Abbreviations used: COD (chemical oxygen demand), EC (electrical conductivity), ETo (reference crop evapotranspiration), LF (leaching fraction), OM (organic matter), SAR (sodium adsorption ratio), SS (suspended solids).

CAPITULO 2.

25 Years using reclaimed water to irrigate a golf course in Gran Canaria

Abstract

Low focus in water management and short time data availability are the main limiting factors for reclaimed water project analysis. One of the oldest Spanish golf courses with a medium period of available data was selected to study and describe the medium time effects (25 years) on soil and aquifer as a consequence of reclaimed water reuse, and to compare the experimental results with reclaimed water quality criteria under a sustainability point of view. An excess of reclaimed water (83%) is used for this golf course irrigation in spite of the high water price (€ 0.4 m⁻³). The excess water reduced the risk of substances accumulation in soils, but for several of them the foresaid excess increased the possibility of polluting the aquifer (nitrates). Experimental data confirmed sustainability water quality criteria which predicted phosphorus and boron accumulation in soil. Soil characteristics and water management have to be also considered as critical factors to explain water quality effects in land and environmental conditions.

Additional key words: medium time irrigation; reclaimed water; reuse; soil; sustainability and risk; water quality.

Resumen

Veinticinco años regando con agua depurada un campo de golf en Gran Canaria

Tradicionalmente se ha prestado escasa atención a la importancia del manejo del agua sobre los efectos de la reutilización en el suelo, la especie regada y el medio ambiente. Además no suelen estar disponibles series de datos lo suficientemente largas para poder aplicar los criterios de sostenibilidad. Por ello se ha realizado este estudio en uno de los campos de golf más antiguos de España, Real Club de Golf de Las Palmas, que dispone de series de datos muy completas. Se ha comprobado que, pese al alto precio pagado por el agua (0,4 € m⁻³), se riega con un exceso muy elevado (83%). Este exceso reduce el riesgo de acumulación de sustancias en el suelo pero potencia su posible llegada al acuífero, como ocurre con los nitratos. Asimismo, se ha comprobado la validez de los criterios de sostenibilidad, que predecían la acumulación de sustancias en el suelo (P y B), y el efecto de las características del suelo y el manejo del agua en la respuesta del medio a la misma, por lo que también deben ser considerados factores críticos de análisis.

Palabras clave adicionales: calidad del agua; reutilización; riego a medio plazo; sostenibilidad y riesgo; suelo.

2.1. INTRODUCTION

Reclaimed water project success is based on considering not only risk principles but also the sustainability point of view (Jensen et al., 2001). Apart from the papers related to sanitary aspects there are many papers analysing water quality but many of them consider agronomical criteria proposed for conventional resources (e.g. Ayers and Westcot, 1985). Reclaimed water usually contains appreciable quantities of nutrients as nitrogen (N) and phosphorus (P) or boron (B) which can affect soils, crops or environment. That is why for reclaimed water projects analysis, agronomical criteria based on short time consideration (risk) has to be complemented by other criteria considering long time effects (sustainability) (ANZECC-ARMCANZ, 2000; USEPA, 2004). At the same time, reclaimed water consequences are based not only on water quality as same as on irrigation design and water management (Assadian et al., 2005; Palacios et al., 2008). Thus, low focus in water management and short time data availability are the main limiting factors for reclaimed water project analysis.

A Spanish project named «CONSOLIDER-TRAGUA », related mainly with reclaimed water quality and management aspects is financed by Spanish Ministry of Science and Innovation. A golf course «Real Club de Golf de Las Palmas», one of the oldest of Spain and with a long period of available data, was selected to study sustainability and risk water quality criteria suitability.

Irrigation with reclaimed water from the Las Palmas de Gran Canaria treatment plant is used since 1976. Effluent quality improvement has been associated with water treatment plant modifications. Since 2002, the effluent quality significantly enhanced due to the installation of a desalination treatment (BOC, 1999; Fernández, Consejo Insular de Aguas personal communication, 2009).

The aims of this paper were: to describe the medium time effects (25 years) on soil and aquifer as a consequence of reclaimed water reuse, considering also the water management applied, and to compare the experimental results with reclaimed water quality criteria under a sustainability point of view.

2.2. MATERIAL AND METHODS

Bandama golf course is situated in the midlands of Gran Canaria north-eastern coast (Fig. 2.1), with an annual rainfall of 300 mm. A surface of 14.5 ha is irrigated by spraying since 1983, using 92.8 L min⁻¹ at 600 kPa. Sprinklers are 21.5 m apart, as presented in Figure 2.2. Part of the golf course was established on the natural soil, in situ (pyroclastic material of 2,000 years old), while the soil for the other fairway was transported from nearby agricultural lands.



Figure 2.1. Bandama golf-course location and fairways details.

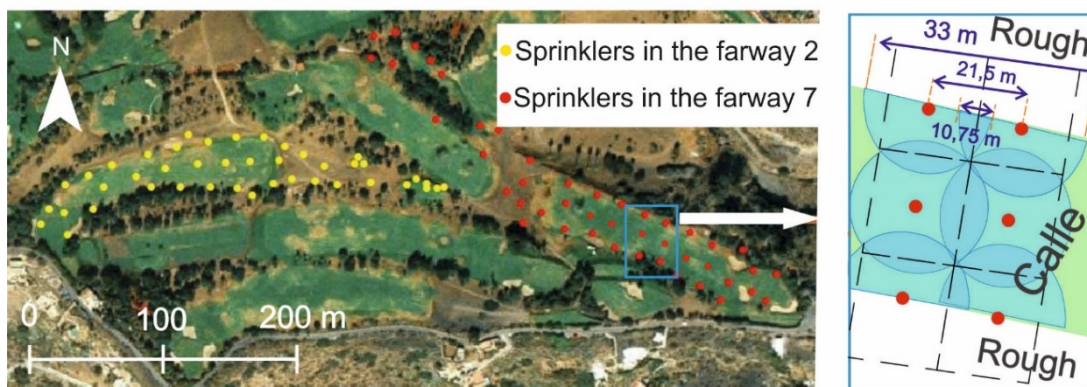


Figure 2.2. Sprinkler distribution (detail on the right) on fairways 2 and 7.

Part of the golf course was established on the natural soil, in situ (pyroclastic material of 2,000 years old), while the soil for the other fairway was transported from nearby agricultural lands.

The following data are available: rainfall from a rain gauge data (Fig. 2.3) and reference crop evapotranspiration (E_{To} , Thornthwaite method; Jensen et al., 1990) since 1961; water consumption measured by a water flow meter since 1981 (Fig. 2.3), and a medium time series (since 1982) sampled from a reservoir with a few water quality available variables: salinity, pH and suspended solids (SS). Twenty-two samples from the same reservoir before the desalination treatment installation were analyzed to determine the following water quality parameters (Fig. 2.4): Sodium Adsorption Ratio (SAR), Electrical Conductivity (EC), pH, Nitrates (ionic chromatography), Chemical Oxygen Demand (COD, potassium chromate method 6060, ISO 1989), and SS.

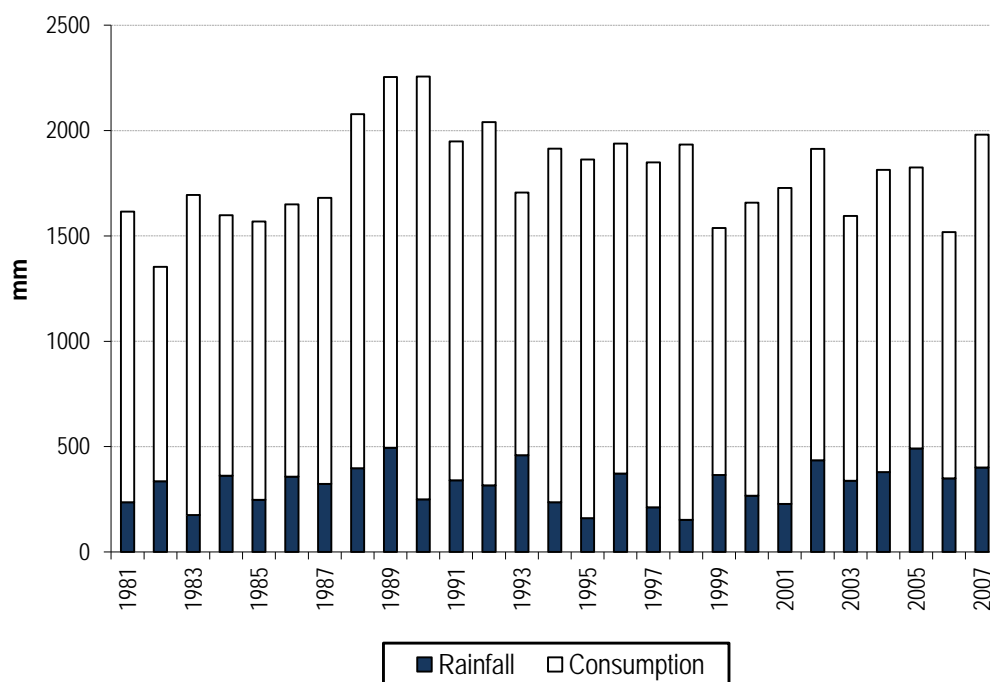


Figure 2.3. Rainfall (mm) and reclaimed water consumption (mm) data since 1981.

One lysimeter (Drain Gouge, Decagon Devices, Inc.) was installed in November of 2008 in the fairway 12 to sample the water that percolates through the *in situ* soil, under the root system. Water from the aquifer was sampled in the gallery “El Culatón”, just below the golf course (Fig. 2.1). The quality of the reclaimed, lysimeter and aquifer water from 2008 to 2009 is presented in table 2.1, as described using 13 variables.

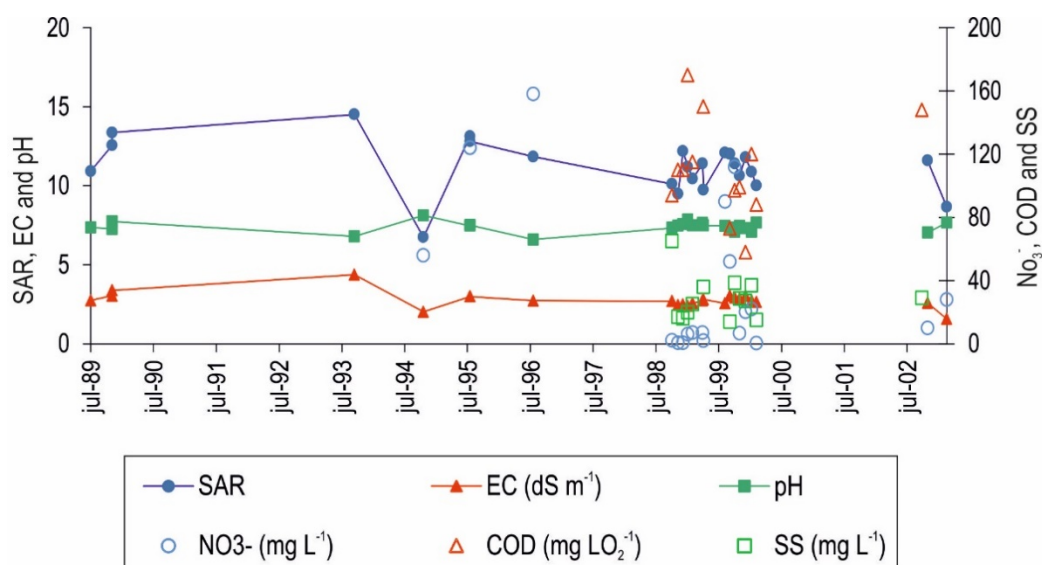


Figure 2.4. Water quality parameters along time: Sodium Adsorption Ratio (SAR), Electrical Conductivity (EC), pH, in the main Y exe and Nitrates, Chemical Oxygen Demand (COD) and suspended solids (ss) in the second Y exe.

Soil study was started in January 2008 describing soil profiles from the two soil types as determined by their origin: the natural soil, in situ (pyroclastic material represented by fairway 7) and the transported soil from agricultural lands, represented by fairway 2. Twenty one soil samples from both top profiles (from 0 to 0.15 m) were analysed: 6 from the lane and 5 from the rough (fairway 7), and 5 from the lane and 5 from the rough (fairway 2). A second period of sampling was done in the same places on 2009.

Table 2.1. Quality of the reclaimed, lisimeter and aquifer water, described using 12 parameters. EC is expressed in dSm^{-1} and ions in mg L^{-1} .

Date	Irrigation water						Lysimeter water						W. Gallery El Culatón		
	07 Nov 08	12 Feb 09	19 Feb 09	12 Mar 09	18 Mar 09	Average	13 Nov 08	03 Feb 09	12 Feb 09	19 Feb 09	18 Mar 09	Average	12 Nov 08	28 Jan 09	Average
pH	7.3	7.1	7	8.1	7.3	7.36 ^a	8	8.6	8.6	8.3	8.1	8.32 ^b	7.5	7.9	7.7 ^{ab}
EC	1.02	0.84	0.74	0.81	1.11	0.91 ^a	1.74	2.31	1.72	2.24	3.12	2.2 ^b	1.67	1.65	1.67 ^b
Na ⁺	171.5	136.8	118.9	124	170	144 ^a	323.6	474.4	517.9	504	647	493.4 ^c	305	301	303 ^b
K ⁺	11.2	12	11.6	11	14	12 ^a	31.8	36	39.7	40.4	48	39.2 ^c	7.4	7.6	7.5 ^a
Ca ²⁺	12.3	16.1	15.2	19	17	15.9 ^b	25.9	29.8	25.5	25.2	28	26.9 ^c	8.4	8.6	8.5 ^a
Mg ²⁺	6.8	7.8	6.8	12	8.9	8.5 ^a	9	14.8	15.3	14.7	19	14.6 ^b	9.7	9.8	9.75 ^{ab}
Cl ⁻	207	169.1	149.9	141	211	175.6 ^a	297	194	161.7	153.8	387	238.7 ^{ab}	332.4	329.1	330.7 ^b
HCO ₃ ⁻	118.3	109.2	108.6	153	179	-	396.5	-	-	-	-	-	140.3	128.1	-
NO ₃ ⁻	29.2	9	4	21	18	16 ^a	1.3	81	75	70	17	48.9 ^a	47	54	50.5 ^a
NH ₄ ⁺	0.6	<0.03	0.4	0.3	13	2.9 ^a	6.04	6.9	4.64	2.89	2	4.5 ^a	<0.03	<0.03	0.01 ^a
P	0.7	1.3	1.6	<0.1	<0.1	0.7 ^a	0.2	<0.1	0.3	2.5	0.8	0.76 ^a	0.6	0.4	0.5 ^a
B	1.46	1.094	1.061	1	1	1.09 ^a	7.44	4.93	4.447	4.402	4.22	5.09 ^b	0.5	0.5	0.5 ^a
SAR	7.0	6.3	5.5	8.3	6.8	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- : no available data.

Kikuyu grass (*Pennisetum clandestinum*), a C4 plant well adapted to hot environments and saline and high boron content in soils, is the main species. Water dose increases from winter to summer, with a minimum of 1 mm per week and a maximum of 7 mm per day.

The chemical fertilization was done once a month on the fairways using granulated calcium nitrate. Neither phosphorous nor potassium were applied.

The data were analyzed by t-test with the SPSS software (SPSS Inc., 2008).

2.3. RESULTS

Water applied

Using rainfall and reclaimed water consumption data since 1981 (Fig. 2.3), the water balance comparing water consumption and needs, considering 1 as the water consumption coefficient for the kikuyu grass (*Pennisetum clandestinum*), was calculated to estimate the water excess supplied. Thus, as during the 1990s decade the average amount of water supplied was $1,672 \text{ mm yr}^{-1}$ while ETo was 746 mm yr^{-1} , a water excess of 125% can be estimated, even without considering the amount of rainfall. Since 1999, as a consequence of the reduction on the water consumption, the water excess was reduced to about 83%, higher than needed for leaching fraction (LF).

Figure 2.4 presents results of water quality parameters sampled from the reclaimed water reservoir before the desalination treatment installation. Occasional high values were removed to obtain the average values: 110 ± 31 mg/L O₂ (COD) and 28 ± 14 mg/L (SS). Considering the high values for nitrate and the excess of water used it would be foreseeable to find appreciable amount of nitrates in the aquifer, as measured in the water gallery (Table 2.1). Before the desalination treatment installation the moderate-high SAR values are balanced by the high water salinity (Fig. 2.5-1), avoiding the risk to affect the soil structure. After the desalination treatment, in spite of the reduction in SAR (Table 2.1), the water quality induces a slight to moderate reduction in rate of infiltration (Fig. 2.5-2). Except for the phosphorus, all the parameters are higher in lysimeter than in irrigation water although the differences in nitrates and ammonia were no significant.

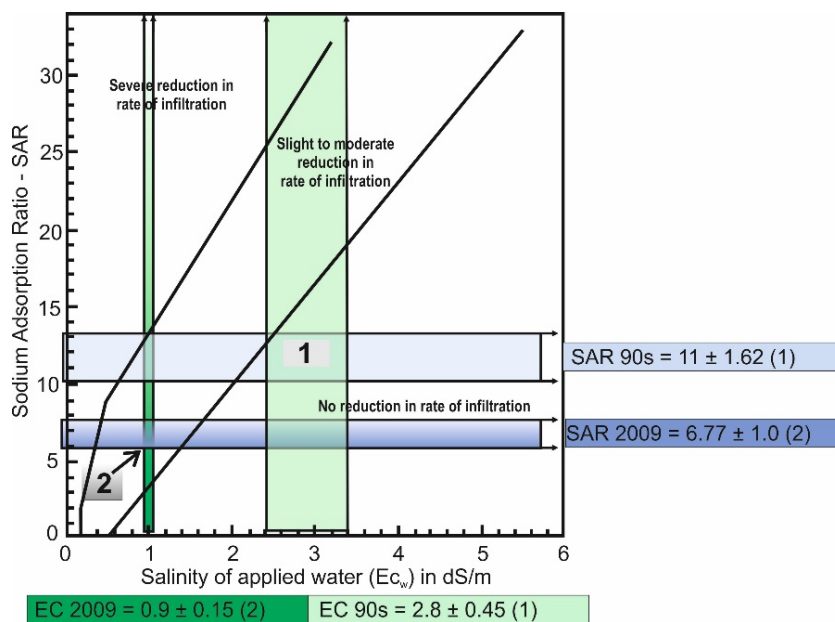


Figure 2.5. Risk of reduction in rate of infiltration in relation of sodium adsorption ratio (SAR) and electrical conductivity (EC), comparing irrigation water quality before (1) and after (2) the desalination treatment installation. Adapted from Rhoades (1977) and Oster and Schroer (1979).

Effects on soil properties

Table 2.2 shows the average and standard deviation for the main soil variables measured in both top soils: fairway 2 and fairway 7 and respective roughs, during 2008 and 2009. The salinity in 2009 was lower than in 2008, showing the most pronounced decrease in the more saline soil in 2008. There was an abnormally high value in 2008 of the rough of transported soil value. Also, organic matter (OM) percentage was lower in 2009. There was not a clear difference between fairway and rough, but we could distinguish higher values for the transported soil than for in situ soil. There was not a significant difference in nitrates, except in the rough of the in situ soil, where the values decreased from 2008 to 2009. Although not significant, there was a trend of reduction of phosphorus values over time. Phosphorus concentration was higher in the transported soil from the in situ soil and the same increase was observed on the fairway compared to

the rough. For boron there was not a clear trend over time, and abnormally high values could be found on the fairway in 2008.

Table 2.2. Statistical analysis (average and standard deviation) of main soil variables measured during 2008 and 2009 sampled in both top soils: fairway 2 and fairway 7 and respective roughs. Electrical conductivity (EC) is esteemed in 1:5 and expressed in dS m^{-1} ; organic matter (OM) is expressed in % of the total soil; and nitrate (NO_3^-), phosphorus (P) and boron (B) are expressed in mg of nutrient per kg of soil. Different letters express significant differences.

	Date	EC 1:5 ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$)		O.M (%)		NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		P ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		B ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
		Average	sd	Average	sd	Average	sd	Average	sd	Average	sd
Fairway 2	Jan 2008	0.19 ^{ab}	0.04	6.74 ^b	0.68	54.8 ^a	48.32	144.0 ^b	18.28	5.7 ^a	0.96
	March 2009	0.13 ^a	0.04	3.63 ^a	0.68	25.2 ^a	48.32	88.8 ^{ab}	18.28	5.7 ^a	0.96
Rough 2	Jan 2008	0.31 ^b	0.04	7.98 ^b	0.76	66.5 ^a	54.02	83.2 ^{ab}	16.69	9.6 ^b	0.88
	March 2009	0.13 ^a	0.04	2.72 ^a	0.76	19.3 ^a	54.02	95.2 ^{ab}	16.69	5.9 ^a	0.88
Fairway 7	Jan 2008	0.21 ^{ab}	0.03	5.53 ^{ab}	0.62	119.8 ^a	44.11	83.2 ^{ab}	16.69	9.6 ^b	0.88
	March 2009	0.12 ^a	0.03	3.06 ^a	0.62	27.8 ^a	44.11	95.2 ^{ab}	16.69	5.9 ^a	0.88
Rough 7	Jan 2008	0.15 ^a	0.04	4.10 ^{ab}	0.68	66.5 ^a	54.02	85.0 ^{ab}	20.44	5.2 ^a	1.07
	March 2009	0.15 ^a	0.04	3.62 ^{ab}	0.68	19.3 ^a	54.02	60.5 ^a	20.44	6.1 ^{ab}	1.07

Figure 2.6 compares actually supplied water values to LF requirements, assuming the crop water pattern for sprinkler irrigation (Ayers and Westcot, 1985). These values are consistent with the top soil EC effectively sampled in 2009 (Table 2.2), expressed as EC in soil saturated extract and shown also in Figure 2.6 as a circle.

Effects on groundwater

As mentioned, groundwater was sampled in this study from El Culatón water gallery, which supposedly collects the irrigation drainage from the golf-course. Two samples were analyzed (Table 2.1), allowing to conclude that groundwater chemistry was stable. Comparing groundwater and lysimeter drainage data, an increase on conductivity, chloride and sodium was observed, as well as an important decrease on calcium, potassium and magnesium. Nitrates on groundwater were around 50 mg L^{-1} (below lysimeter drainage values in most samples) and ammonium, as expected, was not found. Boron decreased to 0.5 mg L^{-1} . Nevertheless, the hydrogeology of the area points out the existence of different recharge sources (e.g. precipitation, downstream refill of the aquifer, irrigation returns from crops on the area, etc) for this perched aquifer. The chemistry of El Culatón gallery indicates a mixed nature of sources that is under study.

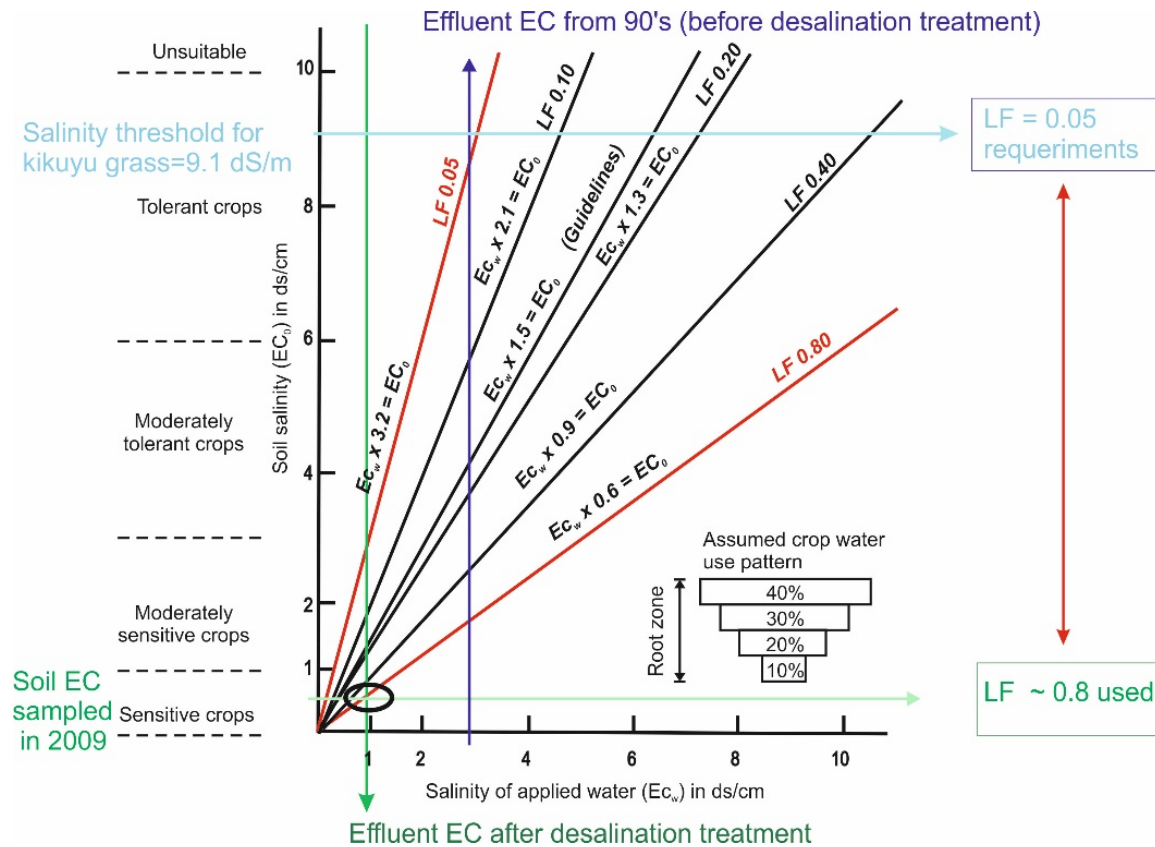


Figure 2.6. Leaching fraction (LF) required (grey) for kikuyu grass cultivation and LF effectively used (black), as demonstrated by the soil EC sampled in 2009 (circle), assuming the crop water pattern for sprinkler irrigation. Adapted from Ayers and Westcot (1985).

2.4. DISCUSSION

Although decreasing in time, the water used for golf course irrigation is still excessive in the Canary Islands (83% more than needed by the plants) in spite of its high price (€ 0.4 m⁻³). As shown in Figure 2.6 this waste of water cannot be justified by the requirements on leaching fraction.

In spite of the apparent water quality improvement after the desalination process, if physical soil characteristics are considered the water goes from no risk of reduction of rate of infiltration (before desalination: 1 in Fig. 2.5) to slight to moderate reduction in rate of infiltration (after desalination: 2 in Fig. 2.5) as demonstrated by Oster and Schroer (1979).

A high spatial variability was found on top soils of this golf course. Even considering the differences of soils (in situ and transported) and the water management applied to fairways and roughs, other authors mentioned the same rank of variability in field conditions studies (Román et al., 2002). Coefficients of variation of 20-25% were calculated for EC and OM, while for nitrates, P and B the values were higher (about 50%). A wider variation was found in the rough (as a consequence of poor water management) and in the transported soil. Values of EC, OM and nitrates measured in 2009 were lower

than in 2008, probably as a consequence of the higher rainfall (MARM, 2009), as mentioned by other authors (Caballero et al., 2001; Bustos et al., 2006). High boron contents in soil were related to the usage of non conventional resources from ocean origin for a long time.

The soil and aquifer data obtained in this field study were consistent with the sustainability water criteria. After desalination, water quality improvement allows short term water reuse for N, P and B (USEPA, 2004), but P and B values, consistent with soil accumulation data, are not acceptable for long term irrigation. An excess of reclaimed water is used for this golf course irrigation in spite of the high water price. The excess water reduced the risk of substances accumulation in soils, but for several of them the foresaid excess increased the possibility of polluting the aquifer. Soil characteristics and water management has to be considered as critical factors to explain water quality effects in land and environmental conditions.

Acknowledgements

The present study is financed by CONSOLIDER-TRAGUA “(CSD2006-00044). The authors are grateful for the “Real Club de Golf de Las Palmas” and their staff, especially D. Pelayo Navarro. Authors are also grateful for Laboratorio de la Granja Agrícola Experimental del Cabildo de Gran Canaria for the water and soil chemical analysis.

CAPÍTULO 3

SCREENING OF EMERGING CONTAMINANTS
AND PRIORITY SUBSTANCES (2008/105/EC)
IN RECLAIMED WATER FOR IRRIGATION AND
GROUNDWATER IN A VOLCANIC AQUIFER
(GRAN CANARIA, CANARY ISLANDS, SPAIN)



Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain)

Esmeralda Estévez^a, María del Carmen Cabrera^a, Antonio Molina-Díaz^b, José Robles-Molina^b, María del Pino Palacios-Díaz^{c,*}

^a Department of Physics, University of Las Palmas de Gran Canaria, 35017, Canary Islands, Spain

^b Analytical Chemistry Research Group, Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Jaén, 23071, Jaén, Spain

^c Department of Animal Pathology, Animal Production and Science and Food Technology, University of Las Palmas de Gran Canaria, 35413, Canary Islands, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2012

Received in revised form 8 June 2012

Accepted 9 June 2012

Available online 2 August 2012

Keywords:

Emerging contaminants

Reclaimed water

Groundwater

Irrigation

Volcanic zone

Chlorpyrifos ethyl

ABSTRACT

In semiarid regions, reclaimed water can be an important source of emerging pollutants in groundwater. In Gran Canaria Island, reclaimed water irrigation has been practiced for over thirty years and currently represents 8% of water resources. The aim of this study was to monitor contaminants of emerging concern and priority substances (2008/105/EC) in a volcanic aquifer in the NE of Gran Canaria where the Bandama Golf Course has been sprinkled with reclaimed water since 1976. Reclaimed water and groundwater were monitored quarterly from July 2009 to May 2010. Only 43% of the 183 pollutants analysed were detected: 42 pharmaceuticals, 20 pesticides, 12 polycyclic aromatic hydrocarbons, 2 volatile organic compounds and 2 flame retardants. The most frequent compounds were caffeine, nicotine, chlorpyrifos ethyl, fluorene, phenanthrene and pyrene. Concentrations were always below 50 ng L^{-1} , although some pharmaceuticals and one pesticide, chlorpyrifos ethyl, were occasionally detected at higher concentrations. This priority substance for surface water exceeded the maximum threshold ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) for pesticide concentration in groundwater (2006/118/EC). Sorption and degradation processes in soil account for more compounds being detected in reclaimed water than in groundwater, and that some contaminants were always detected in reclaimed water, but never in groundwater (flufenamic acid, propylphenazone, terbutryn and diazinon). Furthermore, erythromycin was always detected in reclaimed water (exceeding occasionally $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$), and was detected only once in groundwater. In contrast, some compounds (phenylephrine, nifuroxazide and miconazole) never detected in reclaimed water, were always detected in groundwater. This fact and the same concentration range detected for the groups, regardless of the water origin, indicated alternative contaminant sources (septic tanks, agricultural practices and sewerage breaks). The widespread detection of high adsorption potential compounds, and the independence of concentration with origin and depths, indicate the existence of preferential flows phenomena as potential contamination route in volcanic fractured materials.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the improvement of analytical methods has led to the discovery of emerging contaminants in the environment. This results in increased interest and has become one of the priority research areas of major organisations (World Health Organization, the Agency for Environmental Protection, the European Commission). Emerging contaminants are defined as chemicals whose presence in the environment has recently been detected, and their ecological and health effects are causing growing concern. They include pharmaceuticals, personal care products, pesticides and disinfectants, among others. It is not necessary for these contaminants to persist in the environment to cause

negative effects since their high transformation/removal rates can be compensated by their continuous introduction into the environment (Daughton, 2004; Daughton and Ternes, 1999; Petrović et al., 2003; Sedlak et al., 2000). More ecotoxicological data and contribution of risk are required for most of these compounds, or for combinations of them, to allow predictions of ecological and human health effects (Fent et al., 2006; Jjemba, 2008).

Only 33 of those compounds have been included in the list of priority substances in surface water (DIR 2008/105/EC), while the threshold values for total and individual pesticides (0.5 and $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively) and their metabolites and degradation products have been established in the Daughter Groundwater Directive (2006/118/EC) for the European Union Water Framework Directive (2000/60/EC).

Recently, Lapworth et al. (2012) reviewed existing occurrence data in groundwater for a range of emerging organic contaminants

* Corresponding author. Tel.: +34 928454353; fax: +34 928451142.
E-mail address: mpalacios@dpatalupgces (M.P. Palacios-Díaz).

CAPITULO 3.

Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain)

Abstract

In semiarid regions, reclaimed water can be an important source of emerging pollutants in groundwater. In Gran Canaria Island, reclaimed water irrigation has been practiced for over thirty years and currently represents 8% of water resources. The aim of this study was to monitor contaminants of emerging concern and priority substances (2008/105/EC) in a volcanic aquifer in the NE of Gran Canaria where the Bandama Golf Course has been sprinkled with reclaimed water since 1976. Reclaimed water and groundwater were monitoring quarterly from July 2009 to May 2010. Only 43% of the 183 pollutants analysed were detected: 42 pharmaceuticals, 20 pesticides, 12 polyaromatic hydrocarbons, 2 volatile organic compounds and 2 flame retardants. The most frequent compounds were caffeine, nicotine, chlorpyrifos ethyl, fluorene, phenanthrene and pyrene. Concentrations were always below 50 ng L⁻¹, although some pharmaceuticals and one pesticide, chlorpyrifos ethyl, were occasionally detected at higher concentrations. This priority substance for surface water exceeded the maximum threshold (0.1 µg L⁻¹) for pesticide concentration in groundwater (2006/118/EC). Sorption and degradation processes in soil account for more compounds being detected in reclaimed water than in groundwater, and that some contaminants were always detected in reclaimed water, but never in groundwater (flufenamic acid, propyphenazone, terbutryn and diazinon). Furthermore, erythromycin was always detected in reclaimed water (exceeding occasionally 0.1 µg L⁻¹), and was detected only once in groundwater. In contrast, some compounds (phenylephrine, nifuroxazide and miconazole) never detected in reclaimed water, were always detected in groundwater. This fact and the same concentration range detected for the groups, regardless of the water origin, indicated alternative contaminant sources (septic tanks, agricultural practices and sewerage breaks). The widespread detection of high adsorption potential compounds, and the independence of concentration with origin and depths, indicates the existence of preferential flows phenomena as potential contamination route in volcanic fractured materials.

Keywords: Emerging contaminants; Reclaimed water; Groundwater; Irrigation; Volcanic zone; Chlorpyrifos ethyl.

3.1. Introduction

In recent years, the improvement of analytical methods has led to the discovery of emerging contaminants in the environment. This results in increased interest and has become one of the priority research areas of major organisations (World Health Organization, the Agency for Environmental Protection, the European Commission). Emerging contaminants are defined as chemicals whose presence in the environment has recently been detected, and their ecological and health effects are causing growing concern. They include pharmaceuticals, personal care products, pesticides and disinfectants, among others. It is not necessary for these contaminants to persist in the environment to cause negative effects since their high transformation/removal rates can be compensated by their continuous introduction into the environment (Daughton, 2004; Daughton and Ternes, 1999; Petrović *et al.*, 2003; Sedlak *et al.*, 2000). More ecotoxicological data and contribution of risk are required for most of these compounds, or for combinations of them, to allow predictions of ecological and human health effects (Fent *et al.*, 2006; Jjemba, 2008).

Only 33 of those compounds have been included in the list of priority substances in surface water (DIR 2008/105 EC), while the threshold values for total and individual pesticides (0.5 and 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectively) and their metabolites and degradation products have been established in the Daughter Groundwater Directive (2006/118/EC) for the European Union Water Framework Directive (2000/60/EC).

Recently, Lapworth *et al.* (2012) reviewed existing occurrence data in groundwater for a range of emerging organic contaminants from main sources and pathways: wastewater effluents, septic tanks, hospital effluents, livestock activities, subsurface storage of household and industrial waste, and groundwater-surface water exchange. In Wastewater Treatment Plants (WWTP), removal of emerging compounds in sludge is a dominant process for hydrophobic compounds, whereas persistent hydrophilic compounds are present mainly in effluents. If these compounds, their metabolites and transformation products are not eliminated during sewage treatment, they may enter the aquatic environment. This fact depends on reclaimed water quality, soil and subsurface environment characteristics such as mineralogy and organic matter content (Blackwell *et al.*, 2007; Drillia *et al.*, 2005; Löffler *et al.*, 2005; Tolls, 2001), transport phenomena and contaminant physicochemical properties (Sedlak and Pinkston, 2001; Wells, 2006). The main processes controlling emerging organic contaminants during migration through soil, unsaturated zone and aquifer are sorption mainly to organic matter and clay minerals, ion exchange, and microbial degradation or transformations. Indeed, contaminant properties, the transit time through unsaturated zone and groundwater residence time, redox conditions and total loading will prove important in determining presence and persistence in groundwater.

Many studies have investigated the fate of these organic micropollutants in groundwater following infiltration of wastewaters (sewage and industrial), artificial recharge and contaminated surface water sources, as well as septic tanks leakage (Lapworth *et al.*, 2012). However, further research is required to determine the reclaimed water irrigation impact on the extent of migration of micropollutants through

soil and unsaturated zone and their potential to leach to groundwater. This research is especially necessary in semiarid zones, where reclaimed water is an important source of irrigation water, and where the introduction of emerging compounds into the environment via irrigation is a highly relevant exposure route (Chefetz *et al.*, 2008; Kinney *et al.*, 2006; Stumpe and Marschner, 2007). In Gran Canaria, reusing treated wastewater for irrigation has been a practice used for more than thirty years given the scarce water resources on the island (Marrero and Palacios, 1996). For this reason of this, the Bandama Golf Course has been selected to characterise the emerging contaminant contents in the area and the processes involved. It has been irrigated with reclaimed water since 1976 and a considerable amount of data, including irrigation water quantity and quality, is available.

The aim of this study was to survey the occurrence of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water used for golf course irrigation and in aquifer in the study area (NE of Gran Canaria, Spain).

3.2. Material and Methods

3.2.1. Location and description of the study area

The Bandama Golf Course is located in the NE of the Gran Canaria Island in the central part of the Las Goteras basin, between 400 m and 500 m high. The Las Goteras basin is included in the N4 zone of the Gran Canaria Water Administration Plan (CIAGC, 1999), which is represented in Figure 3.1. Average precipitation in the area is 300 mm per year, the average annual temperature is 19°C, and minimum humidity in winter and maximum humidity in summer are 78% and 85%, respectively. Since 1976, the Bandama Golf Course has been irrigated with reclaimed water from the Las Palmas de Gran Canaria Wastewater Treatment Plant, where tertiary treatment has consisted in desalination and disinfection since 2002 (Estevez *et al.*, 2010).

The study area is next to the quaternary Bandama volcanic complex, and includes a volcanic caldera (Figure 3.1). Fresh basaltic and basanitic lavas and pyroclastic materials (2,000 years old) outcrop in the area (Hansen and Moreno, 2008). These materials overlie fractured basanitic lava flows and landslide breccias, which cover Miocene phonolites. Interbedded alluvial conglomerates outcrop inside the Bandama Caldera (Fig. 3.S1). The Gran Canaria hydrogeological structure can be sketched as a unique groundwater body recharged by rainfall infiltration that discharges into the sea or some discharging points into springs and ravines. The island has a low permeability “core” (dike sets, intrusive bodies and thermally metamorphosed rocks) with successive covers of younger, more permeable materials where groundwater flow concentrates (Custodio, 2003; SPA-15, 1975). Previous hydrogeological studies in the area (Cabrera *et al.*, 2009) have shown that the groundwater flows from summits to coast (Figure 3.1) follow a preferential flow line through the Las Goteras ravine. The groundwater table head is located 250 m below the Bandama Golf Course and a groundwater flow from the golf course to the ravine has been identified (Fig. 3.1). The aquifer system in the study area is exploited by shaft wells of 2.5-3 m in diameter (“canarian” wells), dug by hand or with

explosives to reach depths in the 15-300 m range. These irrigating wells exploit mainly the fractured Miocene phonolites with equivalent continuous yields lower than 1 L s^{-1} per day (Table 3.1). Groundwater salinity increases from summit to shore. Groundwater hydrochemistry changes from sodium bicarbonate (occasionally with an endogenous gas supply) at the top to chloride sodium bicarbonate in the middle area and to sodium chloride on the coastal fringe. Nitrate contents increase from summit to shore (up to 180 mg L^{-1}), exceeding normative thresholds (Directive 91/676 EEC). This scenario has led to the Regional Canary Islands Government designating a section of the area as a vulnerable zone.

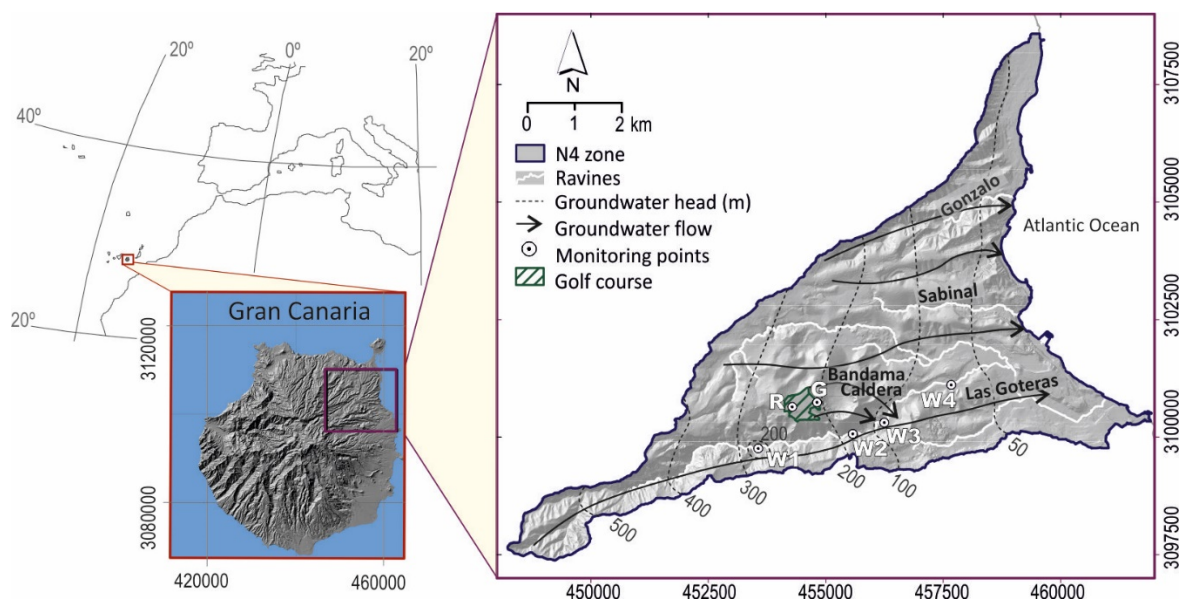


Fig. 3.1. Study area location, monitoring points (reclaimed water: R, large diameter shaft wells: W1–W4 and the El Culatón water gallery: G) and piezometric map for January 2009 (Cabrera *et al.*, 2009, modified).

The above-mentioned study concluded that the water from the El Culatón water gallery (G in Figure 3.2), about 40 m long and located 60 m below the golf course, drains a perched aquifer that receives water from different sources, including golf course leachates. The El Culatón water gallery is located on the west escarpment of the Bandama Caldera and lies above the island water table elevation, in a slipped fractured volcanic breccia, with a constant flow rate of 0.05 L s^{-1} . This perched aquifer presents a stable chemical sodium chloride composition with excesses of Na (300 mg L^{-1}) and nitrates contents (50 mg L^{-1}). The water gallery hydrogeochemistry differs slightly from the groundwater sampled in the wells located at the bottom of the Las Goteras ravine (Cabrera *et al.*, 2009).

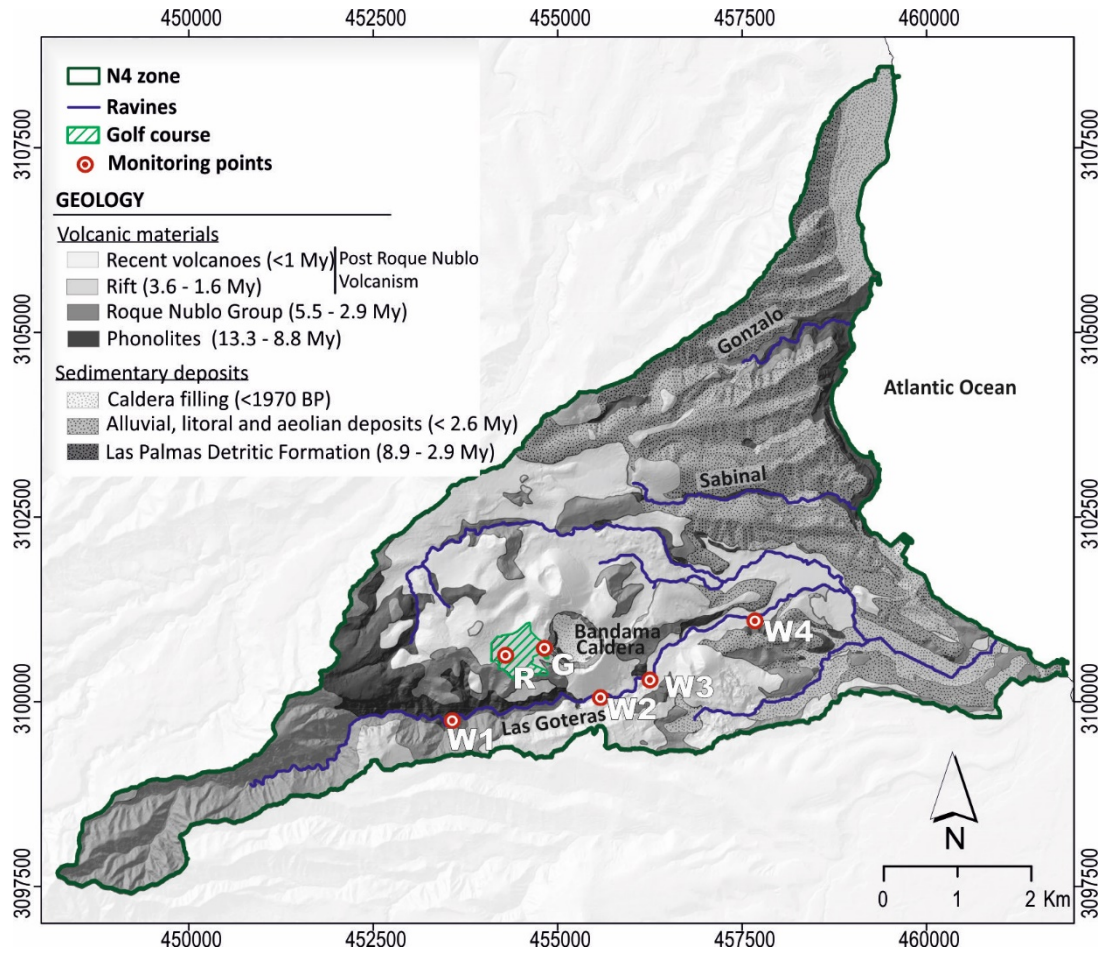


Fig. 3.S1. Concentration range per group of compounds: Pharmaceutical (Ph) or Pesticide (P), detected at levels above 100 ngL⁻¹ at the sampling points (Reclaimed water: R, wells: W1-W4 and the El Culatón water gallery: G).

Table 3.1. Chemical, hydrogeological characteristics and use of pumped water of the monitoring network groundwater points.

Sampling stations	Depth (m)	Bottom elevation (m)	Exploited geological Fm.	Hydrochemical groundwater type	EC (μS cm ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Use
W1	133	168	Phonolites	Cl-HCO ₃ _Na	1500-1700	34	Irrigation (80%)-water supply (20%)
W2	31.5	182.5	Recent Basalts	Cl-Na	2300-2600	121	Irrigation (100%)
W3	158	27	Phonolites	HCO ₃ _Na	2800-3100	76	Irrigation (100%)
W4	34	76	Phonolites	Cl-Na	3300-3600	180	Irrigation (100%)
G	Length*: 40m	430	Slipped breccia	Cl-Na	1600-1900	50	Irrigation (100%)

W represents the 3 m-diameter wells and G means the water gallery. Electric conductivity (EC) and nitrate contents are referred to the as the 2009 samples. *: Depth from the golf course to the water gallery: 60m

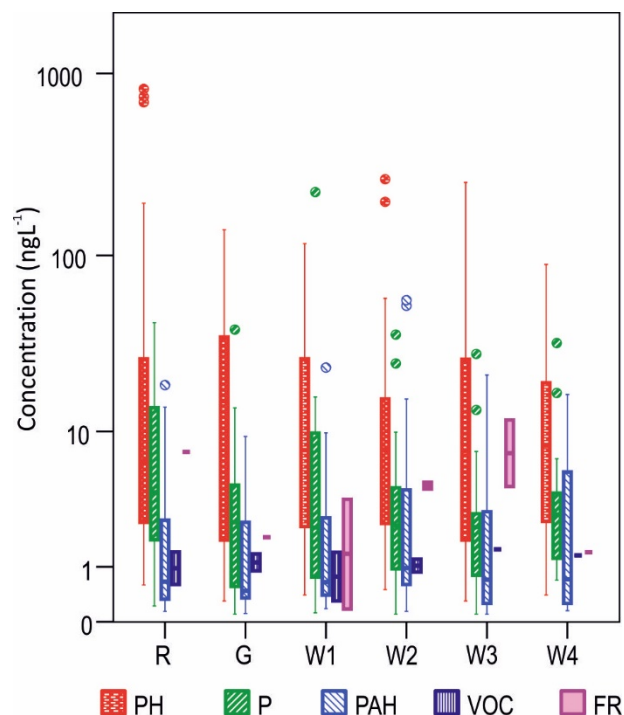


Fig. 3.2. Concentration range detected at each sampling point of these groups of compounds: pharmaceuticals (PH), pesticides (P), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), volatile organic compounds (VOC) and flame retardants (FR).

3.2.2. Monitoring network

In 2009, a monitoring network was designed to sample the golf course irrigation water (R) and groundwater (GW) from five sampling points: four active wells (W1, W2, W3 and W4) located in the influence area of the irrigated golf course and the El Culatón water gallery (G) situated 60 m below the golf course (Figure 3.1 and Table 3.1). Samples were taken in amber glass bottles with Teflon caps (1L) and were immediately stored in an insulated container chilled with ice packs to be dispatched by express delivery to the laboratory. All the samples were taken on the same date and were dispatched within 48h. Irrigation water was sampled directly from a water outlet located in a fairway of the golf course, water gallery samples were taken from a pipe discharging directly from it, and pumping wells samples were taken after waiting a minimum of 15 minutes, to obtain representative samples from the aquifer.

This paper presents the results of the occurrence of 183 emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in four quarterly campaigns conducted in: July 2009 (MS1), November 2009 (MS2), February 2010 (MS3) and May 2010 (MS4). Monitoring points W1 and W4 were not sampled in MS3 and MS4, respectively.

3.2.3. Methods of analysis

The analysis of the samples was conducted by the Laboratory of Analytical Chemistry at the University of Jaén by using two different analytical methods (Table 3.2) depending on the physicochemical characteristics of the pollutants. The sample pre-treatment applied for the isolation and pre-concentration of non-polar and semi-polar volatile compounds was a liquid-liquid extraction (LLE) with n-hexane (Robles-Molina *et al.*, 2010), followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry analysis. The instrument used was a CP-3800 gas chromatograph coupled with a 300-MS triple quadrupole mass spectrometer (Varian Inc. Walnut Creek, California, USA). On the other hand, a solid phase extraction (SPE) procedure with MeOH, similar to that described by Gros *et al.* (2006), was performed for the isolation and pre-concentration of polar and semi-polar compounds, followed by liquid chromatography coupled with mass spectrometry analysis. For this purpose, a high-performance liquid chromatograph (Agilent series 1200, Agilent Technologies, Santa Clara, California) connected to a time-of-flight mass spectrometer (Agilent 6220 accurate mass TOF, Agilent Technologies, Santa Clara, California) was employed.

Both methodologies were satisfactorily validated and obtained good recovery rates, as well as the RDS (%) for most compounds. The methods' limits of detection, together with the rest of validation parameters for those compounds found in the samples, are provided in Table 3.S1 as Supplementary Information.

Table 3.S1. Analytical parameters obtained for both methodologies (LLE/GC-MS and SPE/LC-MS).

Name	Group	LOQ (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	Recovery rate (%)	RSD (%) (n=7)
Compounds analyzed by LLE followed by GC-MS					
1,2,4-TCB	VOC	0.6	0.2	88.1	9.8
1,3,5-TCB	VOC	0.3	0.09	77.3	8.0
4,4'-DDE	Pesticides	0.2	0.06	103.7	6.9
4,4'-DDT	Pesticides	0.09	0.03	93.8	9.3
Chlorfenvinfos	Pesticides	1.0	0.3	100.1	5.6
Chlorpyrifos ethyl	Pesticides	0.5	0.15	104.6	16.3
Diazinon	Pesticides	0.03	0.01	111.9	5.2
Diuron	Pesticides	0.3	0.1	54.0	12.5
γ-HCH	Pesticides	0.5	0.14	93.6	12.9
Hexachlorobenzene	Pesticides	0.24	0.07	96.5	3.0
Hexachlorobutadiene	Pesticides	0.3	0.09	51.9	15.2
Metoxychlor	Pesticides	0.3	0.09	94.1	1.4
Oxyfluorfen	Pesticides	0.1	0.03	112.3	7.3
Pentachlorobenzene	Pesticides	0.03	0.01	105.3	7.1
α-Endosulfan	Pesticides	1.1	0.3	115.1	7.5
Acenaphthylene	PAH	0.23	0.07	101.9	4.0
Benzo(a)anthracene	PAH	0.1	0.03	85.2	7.4
Benzo(a)pyrene	PAH	0.1	0.03	71.2	7.4
Benzo(b)fluoranthene	PAH	0.1	0.03	61.6	7.3
Benzo(ghi)perylene	PAH	0.1	0.03	52.1	6.8
Benzo(k)fluoranthene	PAH	0.1	0.03	63.0	7.0
Chrysene	PAH	0.23	0.07	98.9	6.1
Dibenzo(a,h)anthracene	PAH	0.42	0.13	76.7	4.0
Fluorene	PAH	0.17	0.05	79.3	12.
Indene(1,2,3-cd)pyrene	PAH	0.23	0.07	75.6	4.7
Phenanthrene	PAH	0.94	0.28	108.1	5.7
Pyrene	PAH	0.89	0.27	70.8	13.4

Name	Group	LOQ (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	Recovery rate (%)	RSD (%) (n=7)
Compounds analyzed by SPE followed by LC-MS					
Acetaminophen	Pharmaceuticals	6.0	1.8	69.6	4.1
Antipyrine	Pharmaceuticals	6.9	2.1	75.2	7.0
Atenolol	Pharmaceuticals	5.0	1.5	85.5	5.7
Benzalkonium chloride	Pharmaceuticals	1.4	0.4	60.0	21.8
Bezafibrate	Pharmaceuticals	5.0	1.5	68.8	5.5
Carbamazepine	Pharmaceuticals	2.0	0.6	64.5	3.6
Cimetidine	Pharmaceuticals	0.9	0.3	46.2	13.5
Cis-Diltiazem	Pharmaceuticals	0.2	0.1	45.0	25.0
Clarithromycin	Pharmaceuticals	1.0	0.3	60.7	9.9
Danofloxacin	Pharmaceuticals	5.0	1.5	61.8	18.8
Diphenhydramine	Pharmaceuticals	5.0	1.5	52.5	8.4
Erythromycin	Pharmaceuticals	20.0	6.0	40.9	15.1
Estrone	Pharmaceuticals	1.0	0.3	50.2	12.4
Flufenamic acid	Pharmaceuticals	29.4	8.8	104.7	6.3
Gemfibrozil	Pharmaceuticals	5.0	1.5	74.8	10.5
Ibuprofen	Pharmaceuticals	15.0	4.5	98.8	2.3
Ketoprofen	Pharmaceuticals	12.5	3.8	64.4	6.9
Lincomycin	Pharmaceuticals	3.0	0.9	67.1	6.4
Mebendazole	Pharmaceuticals	0.6	0.2	62.4	5.8
Mefenamic acid	Pharmaceuticals	2.8	0.9	96.0	5.7
Miconazole	Pharmaceuticals	0.3	0.1	21.3	7.0
Nifurexazide	Pharmaceuticals	1.1	0.3	24.3	8.7
Ofloxacin	Pharmaceuticals	1.9	0.6	21.8	13.1
Oxacillin	Pharmaceuticals	2.0	0.6	59.1	8.1
Propranolol	Pharmaceuticals	0.4	0.1	62.6	3.7
Propyphenazone	Pharmaceuticals	0.1	0.03	72.8	3.9
Sulfadimethoxin	Pharmaceuticals	0.8	0.3	46.5	9.1
Sulfamethizole	Pharmaceuticals	2.9	0.9	72.8	14.1
Sulfamethoxazole	Pharmaceuticals	15.0	4.5	73.0	4.6
Sulfapyridine	Pharmaceuticals	1.6	0.5	54.6	10.0
Theobromine	Pharmaceuticals	40.0	12.0	116.0	5.7
Theophylline	Pharmaceuticals	20.0	6.0	91.0	7.1
Trimethoprim	Pharmaceuticals	5.7	1.7	64.0	6.5
Benzoyllecgonine	Pharmaceuticals	3.5	1.1	82.0	10.6
Caffeine	Pharmaceuticals	0.5	0.2	80.0	9.1
Codeine	Pharmaceuticals	4.0	1.2	60.0	8.3
EDDP	Pharmaceuticals	2.6	0.8	26.3	16.8
Ephedrine	Pharmaceuticals	1.0	0.3	58.0	9.3
MDMA	Pharmaceuticals	25.0	7.5	70.0	5.8
Methadone	Pharmaceuticals	2.2	0.6	61.0	16.6
Morphine	Pharmaceuticals	1.5	0.4	86.5	8.9
Nicotine	Pharmaceuticals	5.0	1.5	41.0	15.6
Phenylephrine	Pharmaceuticals	5.0	1.5	46.0	15.2
Atrazine	Pesticides	1.0	0.3	78.9	6.12
Isoproturon	Pesticides	1.5	0.4	86.2	5.24
Procymidone	Pesticides	20.0	6.0	21.3	19.4
Propazine	Pesticides	2.0	0.6	73.2	5.1
Simazine	Pesticides	0.5	0.2	75.0	7.8
Terbuthylazine	Pesticides	2.0	0.6	70.5	6.1
Terbutryn	Pesticides	1.3	0.4	72.0	5.9
TEP	Flame retardant	4.0	1.2	68.0	14.3
TBP	Flame retardant	10.0	3.0	70.1	12.5

3.3. Results and discussion

Table 3.2 presents the target compounds, either detected or not, at least once in the reclaimed water (R) or the groundwater (G and W1-W4) samples, which were classified into five groups: Pharmaceuticals and Drugs of Abuse (PH), Pesticides (P), Polyaromatic Hydrocarbons (PAH), Volatile Organic Compounds (VOC) and Flame Retardants (FR). The results confirm the widespread occurrence of emerging contaminants and priority substances in both R and GW. Of the 183 substances analysed, 78 were detected at least once (42 PH, 20 P, 12 PAH, 2 VOC and 2 FR), representing 43% of the total analysed.

In all the detected compounds, the concentration range was below 50 ng L⁻¹, although PH and P concentrations were occasionally higher. As PH are used at low concentrations, higher P concentrations are expected to be detected than PH ones. Nevertheless, PH were detected at higher concentrations than P in both water sources, and the concentration range tendency per chemical groups for all the monitoring points was: PH > P > PAH-VOC. Thus, regardless of the water origin, average concentrations were respectively about 10 ng L⁻¹, 5 ng L⁻¹ and 1 ng L⁻¹ in PH, P, and PAH-VOC. In contrast, FR was the most variable group, ranging from 10 ng L⁻¹ (R and W3) to 1 ng L⁻¹ (G and W4). Attenuation of emerging contaminants concentration could be expected to be correlated with sampling depth in homogeneous media. Nevertheless, no relation between the depth of the sampling points (Table 3.1) and a high PH concentration was observed (Figure 3.2): only one PH exceeding 0.1 µg L⁻¹ was detected in the shallowest wells (W2 and W4), while two PH exceeded 0.1 µg L⁻¹ in the W1 samples and three PH in G and W3 (the deepest well). These facts could be attributed to the preferential flows phenomena, which are dominant in fractured volcanic materials (Custodio, 2004). It has been described as an important process in the hydrogeological behaviour of Miocene fractured phonolites in the ravine of Telde, located in the south adjacent ravine (Cabrera and Custodio, 2004). These materials are the main exploited formation by the wells located in the Las Goteras ravine. The geological characteristics of the slipped breccias, where the El Culatón water gallery is dug, also indicate the existence of preferential paths through the fractures.

Figure 3.3 represents the concentration range of the groups of compounds on the different monitoring sampling dates (MS1-MS4) for each sampling point (R, G, W1-4), with a higher scale for pharmaceuticals and pesticides than for PAH, VOC and FR. The presence of emerging compounds and their concentration detected in the aquifer did not seem to depend on temporal variations. In order to improve these results, longer sampling periods must be considered.

Table 3.2. Analytical methods employed in this work together with the detected and non-detected compounds which were classified into the following groups: Pharmaceuticals and Drugs of Abuse (PH), Pesticides (P), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Volatile Organic Compounds (VOC), Flame Retardants (FR).

GC-MS method		
Pre-treatment	Extraction method	Analytical Method
<ul style="list-style-type: none"> No filtration pH adjustment (3-4) 	<ul style="list-style-type: none"> Liquid-Liquid Extraction (LLE) Solvent: n-Hexane 	<ul style="list-style-type: none"> Gas Chromatography coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry (GC-TQMS). Operation mode: MRM. Column: Varian FactorFour VF-5-ms (30m x 0.25mm i.d. x 0.25 µm)
GC-MS: non detected compounds		GC-MS: detected compounds
<p><u>Pesticides</u>: alachlor, ametryn, aldrin, atrazine desethyl, chlorotoluron, deltamethrin, dieldrin, endosulfan sulphate, ethion, endrin, heptachlor, isodrin, iprodione, parathion, parathion methyl, trifluralin, α-HCH, β-endosulfan, β-HCH, δ-HCH.</p> <p><u>PAH</u>: anthracene</p> <p><u>VOC and FR</u>: 1,2,3-TCB</p>		<p><u>Pesticides</u>: 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, chlorfenvinphos, chlorpyrifos ethyl*, diazinon, diuron, hexachlorobutadiene, hexachlorobenzene, metoxychlor, oxyfluorfen, pentachlorobenzene, α-endosulfan, γ-HCH.</p> <p><u>PAH</u>: acenaphtylene, benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluoranthene, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene, fluorene, indene(1,2,3-cd)pyrene, phenanthrene, pyrene.</p> <p><u>VOC and FR</u>: 1,2,4-TCB, 1,3,5-TCB</p>
LC-MS method		
Pre-treatment	Extraction method	Analytical Method
<ul style="list-style-type: none"> Vacuum Filtration No pH adjustment 	<ul style="list-style-type: none"> Solid Phase Extraction (SPE) Solvent: MeOH Oasis HLB cartridge (200mg, 6 mL) 	<ul style="list-style-type: none"> Liquid Chromatography coupled to Time of Flight Mass Spectrometry (LC-TOFMS). Operation mode: Fullscan. Column: Zorbax XDB C18 (4.6 mm x 100 mm and 1.8 µm)
LC-MS: non detected compounds		LC-MS: detected compounds
<p><u>Pharmaceuticals and Drugs of Abuse</u>: 11-nor-9-carboxy-THC, 3-methylxanthine, 4-AA, acetylmorphine, amphetamine, atropine, benderoflumethiazide, benzothiazol, cannabidiol, carbadox, cefotaxime, chlorotetracycline, clenbuterol, cloxacillin, cocaine, demeclocycline, dicloxacillin, digoxigenin, digoxin, doxycycline, enalapril, enoxacin, enrofloxacin, ethylamphetamine, ethylmorphine, famotidine, fenofibrate, flumequine, heroin, hydroflumethiazide, indomethacine, josamycin, ketamine, leucomalachite green, lomefloxacin, malachite green, MDA, MDEA, MDMA, meclofenamic acid, methamphetamine, metformin, metronidazole, mevastatin, minocycline, naproxen, norfloxacin, oxolinic acid, oxytetracycline, phenacetin, phenylbuthazone, pindolol, pipemidic acid, pravastatin, ranitidine, roxithromycin, salbutamol, sarafloxacin, spiramycin I, sulfachloropyridazine, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfanilamide, sulfathiazole, tetracycline, timolol, tylosine, warfarin, δ-9-THC.</p> <p><u>Pesticides</u>: ethoxyquin, thiabendazole, tributyltin chloride, N-nitrosodiethylamine, N-nitrosodimethylamine, N-nitrosodi-n-dibutylamine, N-nitrosomethylethylamine, N-nitrosomorpholine, N-nitroso-n-diphenylamine, N-nitrosopiperidine, N-nitrosopyrrolidine.</p>		<p><u>Pharmaceuticals and Drugs of Abuse</u>: acetaminophen, antipyrine, atenolol, benzalkonium chloride**, benzoylcegonine, bezafibrate, caffeine, carbamazepine, cimetidine, cis-diltiazem, clarithromycin, codeine, danofloxacin, diphenhydramine, EDDP, ephedrine, erythromycin*, estrone, flufenamic acid*, gemfibrozil, ibuprofen, ketoprofen, lincomycin, mebendazole, mefenamic acid, methadone, miconazole, morphine, nicotine*, nifuroxazide*, ofloxacin, oxacillin, phenylephrine, propranolol, propyphenazone, sulfadimethoxin, sulfamethizole, sulfamethoxazole, sulfapyridine, theobromine**, theophylline*, trimethoprim.</p> <p><u>Pesticides</u>: atrazine, isoproturon, procymidone, propazine, simazine, terbutylazine, terbutryn.</p> <p><u>VOC and FR</u>: TBP, TEP.</p>

*: detected at least once in the groundwater (G or W1-W4) at a concentration higher than 0.1 µg L⁻¹, x: detected at least once in the reclaimed water (R) at a concentration higher than 0.1 µg L⁻¹

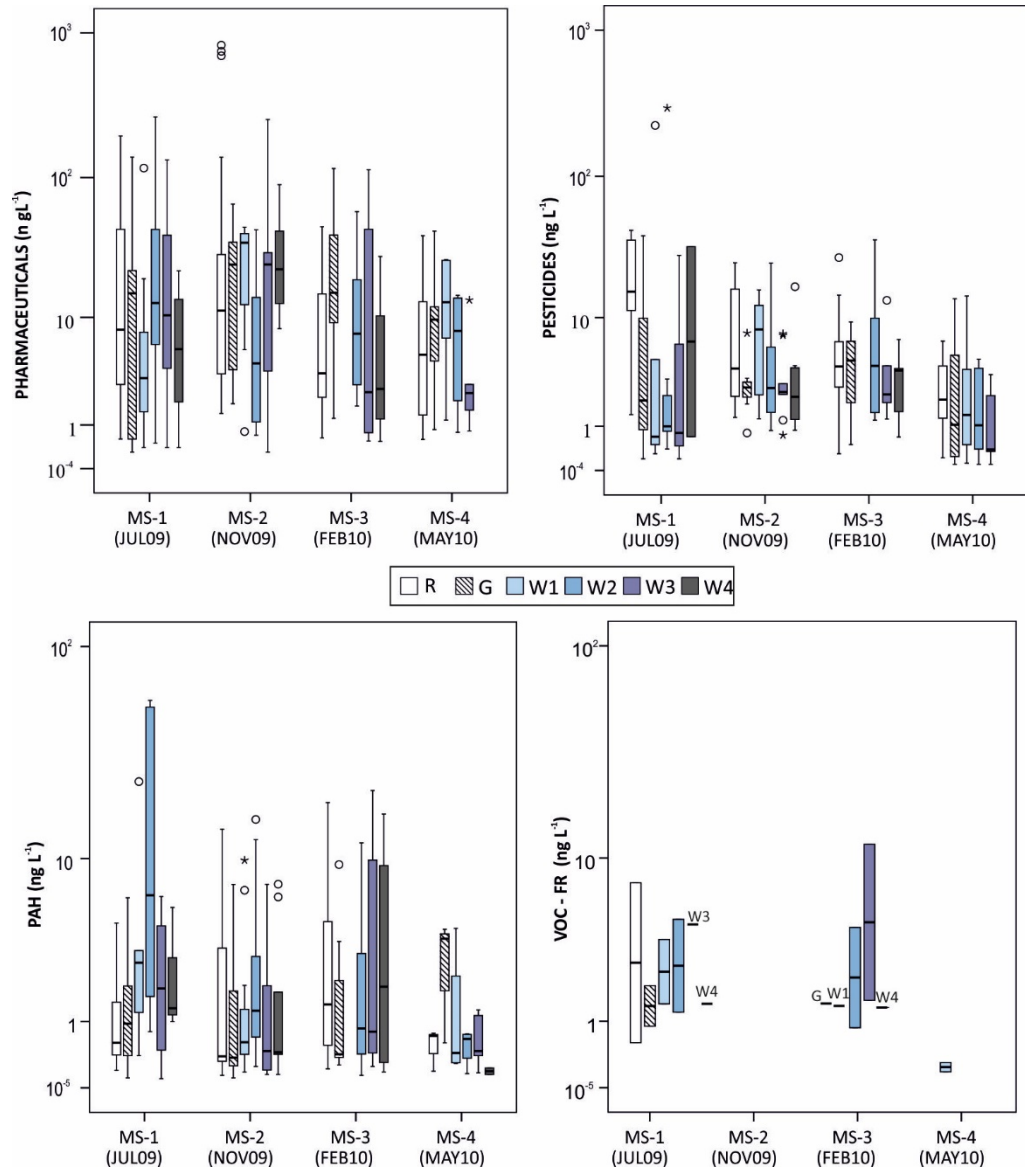


Fig. 3.3. Concentration range detected at each sampling point (reclaimed water: R, wells: W1–W4 and the El Culatón water gallery: G) of each group of compounds on the monitoring sampling dates (MS). The scale is higher for pharmaceuticals and pesticides than it is for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), volatile organic compounds (VOC) and flame retardants (FR).

Figure 3.4 depicts frequency of detection, expressed as the number of dates on which compounds were detected simultaneously at all the sampling points (black columns) divided by the total sampling dates and sorted by classes of substances.

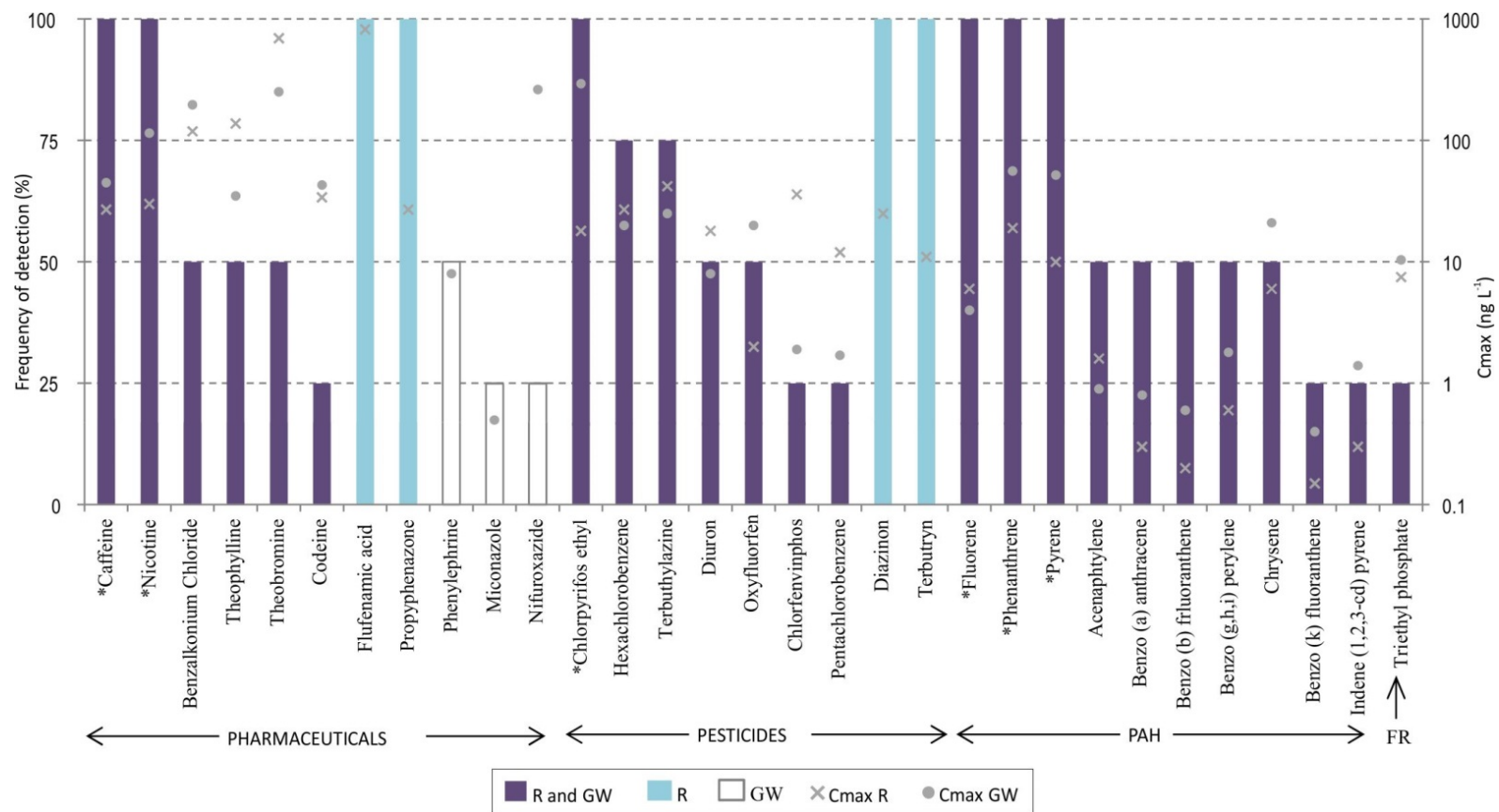


Fig. 3.4. Frequency of detection of compounds according to water quality (reclaimed water: R, groundwater: G–W, and both) and to the group of compounds (pharmaceuticals, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons: PAH and flame retardants: FR), and maximum concentration detected in R (X) or GW (circles). Frequency is expressed as a number of dates on which compounds were detected simultaneously at all the sampling points (black columns) for a specific date divided by the total sampling dates, compounds which were always detected in R, but never in G–W (grey columns) and those compounds detected at all the sampling points of groundwater (G, W1–W4), but never in R (empty columns).

*Indicates the most frequent compounds always detected in both water qualities

Moreover, those compounds which were always detected in R, but never in groundwater (grey columns), and those detected at all the sampling points of GW (G, W1-W4), but never in the R (empty columns), are represented. The values represented for each compound correspond to the maximum concentration (ng L^{-1}) detected in GW (triangles) and R (circles). Caffeine and nicotine (stimulants), chlorpyrifos ethyl (organophosphate insecticide), fluorene, phenanthrene and pyrene (PAH) were always detected in all the samples. Hexachlorobenzene and terbuthylazine (pesticides) were detected at all the sampling points (R and GW) at a frequency of 75% (3 monitoring sampling dates), while benzalkonium chloride (antiseptic), theophylline (bronchodilator) and theobromine (caffeine metabolite), diuron, oxyfluorfen (herbicides) and five PAH were present at all the sampling points at a frequency of 50% (2 monitoring sampling dates). Codeine (Drug of Abuse) and chlorfenvinphos (organophosphate insecticide), pentachlorobenzene (pesticide), two PAH (benzo (K) fluoranthene and Indene (1,2,3-cd) pyrene) and triethyl phosphate (FR) were detected only once at all the sampling points. Table 3.3 shows the most frequent compounds detected simultaneously in GW and R, and provides some statistical concentration data as well as typical uses.

Caffeine and nicotine have been reported to be two of the most abundant individual compounds detected in groundwater in other European countries (Loos *et al.*, 2010; Stuart *et al.*, 2012; Teijon *et al.*, 2010) given their abundant use and inefficient removal. However, environmental caffeine concentrations in subtropical regions have been rarely reported. Knee *et al.* (2010) obtained 88 ng L^{-1} as a maximum caffeine concentration sampled in springs and pumped from wells installed on the beach face of Hanalei Bay (Hawaii), while the maximum GW value detected in our study was 45 ng L^{-1} . Besides, this maximum GW concentration detected in our study was lower than 189, 140 and 505 ng L^{-1} , as indicated in the aforementioned European groundwater studies, respectively (Loos *et al.*, 2010; Stuart *et al.*, 2012; Teijon *et al.*, 2010) or than 110 ng L^{-1} as reported by Lapworth *et al.* (2012), including international studies. However, the GW mean caffeine concentration (11.4 ng L^{-1}) was comparable to the value of 13 ng L^{-1} reported by Loos *et al.* (2010). Studies in a German karst system (Hillebrand *et al.*, 2012), seawater and freshwater in the United States (Peeler *et al.*, 2006; Siegner and Chen, 2002), Europe (Buerge *et al.*, 2003; Weigel *et al.*, 2004) and Australia (Chen *et al.*, 2002) have linked caffeine concentrations in ground and surface waters to wastewater contamination, and have suggested that caffeine can be used as a wastewater tracer. However in aquifers with long residence times, most caffeine and paraxanthine are degraded before reaching the groundwater head. Thus, Seiler *et al.* (1999) suggested that the usefulness of caffeine as a tracer might be limited because it is not conservative. Therefore, the widespread occurrence and detected concentrations of caffeine and its metabolites (theophylline and theobromine) in the aquifer system of the Las Goteras basin should indicate preferential entry routes through fractured unsaturated zone.

The GW nicotine mean content presented in Table 3.3 (37 ng L^{-1}) is less than that for the groundwater samples (63 ng L^{-1}) measured by Teijon *et al.* (2010), but the maximum concentration is similar (115 ng L^{-1} and 144 ng L^{-1} , respectively), but lower than 8.07 ng L^{-1} mentioned by Stuart *et al.* (2012), which was obtained during the UK Environment Agency monitoring from 1992 to 2009. Regarding water origin, R nicotine mean content

presented in Table 3.3 (7.7 ng L^{-1}), is lower than that detected in GW (37.0 ng L^{-1}). In contrast, Lapworth *et al.* (2012) mentioned that there was a GW downgradient from the source of contamination due to the high potential for dilution and attenuation for the total loading of emerging organic contaminants to groundwater. This fact could indicate the aforementioned existence of alternative sources of contamination in the Las Goteras basin, even when considering the improvement in R quality due to the tertiary treatment installed in 2002.

Fluorene, phenanthrene and pyrene (PAH compounds) were also detected in our study with frequencies of 100%. These compounds are included in the list of the 30 most frequently detected compounds reported in the UK Environmental Agency Groundwater Micropollutant Database (Stuart *et al.*, 2012). GW maximum concentrations were 6.5, 56.5 and 52.6 ng L^{-1} , respectively (Table 3.3).

Herbicides diuron and terbuthylazine were detected at the maximum concentration of 8.1 and 24.9 ng L^{-1} , respectively (Table 3.3), while these compounds in other groundwater screenings (Loos *et al.*, 2010; Teijon *et al.*, 2010) presented higher maximums (279 ng L^{-1} and 716 ng L^{-1} , respectively). In contrast, the average values for diuron (2.8 versus 3 ng L^{-1}) and terbuthylazine (7.3 versus 7.3 ng L^{-1}) were similar in our study and in that of Loos *et al.*, 2010. The other compounds detected at a relatively high frequency (hexachlorobenzene, benzalkonium chloride, teophylline and oxyfluorfen) have not been reported at similar frequencies in other European studies.

It is important to point out that some of the contaminants detected in all the R samples were never detected in the GW ones (Figure 3.4): flufenamic acid (maximum of $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), propyphenazone (another analgesic which never exceeded $0.03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), terbutryn and diazinon (pesticides presented at low concentrations, below 0.01 and $0.025 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectively). This result is consistent with the properties of these substances. Regarding pesticides, terbutryn is easily adsorbed in soils with a high organic or clay content, so it does not leach in agricultural soils (Mesiter, 1994). Furthermore, Eisler *et al.* (1986) mentioned that diazinon (whose average degradation time in soil is from 2-4 weeks) can remain biologically available for six months under low temperature and humidity conditions, but seldom migrates below topsoil (1.3 cm).

In contrast, phenylephrine (Drug of Abuse), nifuroxazide (antibiotic) and miconazole (antifungal) were never detected in R, but were found at all the GW sampling points (although nifuroxazide and miconazole were found on only one date) (Figure 3.4). This result indicates the occurrence of other sources of contamination linked to septic tanks or sporadic discharges produced by breaks in sewerage.

Table 3.3. Most frequent compounds detected simultaneously in GW (groundwater) and R (reclaimed water), statistical concentration data, use and Chemical Abstract Service Registry Number.

Compound	Frequency (%)	GW (ng L ⁻¹)			R (ng L ⁻¹)			Typical use	CASRN
		Maximum	Median	Media	Maximum	Median	Media		
<i>Caffeine</i>	100	44.9	6.0	11.4	27.2	11.5	13.0	Non-prescription stimulant (coffee, tea, caffeinated soft drinks)	58-08-2
Nicotine	100	115.5	20.0	37.0	12.6	7.5	7.7	Non-prescription stimulant (tobacco ingredient), insecticide	54-11-5
Chlorpyrifos ethyl	100	294.0	5.3	38.4	18.1	5.6	8.4	Organophosphorus insecticide	39475-55-3
Fluorene	100	6.5	1.7	2.0	4.7	2.2	2.3	PAH used to make dyes, plastics, and pesticides	86-73-7
Phenanthrene	100	56.5	7.4	10.6	18.7	9.3	9.5	PAH used to make dyes, plastics and pesticides, explosives and drugs	85-01-8
<i>Pyrene</i>	100	52.6	4.3	7.6	6.1	1.7	2.6	PAH used to make dyes, plastics, and pesticides	129-00-0
Hexachlorobenzene	75	13.4	2.8	4.9	27.2	2.4	10.5	Fungicide	118-74 -1
Terbutylazine	75	24.9	3.9	7.3	42.3	10.5	17.5	Herbicide	5915-41-3
Benzalkonium chloride	50	197.5	8.4	33.5	119.4	17.1	38.5	Antiseptic and spermicide	8001-54-5
Theophylline	50	35.2	22.2	19.9	138.5	3.2	36.4	Bronchodilator, Metabolite of caffeine	58-55-9
Theobromine	50	252.5	28.0	49.0	695.0	34.8	243.9	Vasodilator, diuretic, and heart stimulant, Metabolite of caffeine	83-67-0
Diuron	50	8.1	2.5	2.8	18.0	2.1	5.8	Herbicide	330-54-1
Oxyfluorfen	50	11.7	1.5	3.1	2.6	1.8	1.5	Herbicide	42874-03-3

In legislation terms, chlorpyrifos ethyl is an organophosphorus insecticide included in the list of priority substances in surface water (2008/105/EC) which exceeded the European groundwater quality standard threshold for pesticides (100 ng L⁻¹, 2006/118/EC) in two samples (W1 and W2 in July 2009). In contrast, some authors (Hernandez *et al.*, 1998; Liang *et al.*, 2011; Roy *et al.*, 2001) have suggested that chlorpyrifos should be considered an improbable leacher given its high affinity adsorption. Other authors (Teijon *et al.*, 2010) have also detected this pesticide frequently (85%) in groundwater, but at a maximum concentration below 20.78 ng L⁻¹ in the Llobregat Delta aquifer, where reclaimed water was injected directly instead of being used for irrigation purposes. The high frequency and concentration of this absorbable compound detected in the Las Goteras aquifer (Figure 3.4 and Table 3.3) are consistent with the above-mentioned preferential flow transport.

Table 3.4 offers the statistical data of the priority substances (List of priority substances in surface water, 2008/105/EC) investigated in R or GW. The compounds in R with a concentration closer to the threshold limit include: γ -hexachlorohexane, detected at 0.015 $\mu\text{g L}^{-1}$ (not detected in GW), while the maximum threshold concentration for “other surface waters” was 0.02 ng L⁻¹, hexachlorobenzene was detected at 0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0.013 $\mu\text{g L}^{-1}$ in GW), and the maximum threshold concentration for “other surface waters” was 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$. No specific legislation has been established for emerging contaminants in groundwater, except for individual pesticides, their metabolites and degradation products (< 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$) (2006/118/EC).

Those compounds, detected at least once at levels above 100 ng L⁻¹ (the European groundwater quality standard threshold for pesticides, 2006/118/EC) are marked in Table 3.2 respectively by ^x and * for the R and GW samples (Figure 3.S2). Benzalkonium chloride and theobromine exceeded this concentration in both types of water sampled. Chlorpyrifos ethyl, nicotine and nifuroxácide exceeded 100 ng L⁻¹ in GW, while teophylline, flufenamic acid and erythromycin exceeded this concentration only in R. Erythromycin was always detected in R (twice at a high concentration: 194 ng L⁻¹ in July and 745 ng L⁻¹ in November), and was also found once in the well W1 (43 ng L⁻¹), where 20% of the groundwater was pumped by the well owner for house water supplies. This wide-spectrum macrolide antibiotic is used to treat several types of infections in humans and animals (respiratory tract infections, skin infections, acute pelvic inflammatory disease, erythrasma, etc.), and is considered one of the most commonly reported antibiotics (Lapworth, 2012). One important concern is that the widespread presence of antibiotics may induce resistance in bacterial strains and, in turn, could result in untreatable diseases (Hirsh *et al.*, 1999; Solomons, 1978). In agreement, Kumar *et al.* (2005) demonstrated that most of the antibiotics found in surface waters were detected only in minute quantities, except for erythromycin and some sulpha drugs, because most antibiotics are strongly adsorbed in soils and are not readily degraded. Regarding Drugs of Abuse, apart from the aforementioned (caffeine, codeine, nicotine and phenylephrine), benzoylecgonine, EDDP, ephedrine, methadone and morphine were detected at least once in R and at concentrations lower than 6 ngL⁻¹.

Table 3.4. Maximum concentration of the priority substances detected in reclaimed water (R) and groundwater (G and W1-W4) and Maximum Allowable Concentration (MAC) described in the Environmental Quality Standards (EQS) listed in Directive 2008/105/EC.

Compound	Group	GW ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ($\mu\text{g L}^{-1}$)	MAC-EQS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Maximum	Maximum	Inland surface waters	Other surface waters
Alachlor	P	N.d.	N.d.	0.7	0.7
Atrazine	P	0.001	0.001	2	2
Chlorfenvinphos	P	0.002	0.036	0.3	0.3
Chlorpyrifos ethyl	P	0.294	0.018	0.1	0.1
Diuron	P	0.008	0.018	1.8	1.8
Hexachlorobenzene	P	0.013	0.027	0.05	0.05
Hexachlorobutadiene	P	0.001	N.d.	0.6	0.6
Isoproturon	P	N.d.	0.003	1	1
Pentachlorobenzene	P	0.002	0.0004	not applicable	not applicable
Simazine	P	0.003	N.d.	4	4
Tributyltin chloride	P	N.d.	N.d.	0.0015	0.0015
α -Endosulfan	P	0.042	N.d.	0.01	0.004
β -Endosulfan	P	N.d.	N.d.	0.01	0.004
α - Hexachlorocyclohexane	P	N.d.	N.d.	0.04	0.02
β - Hexachlorocyclohexane	P	N.d.	N.d.	0.04	0.02
δ - Hexachlorocyclohexane	P	N.d.	N.d.	0.04	0.02
γ- Hexachlorocyclohexane	P	N.d.	0.015	0.04	0.02
Anthracene	PAH	N.d.	N.d.	0.4	0.4
Benzo(a)pyrene	PAH	0.0004	N.d.	0.1	0.1
Benzo(b)fluoranthene	PAH	0.0004	0.0002	not applicable	not applicable
Benzo(g,h,i)perylene	PAH	0.002	0.001	not applicable	not applicable
Benzo(k)fluoranthene	PAH	0.001	0.0004	not applicable	not applicable
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAH	0.001	0.0003	not applicable	not applicable
1,2,3 TCB	VOC	N.d.	N.d.	not applicable	not applicable
1,2,4 TCB	VOC	0.001	0.001	not applicable	not applicable
1,3,5 TCB	VOC	0.0003	N.d.	not applicable	not applicable

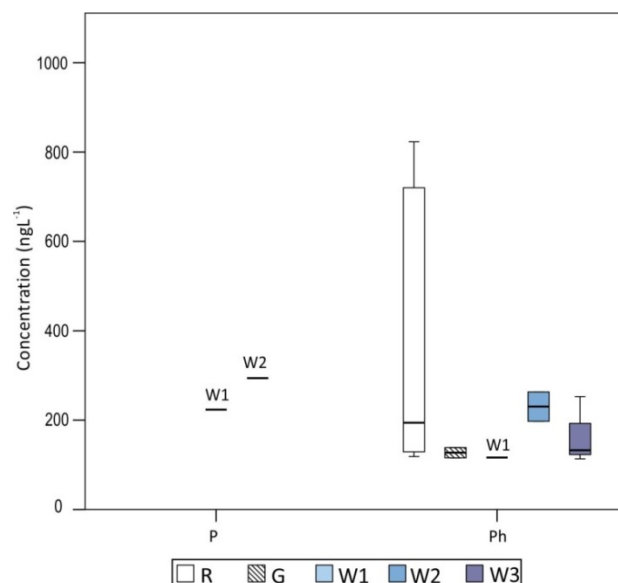


Fig. 3.S2. Concentration range per group of compounds: Pharmaceutical (Ph) or Pesticide (P), detected at levels above 100 ngL⁻¹ at the sampling points (Reclaimed water: R, wells: W1-W4 and the El Culatón water gallery: G).

3.4. Conclusions

The obtained results confirm the widespread occurrence of 4% of the 183 emerging contaminants and priority substances analysed in reclaimed water (R) and groundwater (GW) sampled quarterly during one year (July 2009-May 2010) in the study area. Caffeine and nicotine (stimulants), chlorpyrifos ethyl (organophosphate insecticide), fluorene, phenanthrene and pyrene (PAH) were always detected in all the samples.

The concentration range in all the detected compounds was below 50 ng L⁻¹, although occasionally the PH and P concentrations were higher. The average concentrations per chemical groups remained constant for all the sampling points, regardless of the water origin: PH (10 ng L⁻¹) > P(5 ng L⁻¹) > PAH(1 ng L⁻¹)-VOC(1 ng L⁻¹). This fact, along with the absence of some contaminants in R, which were present at all the GW sampling points (phenylephrine, nifuroxazide and miconazole), indicate alternative contamination sources besides golf course irrigation, such as agricultural practices, septic tanks and sewerage breaks.

The same concentration range regardless of the sample origin and the depth of the sampling points and the widespread occurrence and the detected concentrations of caffeine, its metabolites and chlorpyrifos ethyl (a pesticide that twice exceeds the European groundwater threshold, 2006/118/EC), could be attributed to the preferential flows phenomena, which is as an important process in the hydrogeological behaviour of main exploited formations (fractured Miocene phonolites and slipped breccias).

Two priority substances concentrations came closer to those included in the Environmental Quality Standards of the surface water list (2008/105/EC): γ -hexachlorohexane (0.015 ng L⁻¹ in R, but not detected in GW) and hexachlorobenzene (0.03 ng L⁻¹ and 0.013 ng L⁻¹ in R and GW, respectively). Some chemicals other than pesticides that exceeded the 2006/118/EC limit for pesticides in groundwater were: benzalkonium chloride, nicotine and nifuroxácide in GW; benzalkonium chloride, teophylline, flufenamic acid and erythromycin in R.

Erythromycin, a wide-spectrum antibiotic, was always detected in R (exceeding 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ on 2 occasions), but was detected only once in W1. Therefore, we must take into account the possibility of developing resistant strains of the bacteria that cause these compounds being ineffective for the purpose for which they were designed.

The presence of emerging compounds and their concentrations detected in the aquifer did not seem to depend on temporal variations; therefore a longer sampling period must be considered. Knowledge of the chemicals detected in this study will help identify the specific contaminants targeted for monitoring and future research, such as potential health effects, source or actions to control their presence or treatment.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Science and Innovation (contract CSD2006-44: CONSOLIDER-TRAGUA and Project CGL2009-12910-C03-02: REDESAC), the Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo Insular de Gran Canaria, the Real Club de Golf de Las Palmas, and the well owners and operators.

CAPÍTULO 4

IBUPROFEN ADSORPTION IN FOUR AGRICULTURAL VOLCANIC SOILS



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils



Esmeralda Estevez^a, Jose Manuel Hernandez-Moreno^b,
Juan Ramon Fernandez-Vera^c, Maria Pino Palacios-Diaz^{d,*}

^a Department of Physics, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

^b Department of Soil Science and Geology, Universidad de La Laguna, 38204 La Laguna, Spain

^c Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo de Gran Canaria, 35413 Arucas, Spain

^d Department of Animal Production, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35413 Arucas, Spain

HIGHLIGHTS

- Ibuprofen adsorption at 1–200 mgL⁻¹ in four volcanic soils, at 1:1 and 1:5 S/W ratios
- Non-linear and linearized Langmuir and Freundlich equations were well fitted
- 1:1 S/W better simulates field conditions and provides lower parameters than 1:5
- Similar K_d , R_f , and higher S_{max} in andic soils comparing to literature
- IB adsorption is related to S/W, DOC and soil properties, including andic ones

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2013

Received in revised form 18 July 2013

Accepted 18 July 2013

Available online xxx

Editor: D. Barcelo

Keywords:

Ibuprofen

Adsorption

Soil properties

Freundlich

Langmuir

Volcanic soil

ABSTRACT

Ibuprofen (IB) is a high environmental risk drug and one of the most frequently prescribed in human medicine. Recently, IB has been detected in Gran Canaria in reclaimed water for irrigation and in groundwater. Adsorption was studied in four volcanic soils from three islands of the Canary Archipelago. Once the biodegradation process has been excluded from the experimental conditions, a batch method was applied using initial concentrations of 1.5–10–20–50–100–200 mgL⁻¹ and two soil/water ratios (w/V): 1:5 (OECD, 2000) and 1:1. Non-linear and linearized Langmuir and Freundlich equations were well fitted. The wide IB range tested in our batch studies allowed us to measure experimental adsorption values close to the maximum adsorption capacity (S_{max}) as estimated by Langmuir, making it possible thereby to validate the use of the Langmuir equation when there is a burst of contamination at high concentration. The distribution coefficient (K_d), S_{max} and Retardation Factor (R_f) varied from 0.04 to 0.5 kgL⁻¹, 4–200 mgkg⁻¹ and 1.2–1.9, respectively. The lowest S_{max} and K_d values were found for the 1:1 S/W ratio whereas most batch studies employ 1:5 S/W ratios, thus obtaining higher adsorption parameters than when considering field conditions (1:1). Despite the high anion retention of andic soils, similar K_d and R_f to those reported for other soils were obtained in 1:5, while high S_{max} was found. Our results demonstrate that IB adsorption in volcanic areas responds not only to the soil properties commonly cited in adsorption studies, but also depends on andic properties, sorbent concentration and Dissolved Organic Carbon, the higher values of which are related to the lower K_d and S_{max} . The low R_f and low detection frequency of the IB in groundwater suggests that a) reclaimed water irrigation is not the main source of IB, and b) the existence of some uncontrolled water disposal points in the zone.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ibuprofen, IB, ((RS)-2-[(4S)-methylpropyl]phenyl) propanoic acid, CAS number: 15687-27-1 is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) and one of the “Essential Drugs” listed by the World Health Organization (<http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/index.html>).

Its consumption in Spain increased from 0.39 in 1992 to 21.30 defined daily dose/1000 habitants per day in 2006 (AEMPS, 2006). It was the second NSAID and the third active compound most consumed in terms of number of packs sold in 2009 (DGFPS, 2009).

Given the widespread occurrence of IB in aquatic environments, its potential for ecological impact has become a matter of growing concern (Christensen et al., 2009). IB has been proposed as a priority substance to be identified under the Water Frame Directive. However, the inclusion of IB was rejected in January 2012 due to lack of evidence of significant risks to aquatic environments (EC, 2012). In spite of this, IB in the water environment has been shown to affect

* Corresponding author. Tel.: +34 928454353; fax: +34 928451142.
E-mail address: mpalacios@dpat.ulpgc.es (M.P. Palacios-Diaz).

CAPITULO 4.

Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils

Abstract

Ibuprofen (IB) is a high environmental risk drug and one of the most frequently prescribed in human medicine. Recently, IB has been detected in Gran Canaria in reclaimed water for irrigation and in groundwater. Adsorption was studied in four volcanic soils from three islands of the Canarian Archipelago. Once the biodegradation process has been excluded from the experimental conditions, a batch method was applied using initial concentrations of 1-5-10-20-50-100-200 mgL⁻¹ and two soil/water ratios (w/V): 1:5 (OECD, 2000) and 1:1. Non-linear and linearized Langmuir and Freundlich equations were well fitted. The wide IB range tested in our batch studies allowed us to measure experimental adsorption values close to the maximum adsorption capacity (S_{max}) as estimated by Langmuir, making it possible thereby to validate the use of the Langmuir equation when there is a burst of contamination at high concentration. The distribution coefficient (K_d), S_{max} and Retardation Factor (RF) varied from 0.04 to 0.5 kgL⁻¹, 4-200 mgkg⁻¹ and 1.2-1.9, respectively. The lowest S_{max} and K_d values were found for the 1:1 S/W ratio whereas most batch studies employ 1:5 S/W ratios, thus obtaining higher adsorption parameters than when considering field conditions (1:1). Despite the high anion retention of andic soils, similar K_d and RF to those reported for other soils were obtained in 1:5, while high S_{max} was found. Our results demonstrate that IB adsorption in volcanic areas responds not only to the soil properties commonly cited in adsorption studies, but also depends on andic properties, sorbent concentration and Dissolved Organic Carbon, the higher values of which are related to the lower K_d and S_{max}. The low RF and low detection frequency of the IB in groundwater suggests that a) reclaimed water irrigation is not the main source of IB, and b) the existence of some uncontrolled water disposal points in the zone.

Keywords: Ibuprofen; Adsorption; Soil properties; Freundlich; Langmuir; Volcanic soil.

4.1. Introduction

Ibuprofen, IB, ((RS)-2-[(4S)-2-methylpropyl]phenyl] propanoic acid, CAS number: 15687-27-1) is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) and one of the “Essential Drugs” listed by the World Health Organization (<http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/index.html>).

Its consumption in Spain increased from 0.39 in 1992 to 21.30 defined daily dose (DDD)/1000 habitants per day in 2006 (AEMPS, 2006). It was the second NSAID and the third active compound most consumed in terms of number of packs sold in 2009 (DGFPS, 2009).

Given the widespread occurrence of IB in aquatic environments, its potential for ecological impact has become a matter of growing concern (Christensen *et al.*, 2009). IB

has been proposed as a priority substance to be identified under the Water Frame Directive. However, the inclusion of IB was rejected in January 2012 due to lack of evidence of significant risks to aquatic environments (EC, 2012). In spite of this, IB in the water environment has been shown to affect reproduction in both vertebrates and invertebrates (Han *et al.*, 2010; Hayashi *et al.*, 2008), the growth of several bacterial and fungal species (Pomati *et al.*, 2006), the genotoxic effects for fish (Ragugnetti *et al.*, 2011) and cyto-genetic effects in freshwater bivalves (Parolini *et al.*, 2011).

The entry routes of pharmaceutical compounds (PCs) into the environment are related with wastewater treatment plants (WWTPs), septic tanks, hospital effluents and animal excreta (Kümmerer, 2004; Daughton and Ternes, 1999). In Spain, IB is frequently detected in WWTP effluents (Martinez-Bueno *et al.*, 2012) and at higher levels than expected (Ferrando-Climent *et al.*, 2012). The environment concentration in sediments and soils is in g kg^{-1} and in surface water and groundwater is within a range from ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lapworth *et al.*, 2012; Hernando *et al.*, 2006). This ubiquitous contaminant has been found at concentrations greater than $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ in Spanish aquifers (Cabeza *et al.*, 2013; Jurado *et al.*, 2012). A recent study carried out in Gran Canaria detected IB concentrations below 100 ng L^{-1} in reclaimed water employed to irrigate a golf course and 50 ng L^{-1} in groundwater corresponding to the subjacent aquifer (Estevez *et al.*, 2012).

The main removal mechanisms for IB are biodegradation and sorption. There are several studies on IB biodegradation in batch experiments and real WWTPs (Borges *et al.*, 2011; Caviglioli *et al.*, 2002; Gagnon *et al.*, 2008; Onesios *et al.*, 2009; Quintana *et al.*, 2005; Winkler *et al.*, 2001). Zwiener *et al.* (2002) concluded that the IB transformation products (TPs) account for less than 10% of the initial concentration in their degradation experiments in both biofilm reactors (BFR) and batch experiments with activated sludge. Collado *et al.* (2012) pointed out the time-effect on the transformation rate of IB on its TPs relative to IB input, which declines from 32% (after 24 h) to 3% (after 72 h). Highly mobile organic compounds have the potential to leach into groundwater, whereas strongly sorbing PCs can accumulate in top soil layers. Therefore, adsorption is a determining process in the environmental fate of organic chemicals in soils (Pignatello and Xing, 1995). The extent of adsorption is related to the physicochemical properties of contaminants and another factors such as the soil organic matter content (OM), surface adsorption to mineral constituents, ion exchange capacity, H-bonding, pH and complex formation with metal ions such as Ca, Mg, Fe and Al (Drillia *et al.*, 2005; Karickhoff *et al.*, 1979). Several studies have demonstrated the low sorption affinity of IB in soils (González-Naranjo *et al.*, 2013; Lin and Gan, 2011; Xu *et al.*, 2009).

Volcanic soils frequently present large amounts of short-range-ordered minerals (allophane, Fe and Al oxyhydroxides) and/or Al-humus complexes (Tejedor *et al.*, 2009). These components determine a high reactivity due their large surface areas and bonding capacity for anions and cations. The phosphate retention is used as an index of this reactivity. These properties are defined as "andic", whose higher expression is found in Andisols (Soil Survey Staff, 1999). A large macro- and mesoporosity, associated to a strong aggregation, is also common in andic soils, which favours the preferential flux of solutes. However, the amorphous components tend to crystallize with time (tens of thousands years) and the andic properties are increasingly lost. Soil management can

also lead to a loss of the andic properties through a decrease of bulk density or the anion binding capacity; in consequence, the soil classification can easily shift to another soil Order (Tejedor *et al.*, 2009). In the Soil Taxonomy System, andic properties (attenuated) appear at the Subgroup level of some soil Orders.

The aim of this paper is to determine the adsorption behaviour of IB in four volcanic soils from the Canary Islands under similar conditions to those used on agricultural farms. Another objective was to calculate adsorption parameters in extended concentration ranges. Furthermore, this work discusses exhaustively the regression methods and determines the best fit to the experimental equilibrium data by comparing the parameters provided by linear and non-linear models of the Langmuir and Freundlich isotherms.

4.2. Material and Methods

4.2.1. Chemicals

IB sodium salt (98% purity) was purchased from SIGMA-Aldrich® (Spain). Some characteristics of IB are included in Table 4.1. Acetonitrile and methanol (HPLC, gradient grade) orthophosphoric acid, calcium chloride dihydrate and sodium chloride were purchased from Panreac (Spain), and deionised water was prepared in a Milli-Q purification system (Millipore).

Table 4.1. Properties of Ibuprofen (IB).

PROPERTIES	
Melting point (°C)	76
pKa Disociation constant _a	4.91
Chemical formula	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Water solubility of IB (mg/L) _b	21
Water solubility of IB sodium salt: C ₁₃ H ₁₇ NaO ₂ (mg/L) _c	100,000
Vapor pressure (Pa) _d	2.47E ⁻⁰²
Henry's Law constant (atm m ³ /mole) _e	1.50E ⁻⁰⁷
log Kow _f	3.5

a: Rafols *et al.* (1997); b: Yalkowsky and Dannenfelser (1992); c: <http://www.sigmaaldrich.com>, d: Neely and Blau (1985); e: Melyan and Howard (1996); f: Stuer-Lauridsen *et al.* (2000).

The stock standard solution of IB (1g L⁻¹) was prepared by dissolving 110 mg of the IB sodium dehydrated salt in 2 ml of methanol and thereafter in 100 ml of distilled water. The amount of methanol added to the batches was maintained at < 0.4% of the liquid volume to avoid co-solvent effects. Working solutions (1-5-10-20-40-50-100-200 mg L⁻¹) were prepared by diluting the stock solution with a 0.01 M equimolar solution of CaCl₂ and NaCl prepared in distilled water.

4.2.2. Soil Samples

Surface soils were collected over four locations on the Canary Islands (Figure 4.S1). The first came from an irrigated field on the El Hierro island (EH) and can be classified as

Torriarents (Soil Survey Staff, 1999) with andic properties (including volcanic glasses). Two soils were sampled in a golf course situated on the NE coast of Gran Canaria, and both have been irrigated with reclaimed water since 1976. One of these soil samples represented the original soil of the golf course area: GC1, and the other one was sampled in fairways covered with transported soils from the midlands of the NE of the island: GC2 (Estevez *et al.*, 2010). Soil GC1 is a Torriarents (adjacent natural soils are vitritorrands) and the transported soil GC2 corresponds to an Ustalfs dominated zone. The fourth soil, FV, from Fuerteventura Island was sampled from a wastewater-irrigated field in the SE area of this arid island. This carbonate-rich soil can be classified as Torriarents. After collection, soil samples were stored at 4°C until use. All the soils were air-dried, homogenised and sieved through 2-mm meshes for the laboratory analysis. The main physical and chemical soil characteristics are presented in Table 4.2.

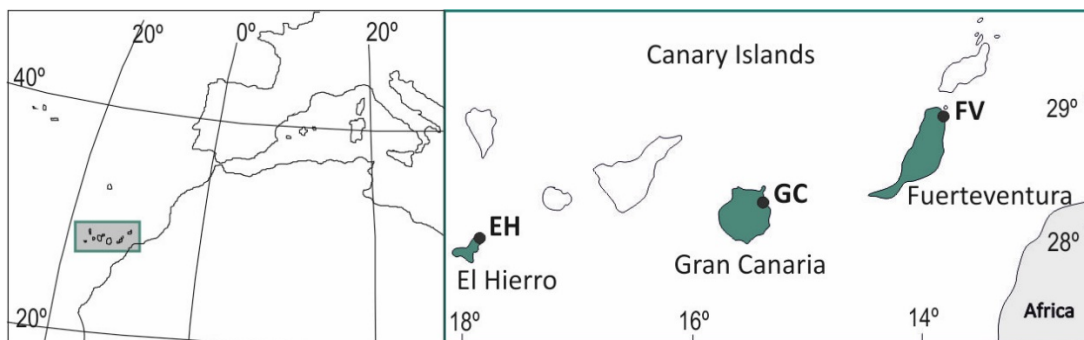


Figure 4.S1. Location of the samples.

4.2.3. Adsorption experiments

A preliminary biodegradation experiment using 1 mgL⁻¹ of IB was performed. Batch tests were performed using sterilized and non-sterilized soils. For each subsample 10 g of soil were incubated with 10 ml or 50 ml of 1mgL⁻¹ of IB to reach the 1:1 or 1:5 (w/V) soil/ solution ratios, respectively. The method for sterilization of soil was based on the incubation of soil samples in an autoclave at 121°C and 1.1 atm for 45 min (Alef and Nannipieri, 1995). After 24h shaking, filtrated suspension was analyzed by HPLC-UV.

Adsorption of IB in the four soils was measured using the equilibrium batch method at room temperature (23 ± 2°C) in triplicate, in 125 ml amber glass bottles with Teflon-lined caps. The adsorption experiment was conducted with initial IB aqueous concentrations of 1-5-10-20-40-50-100-200 mg L⁻¹.

Two soil/water ratios (w/V, kg dm⁻³) were tested. The 1:5 ratio used in the OECD test guideline 106 (OECD, 2000) and, in order to better simulate the natural conditions in agricultural soils, a soil/water ratio of 1:1 S/W was also used.

Table 4.2. Physico chemical characteristics of the soils studied and factorial analysis results and K_d (Lkg^{-1}) values obtained from the linear section of the isotherms (i.e. initial concentration: 1-20 $mg L^{-1}$), retardation factor ($R_F = 1 + K_d (\rho^b / \theta)$) and $\log K_{oc}$, where $K_{oc} = K_d / f_{oc}$

	EH	GC1	GC2	FV
¹ Soil pH	7.9	8.5	8.1	8.7
² Soil EC ($mS cm^{-1}$)	0.17	0.33	0.23	0.73
³ OM (%)	2.91	4.03	3.97	0.67
⁴ Exchangeable K^+ ($me 100g^{-1}$)	2.7	4.0	2.9	1.6
⁴ Exchangeable Ca^{+2} ($me 100g^{-1}$)	15.4	23.1	15.8	13.6
⁴ Exchangeable Mg^{+2} ($me 100g^{-1}$)	6.7	7.9	8.5	5.3
⁴ Exchangeable Na^+ ($me 100g^{-1}$)	3.9	4.3	2.5	10.1
⁵ P ($mg kg^{-1}$)	26.0	62.0	149.5	5.0
⁶ N (%)	0.2	0.2	0.3	0.1
⁷ $Al_o + \frac{1}{2} Fe_o$ (%)	4.2	2.1	1.7	0.2
⁸ P retention (%)	81.8	41.5	44.8	-
⁹ $CaCO_3$ (%)	n.d.	2.2	n.d.	10.6
¹⁰ Clay (%)	14.9	17.5	28.0	21.2
¹⁰ Silt (%)	28	28	31	34
¹⁰ Sand (%)	57	54	41	45
¹¹ Texture	sandy loam	sandy loam	clay loam	loam
CEC ($me 100g^{-1}$)	28.7	39.2	29.7	30.7
¹² DOC 1:1 S/W ($g m^{-3}$)	4.7	19.5	13.7	18.4
¹² DOC 1:5 S/W ($g m^{-3}$)	3.2	8.0	7.5	5.2
ρ_b ($kg L^{-1}$)	1.03	1.09	1.3	1.41
θ ($m^3 m^{-3}$)	0.48	0.45	n.a.	0.34
K_d 1:1 S/W ($L kg^{-1}$) (r^2)	0.32 (0.94)	0.29 (0.99)	0.35 (0.99)	0.04 (0.66)
K_d 1:5 S/W ($L kg^{-1}$) (r^2)	0.44 (0.95)	0.28 (0.96)	0.52 (0.92)	0.13 (0.44)
R_F 1:1 S/W	1.7	1.7	n.a.	1.2
R_F 1:5 S/W	1.9	1.7	n.a.	1.5
Log K_{oc} 1:1 S/W	1.28	1.10	1.18	1.04
Log K_{oc} 1:5 S/W	1.42	1.08	1.35	1.52

1: Soil pH measured in a 1:2.5 soil/water suspension; 2: Soil Electrical Conductivity (EC) measured in saturation extracts 1:5 S/W; 3: Calculated OM =OC x 1.724. 3 and 7: Organic Carbon (OC) and Total N were determined by dry combustion (1340°C) oxidation with acid potassium dichromate; 4: Labile Carbon was measured using the method described by Weil *et al.*, (2003); 5: Exchangeable cations were extracted with buffered neutral 1 mol L^{-1} NH_4OAc or $NaOAc$ (Soil Survey Laboratory Staff, 1996); 6: Available P estimated using the Olsen method; 8: Oxalate-extractable Al and Fe, determined according to Blakemore *et al.* (1981); 9: Phosphorus retention was determined by batch equilibrium method in which soil was shaken with P solutions of $1g L^{-1}$ (Graetz and Nair, 2000); 10: Calcium carbonate content was determined by reaction with acid in calcimeter; 11: Granulometric analysis was performed by hydrometer method; 12: U. S. Department of Agriculture Classification; 13: Dissolved Organic Carbon (DOC) (Collier, 1987) of the solutions corresponding to both S/W used in the batch experiments. N.d.: non detectable and n.a.: non available data.

Triplicates with (aliquots) of 10 g soil (dry weight equivalent) and 10 ml or 50 ml of IB working solutions were added to amber glass bottles to reach the 1:1 and 1:5 (w/V) soil/solution ratios, respectively. Bottles were shaken reciprocally on a horizontal plate shaker at 200 rpm for 24 h (Metafuge 1.0R, Heraeus Sepatech). Subsequently, the bottles were centrifuged at 2000 rpm for 10 min and the supernatant was filtered using luer syringes and Whatman 0.45 µm glass fibre microfilters (Fisher Scientific).

4.2.4. Analysis

The IB concentration was determined using High Performance Liquid Chromatography with a UV detector (HPLC-UV). The 844 UV/VIS detector (Compact IC Metrohm®, Switzerland) was set at 214 nm. Chromatographic separation was achieved using a ProntoSIL® 120-5-C18 column (AQ 140 x 4 mm and a 5 µm particle size). The mobile phase consisted of acetonitrile/water 40:60 adjusted at pH 2.5 by the addition of KOH with a flow of 2.17 ml min⁻¹. A multipoint standard calibration from 1 to 50 mg L⁻¹ was performed and the IC Net 2.3 SR3 software (Metrohm®, Switzerland) was used for the quantification of IB.

4.3. Theory and Calculations

4.3.1. Batch experiments

Many studies have demonstrated that the adsorption constant varies with different S/W (Chang and Wang, 2002; You *et al.*, 1999; McDonald and Evangelou, 1997). OECD test guideline 106 (OECD, 2000) recommend a S/W of 1:5, which cannot represent the moisture regime of agricultural soils in semi-arid zones. Scheytt *et al.*, (2005) mentioned that the 4:5 S/W better simulated the natural conditions in the unsaturated zone.

Most soil-water systems never reach their equilibrium state under field conditions (Rütters *et al.*, 1999). Short-term transport and bioavailability of organic chemicals within soils are mainly governed by the initial rapid sorptive uptake (Beck and Jones, 1996). Besides, as daily frequency is the most widely used for drip irrigation, the 24-hour incubation period employed in the batch test represents agricultural conditions.

Our preliminary test demonstrated the inhibition of microbiological activity at high IB concentrations which neglects the effect of IB microbiological degradation. Non-significant differences were obtained between both treatments (fumigated and non-fumigated soils): 0.829 + 0.03; 0.827 + 0.04 mg L⁻¹, measured in the supernatant. This result coincides with that obtained by Xu *et al.* (2009). Also, Collado *et al.* (2012) demonstrated that the higher the IB concentration in their batch tests using wastewater sludge, the lower the K_{biol} value.

4.3.2. Adsorption models

The Langmuir isotherm model (Eq. 1) assumes monolayer adsorption on an energetically homogeneous surface, and a finite sorption capacity on the surface (Langmuir, 1916):

$$(1) S = (S_{\max} K_L Ce) / (1 + K_L Ce),$$

where S (mg kg^{-1}): adsorbed solute concentration, measured indirectly as the difference between the concentration at the beginning and the concentration in the solution after 24h stirring samples; S_{\max} (mg kg^{-1}): maximum adsorption capacity of soil, C_e (mg L^{-1}): measured concentration of the solution after 24h stirring samples and K_L (mg L^{-1}): Langmuir-bonding strength coefficient.

The Freundlich equation (Eq. 2) can be theoretically derived by considering an exponential variation of the adsorption enthalpy with surface coverage:

$$(2) S = K_F Ce^{1/n}$$

where K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$). Freundlich adsorption constant and n : Freundlich constant.

For non-linear determinations, a trial-and-error procedure can be used to determine the isotherm parameters. The Solver software (Bolster and Hornberger, 2007) add-in with Microsoft's spreadsheet Microsoft Excel can be utilised to obtain these parameters. Linearization can be obtained from the adsorption data using the LMMpro software (Schulthess, 2008), which provides various equations (3 and 4). This method is a modification of the traditional normal least squares approach (Schulthess and Dey, 1996).

Langmuir (1918):

$$(3) Ce / S = Ce / S_{\max} + 1 / (K_L S_{\max})$$

Langmuir log-log:

$$(4) \log(S / S_{\max}) / (1 - (S / S_{\max})) = \log Ce + \log K_L$$

The linearized Freundlich equation in the logarithmic form is:

$$(5) \log S = \log K_F + 1/n \log Ce$$

4.3.3. Data analysis

Adsorption data were fitted by different methods and a comparison of the non-linear (Langmuir and Freundlich) and linear methods was made. The non-linear equations were provided by Solver (Bolster and Hornberger, 2007). The non-linear methods by Solver provided the sum of the squared errors (SSE) values, the best-fit parameters and their standard errors and confidence intervals, and goodness-of-fit measures (Bolster, 2008). Also, the LMMpro (Schulthess and Dey, 1996) estimates the

adsorption parameter considering Langmuir isotherm. The non-linear n-NLLS method by LMMpro stands for normal nonlinear least squares and provides η^{*2} , goodness of fit of a curve regression, which assumes that a normal minimum for the error terms corresponds to a better curve fit of the data collected (Schulthess and Dey, 1996). This regression method optimizes the parameters of the equation without converting the equation into another form or shape. The best fit is that equation that yields the smallest error. The error of each datum point is defined as the distance between the datum point and its nearest point (perpendicular to the tangent of the nearest point) on the parabolic curve. The linearized Langmuir equation (Langmuir, 1918) (3) and Langmuir log-log (4) were also provided by LMMpro.

The linear K_d distribution coefficient was determined from the slope obtained in the low range of the aqueous concentration, where adsorption isotherms (C_e vs S) are often linear (Yamamoto *et al.*, 2009). In our experiment, K_d was calculated at the concentration range below 20 mg L⁻¹, where all the isotherms were linear.

Organic carbon-normalized adsorption coefficient (K_{oc}) was obtained by normalizing K_d in relation to the organic carbon content ($f_{oc} = OC/100$) according to:

$$(7) K_{oc} = K_d / f_{oc}.$$

The IB retardation factor, R_F , was calculated to estimate the potential of a substance to move downwards.

$$(8) R_F = 1 + (\rho_b / \theta) K_d$$

where ρ_b : bulk density and θ : volumetric water content at saturation.

4.4. Results and discussion

The fitted results for the non-linear Langmuir and Freundlich equations 1 and 2 (1:1 and 1:5) provided by Solver and LMMpro are presented in Table 4.3. Good fittings were obtained when considering both the non-linear equations, except for in the case of the FV soil, although Sposito (1984) concluded that the Freundlich isotherm can only be applied to the data obtained at low C_e , whereas a wide range was used in our experiment (up to 200 mg L⁻¹). This paper also shows how the Freundlich isotherm is equivalent to the Langmuir isotherm where K_F is log normal distributed. In this sense, our K_F values provided for the volcanic soils offer contributions whereby to test this hypothesis in the future.

The adsorption parameters of linearized equations 3, 4 and 5 (1:1 and 1:5) are also presented in Table 4.3, along with the goodness of fits. Similar adsorption parameters were obtained using non-linear and linearized methods. In contrast, Kumar *et al.* (2005) obtained better equilibrium parameters with the non-linear method. Only one abnormally high value for S_{max} of EH 1:5 S/W estimated by n-NLLS method was obtained.

Table 4.3. Adsorption and statistical parameters for Langmuir (K_L : L kg⁻¹ and S_{max} : mg kg⁻¹) and Freundlich (K_F : L kg⁻¹ and n) models obtained using non linear (a, b) and linear methods (c).

a)

Soil	Non linear methods (<i>solver</i> add-in with Microsoft's spreadsheet. Microsoft Excel)																			
	Langmuir										Freundlich									
	1:1					1:5					1:1				1:5					
	E	SSE	AIC	K_L	S_{max}	E	SSE	AIC	K_L	S_{max}	E	SSE	AIC	K_F	n	E	SSE	AIC	K_F	n
EH	0.99	15	2	0.005	81	0.92	1.046	89	0.006	130	0.99	21	8	0.6	0.8	0.93	997	89	1.7	0.7
GC1	0.93	107	41	0.010	38	0.88	426	71	0.010	52	0.91	149	49	0.7	0.7	0.85	550	76	0.7	0.8
GC2	0.99	53	27	0.007	75	0.99	184	53	0.003	200	0.99	36	19	0.9	0.7	0.98	309	64	0.7	0.9
FV	0.69	6.7	-16	0.01	4	0.30	11	42	0.01	8	0.65	8	-14	0.1	0.6	0.10	140	47	0.1	0.8

E (Efficiency), SSE (Sum of Squared Errors), AIC (Akaike Information Criterion).

b)

Soil	Non linear method (LMMpro software: n-NLS Method)						Linearized Langmuir (1918, LMMpro software)					
	1:1			1:5			1:1			1:5		
	η^{*2}	K_L	S_{max}	η^{*2}	K_L	S_{max}	η^2	K_L	S_{max}	η^2	K_L	S_{max}
EH	0.99	0.004	85	0.96	0.001	372	0.99	0.004	85	0.92	0.006	124
GC1	0.93	0.009	39	0.96	0.014	39	0.93	0.011	34	0.94	0.010	45
GC2	0.997	0.004	113	0.99	0.003	189	0.99	0.007	74	0.99	0.003	194
FV	0.71	0.0193	3	0.45	0.04	4	0.58	0.004	5	n.a	n.a	n.a

η^{*2} : goodness of fit of a curve regression, which assumes that a normal minimum for the error terms corresponds to a better curve fit of the data collected, η^2 : goodness of fit of a curve, which assumes that a vertical minimum for the error terms corresponds to a better curve fit of the data collected, n.a.: non admissible results obtained by using LMMpro software. n-NLS: normal-nonlinear least squares method (Schulthess, C.P. and Dey, D.K., 1996).

c)

Soil	Langmuir Log-Log (LMMpro software)								Freundlich Log-Log					
	1:1				1:5				1:1			1:5		
	R^2	η^2	K_L	S_{max}	R^2	η^2	K_L	S_{max}	R^2	K_F	n	R^2	K_F	n
EH	0.92	0.99	0.007	64	0.84	0.92	0.006	145	0.91	0.6	1.2	0.93	1.6	1.5
GC1	0.98	0.93	0.008	46	0.94	0.94	0.008	52	0.99	0.5	1.3	0.96	0.6	1.3
GC2	0.94	0.98	0.008	72	0.99	0.99	0.003	196	0.99	0.9	1.3	0.98	0.7	1.1
FV	0.62	0.49	0.05	8	n.a	n.a	n.a	n.a	0.68	0.1	1.5	0.46	0.03	1.1

R^2 : goodness of fit of the line, η^2 : goodness of fit of a curve, which assumes that a vertical minimum for the error terms corresponds to a better curve fit of the data collected, n.a.: non admissible results obtained by using LMMpro software.

A high concentration range represents all the possibilities of the adsorption process in soils. In this sense, Yamamoto *et al.*, (2009) tested from 20 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, and assumed that the concentrations were higher than the environmentally relevant concentration in water. Other authors determined the IB concentrations as ranging from 57 to 857 $\mu\text{g L}^{-1}$ in sediments (Scheytt *et al.*, 2005), from 0.1 to 10 mg L^{-1} in soils irrigated with reclaimed water (Chefetz *et al.*, 2008), from 0.5 to 10 mg L^{-1} in agricultural soils (Xu *et al.*, 2009 and González-Naranjo *et al.*, 2013), and from 1 to 50 mg L^{-1} in clay materials (Dordio *et al.*, 2009) (Table 4.4). None of the aforementioned authors tested values close to saturation. In our experiment, the use of a concentration range up to 200 mg L^{-1} allowed us to measure values that came close to the maximum adsorption capacity. Our results validate the use of the Langmuir equation in high contaminant concentration discharge points.

Figure 4.1 depicts the adsorption isotherms for each soil and S/W. Only those soils with the most marked andic properties (EH) or the highest clay content (GC2) did not reach the saturation state, especially in the more diluted S/W. Yet the shape of the isotherms suggests that a multi-step adsorption process is likely for soils EH and GC1 at

1:5. A S_{max} value of 29 mg kg⁻¹ obtained by Dordio et al, (2009), fell within the range of the values obtained in our study (4 to 81 mg kg⁻¹). Behera *et al.* (2012) studied IB adsorption as a function of the pH in activated carbon and soil minerals at much diluted S/W ratios (0.001 kg/1dm³). The adsorption maxima decreased in the following order: Activated C > Montmorillonite > Kaolinite ~ Goethite. At pH values similar to those of our soil suspensions, the corresponding values were 10,000, 4,500 and 1,500 mg kg⁻¹ (Table 4.4).

Table 4.4. Experimental conditions (Ci: mg L⁻¹), and adsorption parameters (Kd: L kg⁻¹, log K_{oc}, K_L: L kg⁻¹, S_{max}: mg kg⁻¹, K_F: mg¹⁻ⁿ Lⁿ kg⁻¹ and R_F) obtained in this study and other references.

References	Exp.conditions	K _d	Log K _{oc}	K _L and S _{max}	K _F	R _F
This study	- Sorbent: 4agric.volcanic soils - Ci= 1 - 200 - S/W: 1:1, 1:5	EH: 0.32-0.44 GC1: 0.29- 0.28 GC2: 0.35-0.52 FV: 0.04-0.13	1.28 – 1.42 1.10 – 1.08 1.18– 1.35 1.04 – 1.52	K _L : 0.001-0.07 S _{max} : 1 – 260	0.6 – 1.7 0.7 – 0.5 0.9 – 0.7	1.2-1.9
González-Naranjo <i>et al.</i> , 2013	- Sorbent: 4agricultural soils - Ci= 0.5 - 10 - S/W: 1:5	Bad fit 1.40-1.56	2 - 2.3	Bad fit K _L : 0.02 – 0.2 S _{max} : 5.3 – 76.6	Good fit 1 – 2.2	
Behera et al, 2012	-Sorbent (pH: 7): Soil minerals and activated carbon -Ci = 60 -S/W: 1:100			S _{max} : Kaolinite: 1500 Montmorillonite: 4500 Goethite: 1500 AC: 10000		
Dobor et al, 2012	-Sorbent (pH 3-12) : 2 river sediments Ci : 4 10 ⁻⁷ M -S/W: 1:5	0.1-0.4				
Lin and Gan., 2011	-Sorbent: 2 soils -Ci = 0.002-0.04 -S/W : 1:5	1.08- 1.14				
Dordio <i>et al.</i> , 2009	-Sorbent: 3 cork -Ci= 1 - 50 -S/W: 1:0.8, 1:1.25			Bad fit K _L : 0.18 S _{max} : 29	Good fit 0.004	
Yamamoto <i>et al.</i> , 2009	-Sorbent (pH 7): 3 river sediments, 1 model soil -Ci =0.02 – 0.1 S/W: 1:5	0.09, 0.3, 0.9 0.7	2.08, 1.97, 1.25 1.5			
Xu <i>et al.</i> , 2009	-Sorbent: agricultural soils -Ci = 0.5-10 -S/W: 1:2	Clay - OM 42% -2.5%: 0.17 18% - 5.5%: 0.45	0.86 - 2.33		0.27-3.42	3-13
Mestre <i>et al.</i> , 2009	-Sorbent (2-11): 6 carbon adsorbents -Ci = 20 -120 -S/W: 1:6, 1:3			S _{max} : 430400 - 145200	0.02 -0.12	
Scheytt <i>et al.</i> , 2005	-Sorbent (4.6.): 2 sandy sediments -Ci= 0.05 – 0.857 -S/W : 1 :5, 4:5	Low OC 1.69	2.1		0.0008	
Kümmerer, 2004	Pharmaceuticals	0.2 - 6000				

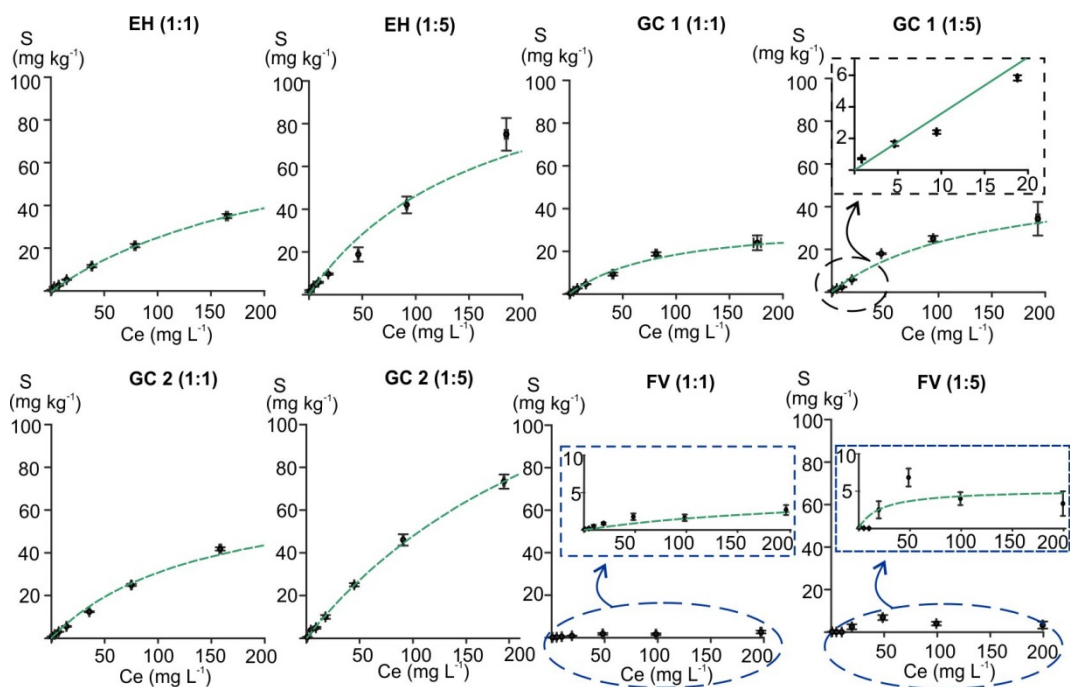


Figure 4.1. Langmuir isotherms for the four soils (EH, GC1, GC2 and FV) and the two soil/water ratios 1:1 and 1:5, obtained using LMMpro software.

Our values for K_L are very low (Table 4.3) as compared to other studies, although the data available is scarce (Table 4.4). However, K_d shows similar values to those mentioned in the literature and it is orders of magnitude larger than the obtained K_L . The K_L parameter is related to the magnitude of the initial isotherm slope (Sposito, 1989), whereas in this work, K_d was determined by assuming a linear relationship of up to 20 mg L^{-1} . Thus, the curves behave in the same wave as S-curve isotherms characterised by an initially small slope that increases with adsorptive concentration (Sposito, 1989). According to Sposito (1989), this behaviour suggests that the affinity of the soil particles to the adsorbate is less than that of the aqueous solution to the adsorptive, for example as the result of the competition between the DOC and soil particles for an adsorptive. It is well known that the presence of DOC may reduce the adsorption of organic pollutants through stable DOC-pollutant interactions (Graber, 1997). In our case, where DOC concentrations are significant, IB-DOC interactions may explain the low initial IB adsorption observed. Once the IB concentration exceeds the sorbing capacity of DOC, an increase of IB adsorption on the soil particles may occur, as suggested by Sposito (1989) in the case of adsorption of Cu^{2+} by soil particles in the presence of DOC.

The soil/solution ratio greatly affected the adsorption rate, especially in soils EH and GC2. Both the S_{max} (Table 4.3) and K_d (Table 4.2) were higher for 1:5 than for 1:1 (Figure 4.2). Although this ratio effect has been contested in the literature, O'Connor and Connolly (1980) noted that certain chemicals strongly exhibited this effect whereas other chemicals were less affected. Di Toro (1985) also studied isotherms from a wide range of organic and inorganic sorbates and sorbents (soils, lake sediments, and inorganic particles) and observed that particle concentration affects the adsorption partition coefficient. Furthermore, the inverse relationship between the sorbent concentration and the partitioning coefficient has already been extensively reported by other authors (Chang and Wang, 2002; Di Toro, 1985; Grover and Hance, 1970).

According to said authors, the effect of the soil water ratio on the extent of adsorption is related to the aggregation-disaggregation phenomena induced by the S/W, influencing the amount of surface that is available for adsorption. In this sense, the lower S_{max} and K_d obtained at 1:1 coincide with the higher DOC content (Table 4.2). Thus, lower IB adsorption in the 1:1 experiments may refer to the lower dispersion of soil aggregates, and higher DOC content. Despite the high S_{max} obtained for our soils, the experimental results reveal low adsorption coefficients. The K_d for both S/W (0.04 to 0.5, Table 4.2) was even lower than the 1.69 and 0.72 kg L⁻¹, obtained by Scheytt *et al.* (2005) and Yamamoto *et al.* (2009) using 4:5 and 1:5, respectively. In two agricultural soils using a 1:2 S/W, and in river sediments with different OC contents, Xu *et al.* (2009) and Dobor *et al.* (2012), respectively, obtained similar K_d to those given in the present study.

In general, the adsorption maxima appeared to be influenced by the clay content, amorphous materials and OM (Figure 4.2). As observed, and contrary to what may be expected, higher clay contents were not always related to higher S_{max} and K_d . The lowest S_{max} and K_d observed in FV coincided with the soil with the highest pH and EC, the lowest OM and a large calcium carbonate content (Table 4.2). The two soils with the highest adsorption parameters and carbonate –free were the soil with the highest clay and OM contents (GC2) and the soil with the most pronounced andic properties (EH). Although the EH soil has a lower OM than the GC soils (Figure 4.2), it nevertheless presented higher S_{max} and K_d .

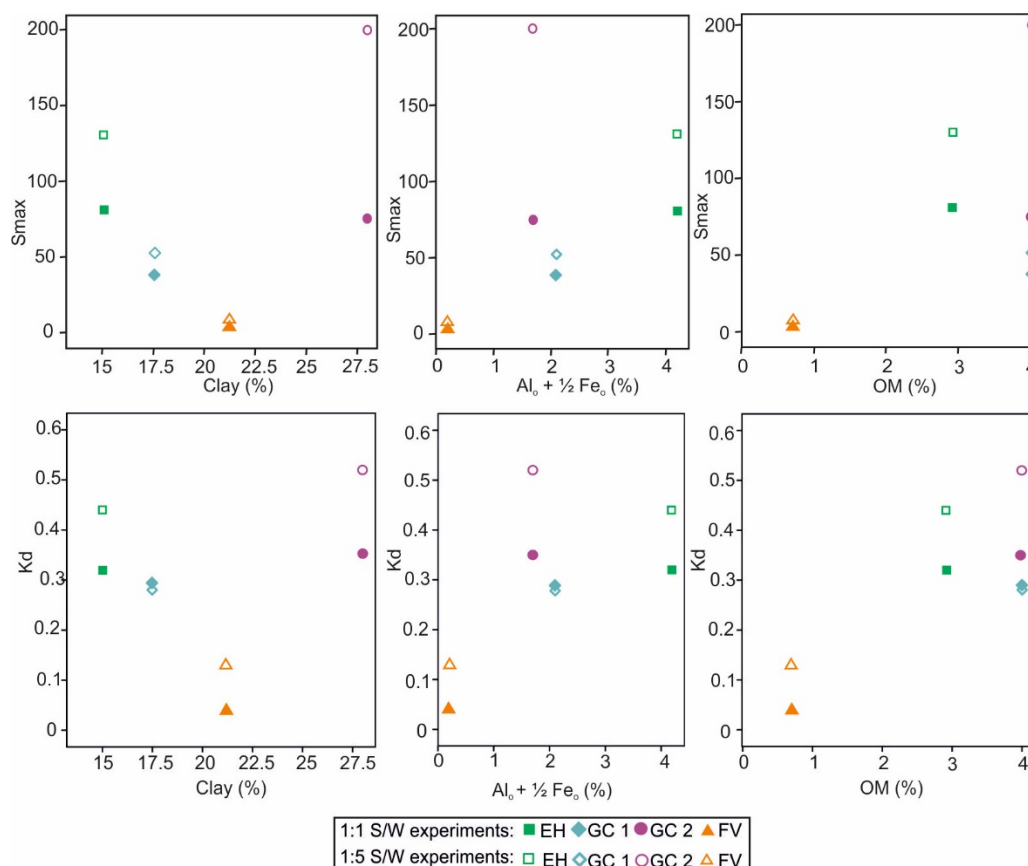


Figure 4.2. K_d (L kg⁻¹) and S_{max} (mg kg⁻¹) vs $Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0$, soil organic matter (OM, %) and clay (%), for each soil sample (EH, FV, GC1 and GC2) and both S/W ratios (1:1 and 1:5).

Despite the high anion retention of andic soils, similar K_d , K_F and R_F to those reported for other soils (Table 4.4) were obtained. The influence of amorphous materials was more evident in the 1/1 soil/water ratio. The effect of the soil/water ratio was noteworthy in the case of GC2 which was a clayish soil. The reduced adsorption capacity of the GC1 soil can be attributed to the effect of CaCO_3 . This is a secondary carbonate formed under arid climate and pervading the soil matrix, acting as a cementing agent that reduces the specific surface of the andic soil.

As already mentioned, OM is an important adsorbing component in soils. Figure 4.3 shows the relationship between the K_d and OM, and includes the results of Yamamoto *et al.* (2009) and Xu *et al.* (2009). The K_{oc} (3.29 and 2.89) calculated by the two correlation equations using only the octanol/water partition coefficient, K_{ow} , (Karickhoff *et al.*, 1979: $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$ and Sontheimer *et al.*, 1983: $\log K_{oc} = 0.807 \log K_{ow} + 0.068$ respectively) do not match our experimental data (1.0-1.5), when using eq (7). This divergence was also obtained in the case given in Scheytt *et al.* (2005) whose findings indicate that an estimation of partitioning coefficients cannot be based on K_{ow} alone, and that the ionic character plays an important role in IB adsorption. The reason for this may be due to the fact that the carboxyl moieties ($-\text{COOH}$) in the IB are completely dissociated and negatively charged ions in the pH range of our experiments (6.7 - 8.1). In this sense, adsorption mechanisms (such as electrochemical affinity), in addition to hydrophobic interaction, also play important roles in adsorption to sediment/soil (Yamamoto, 2009).

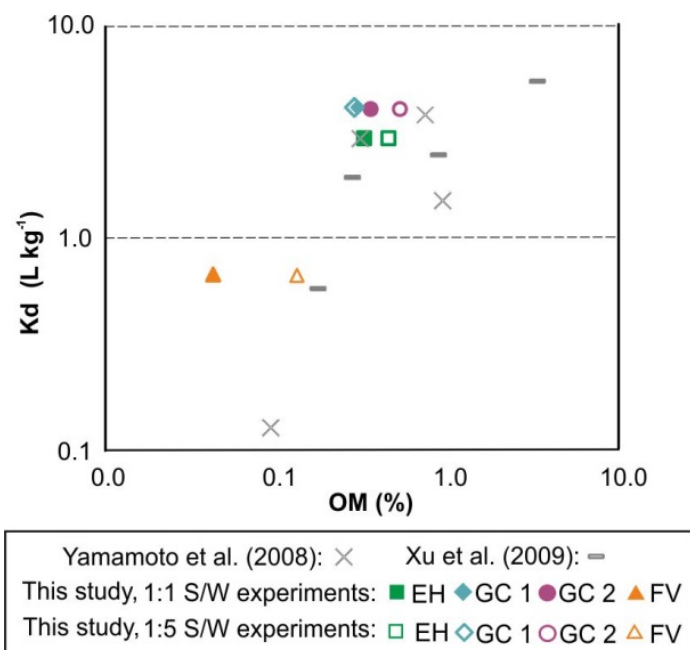


Figure 4.3. Relationship for IB between K_d and soil organic matter content (OM) of soils in this study and other studies (Yamamoto *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009).

As wastewater is an environmental entry route of IB, the presence of DOC, which increases pharmaceuticals solubility, slightly lowers the amount of IB adsorbed (Dordio *et al.*, 2009). Furthermore, Lin and Gan, (2011) found a negligible adsorption for IB. This fact implies high mobility in soil, hence a potential risk for groundwater contamination when treated wastewater is used for irrigation purposes when the IB is not eliminated in

the water treatment process. Xu *et al.* (2009) indicated the high potential of IB to move downwards with percolated water, as shown by the low R_F (3-13). Our low R_F values (Table 4.2), influenced by the low ρ_b and the high porosity characteristics of andic soils, indicate that IB has a high leaching potential in the soils studied. Despite IB being a highly consumed drug, and as our results show, the low intensity of its retention in our soils, IB was not frequently detected by Estevez *et al.* (2012) in either reclaimed water (used to irrigate GC1 and GC2) or groundwater at 250 m below the surface. This suggests that irrigation is not the main source of IB and the existence of uncontrolled discharge points.

4.5. Conclusions

Similar adsorption parameters were obtained using either linear or non-linear methods. Langmuir and Freundlich models provide good fitting. Our K_F values provided for volcanic soils will offer valuable contributions to future experiments to check whether K_F is log normally distributed and if so, whether the Freundlich and Langmuir equations will be equivalently effective in describing the adsorption process in these soils.

The experimental determination of values close to S_{max} is a validation of the use of the Langmuir equation when there is accidental contamination at high concentrations. The approach of evaluating the adsorption through the linear partition coefficient, K_d , overestimated the extent of the adsorption at low sorbate concentrations as compared to the Langmuir model. The effect of the soil/water ratio was more remarkable in soils with the highest contents of amorphous materials or clay. Considering that the proposed ratio S/W 1:1 better simulates agricultural soil conditions than the OCDE batch protocols (1:5 ratio), our results provide valuable data to input into the hydrological model simulations used in environmental risk assessment.

This work corroborates the typical dependence of the OM content on the adsorption process, and the importance of the ionic character in IB adsorption. Despite the high anionic retention capacity described for andic soils, similar K_d and R_F but higher S_{max} , were obtained as compared to other soils mentioned in the literature. Our results demonstrate that IB adsorption in volcanic areas responds not only to the soil properties commonly cited in adsorption studies (and routinely determined in agronomic laboratories) but also depends on the presence of andic soil properties, sorbent concentration and DOC, the last of which is inversely proportional to K_d and S_{max} .

The low R_F and low detection frequency of IB in groundwater (mentioned in other studies in Gran Canaria where a secondary effluent was used over a long period) suggest that reclaimed water irrigation is not the main source of IB. In spite of this, IB is detected in groundwater, suggesting the existence of uncontrolled water disposal points in the zone.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Science (CSD2006-44, CONSOLIDER-TRAGUA and CGL2009-12910-C03-02, REDESAC), Agencia Canaria de Investigación (SolSubC200801000012, Fomento de la producción forrajera sostenible en la isla de El Hierro), Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo Insular de Gran Canaria and Real Club de Golf de Las Palmas.

CAPÍTULO 5

MONITORING EMERGING CONTAMINANTS
AND HEAVY METALS IN A VOLCANIC
AQUIFER FROM DIFFERENT SOURCES AND
HYDROLOGICAL PROCESSES

**MONITORING EMERGING CONTAMINANTS AND HEAVY METALS IN A VOLCANIC AQUIFER
FROM
DIFFERENT SOURCES AND HYDROLOGICAL PROCESSES**

**Esmeralda Estévez¹, María del Carmen Cabrera¹, Juan Ramón Fernández-Vera², Antonio.
Molina-Díaz³, José Robles-Molina³ and María del Pino Palacios-Díaz⁴**

¹ Dpt. Física (GEOVOL), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain, email: eestevez@proyinves.ulpgc.es; mcarmen.cabrera@ulpgc.es

² Agrifood and Phytopathological Laboratory (Cabildo de Gran Canaria), , 35413 Arucas, Canary Islands, Spain

³ Analytical Chemistry Research Group, Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Jaen, 23071 Jaen, Spain

⁴ Dpt. de Patología Animal, Producción Animal, Bromatología y Tecnología de los Alimentos (GEOVOL), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35413 Arucas, Canary Islands, Spain

(Submitted to Science of the Total Environment; October-2015)

CAPITULO 5.

Monitoring emerging contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources and hydrological processes

Abstract

Irrigation with reclaimed water (R) is necessary to guarantee the sustainability of semi-arid areas. Results obtained during a two years monitoring network (2009-2011) in Gran Canaria are presented, including the analysis of chemical parameters, N and S isotopes, contaminants of emerging concern, priority substances (2008/105/EC, 2013/39/EC) and heavy metals in R used to irrigate a golf course and groundwater. The aim of this work is to relate the presence of organic contaminants and heavy metals with the aquifer hydrogeochemistry, studying also its temporal evolution. None priority substance exceeded the EU limits for surface water, although seventeen were detected in R. The most frequent compounds were hexachlorobenzene, chlorpyrifos ethyl, fluorene, phenanthrene and pyrene. These compounds were detected at low concentration, except chlorpyrifos. Chlorpyrifos ethyl, terbuthylazine, diuron, terbuthryn, procymidone, atrazine and propazine exceeded the European threshold concentration for pesticides in groundwater (100ngL⁻¹). Therefore, chlorpyrifos ethyl and diuron must be included in monitoring studies. The priority pesticides chlorfenvinphos and diazinon were always detected in R but rarely in groundwater. Besides, the existence of contaminants not related to R irrigation has been identified. Absence of environmental problems related to heavy metals can be expected. The relationship among contaminant presence, hydrogeochemistry, including the stable isotopic prints of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ and preferential recharge paths has been described. The coastal well presents high values of EC, nitrate, a variable chemistry, and 50% of organic contaminants detected above 100ngL⁻¹ and the well located in the recharge area presents a stable hydrochemistry, the lowest value of $\delta^{15}\text{N}$ and the lowest contaminants occurrence.

Keywords: reclaimed water, organic contaminants, heavy metals, groundwater, chlorpyrifos ethyl, diuron.

5.1. Introduction

Reclaimed water (R) reuse offers a guaranteed supply and contributes to mitigate the shortage of natural water resources, especially, in semiarid zones, where reclaimed water constitutes an important source of irrigation water (Kinney *et al.*, 2006), but possible affection to the environment must be controlled (Vo *et al.*, 2014; Assouline *et al.*, 2015). In Gran Canaria (Spain), this practice has been used for more than thirty years (Marrero and Palacios 1996), and reclaimed water currently represents 8% of water resources (Palacios *et al.*, 2008). In 2002, the effluent quality of Las Palmas de Gran Canaria was improved by installing a desalination and disinfection system of the secondary effluent.

Emerging contaminants are defined as chemicals whose presence in the environment has recently been detected, and their ecological and health effects are causing growing concern. It is not necessary for these contaminants to persist in the environment to cause negative effects since their high transformation/removal rates can be compensated by their continuous introduction into the environment (Daughton and Ternes, 1999; Daughton, 2004; Kümmerer, 2004). Only 33 of those compounds and some heavy metals have been included in the list of priority substances in surface water (2008/105/EC, 2013/39/EC), while the threshold values for pesticides (0.1 µg L⁻¹) have been established in the Daughter Groundwater Directive (2006/118/EC) for the European Union Water Framework Directive (2000/60/EC).

The main sources of emerging organic compounds in groundwater are related to wastewater effluents or reuse, septic tanks, livestock activities and hospital effluents (Lapworth *et al.*, 2012). These sources can be identified by the presence of nitrates in the aquifer, but they can also come from the use of synthetic nitrogen fertilizers. Animal waste sources and WWTP sources (sludge and/or effluent) are isotopically indistinguishable but the $\delta^{15}\text{N}$ determination in the groundwater dissolved nitrates can be successfully used for discriminating between an organic or inorganic origin (Létolle, 1980; Curt *et al.*, 2014). Sulphates in groundwater can also be indicators of man-made origins as irrigation returns, so $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulphates can also help to distinguish between different origins, although its application is not clear due to the isotopic processes that can occur during the sulfur cycle (Mook, 2001).

The main processes controlling emerging contaminants during migration through the soil, unsaturated zone and aquifer are sorption, ion exchange, and microbial degradation or transformations. In volcanic materials, the presence of preferential paths in the unsaturated zone can favour a rapid recharge, so contaminants can reach the aquifer in relative short times.

A previous study mentioned that the calculated excess of reclaimed water used to irrigate a golf course of the NE of Gran Canaria (Estevez *et al.*, 2010) increased the possibility of polluting the aquifer, concluding that soil characteristics and water management have to be also considered as critical factors to explain water quality effects in land and environmental conditions. The presence of emerging contaminants has been previously described in R used for irrigate this golf course and in groundwater

(Estevez *et al.*, 2012), since July 2009 to May 2010. The most frequent compounds were caffeine, nicotine, chlorpyrifos ethyl, fluorene, phenanthrene and pyrene. Concentrations were below 50 ngL^{-1} , although some pharmaceuticals and the pesticide chlorpyrifos ethyl were occasionally detected at higher concentrations. The aim of our study is to relate the presence of some organic contaminants and heavy metals with chemical water properties and its management, and hydrogeological behaviour, studying its evolution during two years.

5.2. Material and Methods

5.2.1. Study site

The Bandama Golf Course is located in the NE of the Gran Canaria Island in the central part of the Las Góteras basin, 450m high (Fig. 5.1A). Average precipitation is 300mm per year, average annual temperature is 19°C , and range of humidity is 78-85%. Since 1976, the Bandama Golf Course has been irrigated with reclaimed water from the Wastewater Treatment Plant of Las Palmas de Gran Canaria (Estevez *et al.*, 2010).

Fresh basaltic and basanitic lavas and pyroclastic materials (2,000 years old) outcrop in the area (Hansen and Moreno, 2008) which includes a volcanic caldera. These materials overlie fractured basanitic lava flows and landslide materials, which cover Miocene phonolites (Fig. 5.1A). The island can be considered a unique groundwater body, recharged by rainfall infiltration and discharging into the sea along the coast, with some discharges into springs and gullies, depending on lithological changes (Custodio, 2003; SPA-15, 1975). Previous studies in the study area (Cabrera *et al.*, 2009) have shown that groundwater flows from the summit to the coast and from the golf course to the ravine, as reflected in Fig. 5.1A.

Groundwater table head is located 250m below the Golf Course and more than 100m below the Caldera bottom. The aquifer system is exploited by shaft wells (3m diameter and 15-300m depth). Table 5.1 shows the main hydrogeological and hydrogeochemical characteristics of the selected wells for sampling, which exploit mainly the fractured Miocene phonolites with equivalent continuous yields lower than 1 Ls^{-1} per day. Groundwater salinity increases from summit to shore and groundwater facies are sodium bicarbonate (occasionally with an endogenous gas supply) to chloride sodium bicarbonate in the middle area and to sodium chloride on the coastal fringe (Cabrera *et al.*, 2009). Nitrate contents increase from summit to shore (up to 180 mgL^{-1}). The mentioned study concluded that the El Culatón water gallery (G in Fig. 5.1 and Table 5.1), located 60 m below the golf course, drains a perched aquifer. It receives water from different sources, including golf course leachates, as its hydrogeochemistry differs from the wells sampled at the bottom of the ravine (Cabrera *et al.* 2009; Estévez *et al.* 2013).

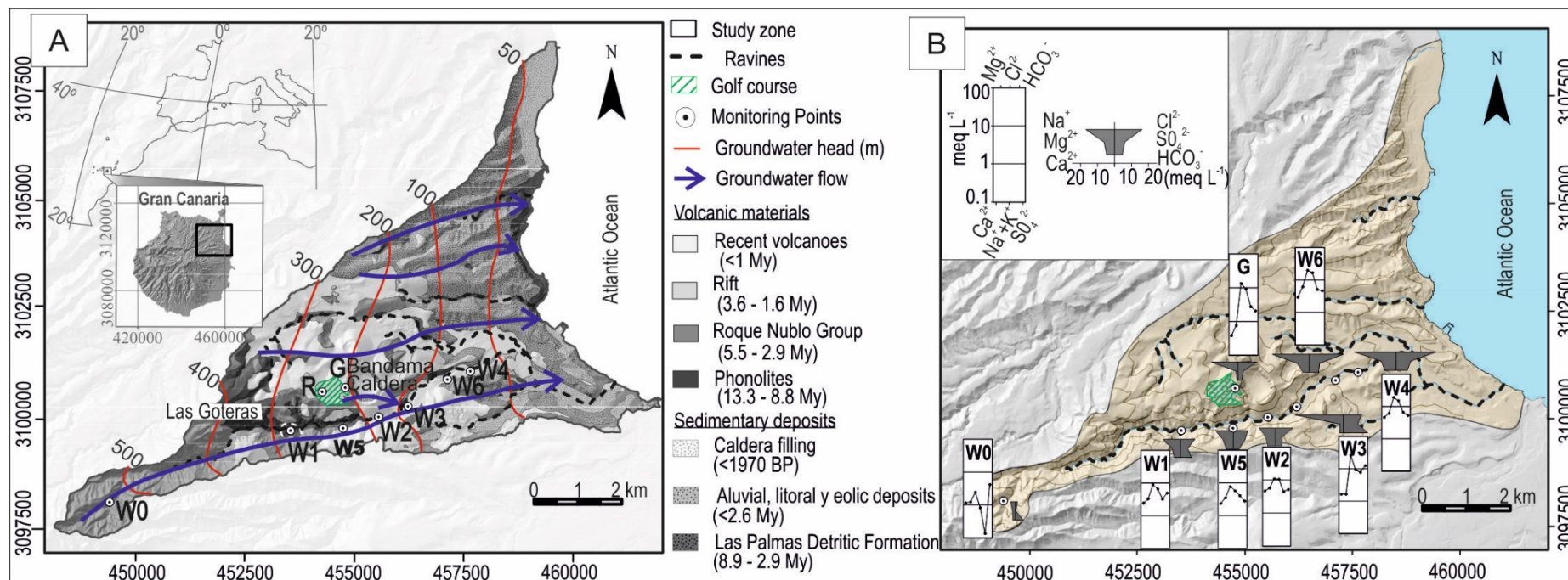


Figure 5.1. A) Location and geology of the study area (modified from Balcells *et al.*, 1990), situation of the main ravines, the Bandama Caldera, the golf course and monitoring points (reclaimed water: R, wells: W0-W6 and the El Culatón water gallery) and piezometry for January 2009 (modified from Cabrera *et al.*, 2009), and B) Schoeller-Berkaloff and Stiff diagrams for the groundwater monitoring points

5.2.2. Monitoring network

The monitoring network included the golf course reclaimed irrigation water (R), the El Culatón water gallery (G), the same wells (W1- W4) considered in Estevez *et al.* (2012) and three added wells: W0 (control well located at the highest altitude), W5 (nearer the golf course) and W6 (between W3 and W4). Its location is shown in Fig. 5.1.

The sampling was carried out quarterly from July 2009 to September 2011. Therefore, during nine campaigns 65 emerging contaminants, priority substances (2008/105/EC and 2013/39/EC) and heavy metals (HM) were determined. R and G were sampled in all the dates. In the rest of the monitoring points the number of samples was: 4 (W0), 6 (W1), 8 (W2), 7 (W3 and W4), 3 (W5) and 2 (W6).

Samples were taken in amber glass bottles with Teflon caps to analyse organic compounds and in PE-LD bottles to analyse HM and chemical parameters. All samples were stored in an insulated container chilled with ice packs, and were dispatched within 48h to the laboratory. Irrigation water was sampled directly from a water outlet, water gallery samples were taken from a pipe, and well samples were taken after pumping a minimum of 15 minutes.

5.2.3. Analysis methods

The description of the methods and limits of detection for organic compounds were presented in Estevez *et al.* (2012) and Robles-Molina (2014). In Table 5.2 a brief description of the applied methodologies is presented, including also the HM determination.

The rest of the chemical parameters were determined in the "Laboratorio Agroalimentario y Fitopatológico del Cabildo de Gran Canaria": pH and EC, cations, SiO₂, P and B were determined by ICP coupled by Optical emission spectrophotometer and anions by ionic chromatography, except carbonates and bicarbonates (Potentiometric Determination).

Isotopic determination of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from the dissolved nitrates were made in the Centres Científics i Tècnics of the Universidad de Barcelona (CCiT-UB). The dissolved NO₃ was concentrated using anion-exchange columns Bio Rad® AG 1-X8 (Cl⁻) 100–200 mesh resins after extracting the SO₄²⁻, and PO₄³⁻ by precipitation with BaCl₂·2H₂O and filtration. The dissolved NO₃ was then eluted with HCl and converted to AgNO₃ by adding Ag₂O, after which the AgNO₃ solution was freeze-dried to purify the AgNO₃ for analysis with a Carlo Erba elemental analyzer (EA) Coupled in the continuous flow to a Finnigan Delta C IRMS. $\delta^{18}\text{O}$ was analyzed in duplicate with a ThermoQuest high temperature conversion analyzer (TC/EA) unit with a Finnigan Matt Delta C IRMS. Precision ($\pm 1\sigma$) was of $\pm 0.6\text{‰}$ for $\delta^{15}\text{N}$ and $\pm 0.7\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$.

Isotopic determination of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from the dissolved sulphates were made in the Stable Isotope Laboratory of the University of Salamanca, by precipitation of BaSO₄ after dissolution of HCL 2.5N, following by addition of 5% (weight/volume percent) BaCl₂. Sulfur isotopic ratios were measured on SO₂ obtained by combustion off-line, which was analyzed on a dedicated dual-inlet VG ISOGAS SIRA series II mass spectrometer. The $\delta^{18}\text{O}$ values were determined on CO gas obtained by pyrolysing the BaSO₄ prepared using an EuroVector elemental analyzer, coupled in-line to an ISOPROME (Micromass) continuous flow mass spectrometer. Precision ($\pm 1\sigma$) was of $\pm 0.2\text{‰}$ for $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$. During the sampling, insufficient quantity of precipitate was obtained in well W0, due to its low mineralization, so these data are not available.

AFECCIÓN A LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS COMO CONSECUENCIA DEL USO DE AGUAS REGENERADAS PARA RIEGO EN GRAN CANARIA

Table 5.1. Description of sampling stations, including R, G and wells (1: Depth (m), 2: Bottom elevation (m), 3: Exploited Formation, 4: Hydrochemical groundwater type), 5: number of samples and chemical parameters of the monitoring network points presenting mean (x) and standard deviation (sd). Electric conductivity (EC) is presented in dS/m and the other parameters in mgL⁻¹.

	W0		W1		W2		W3		W4		W5		W6		G		R	
	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd
1	208		133		32		158		34		70		96		40*			
2	504		168		183		27		76		205		57		430			
3	Roque Nublo		Phonolites		Recent Basalts		Recent Basalts - Phonolites		Phonolites		Phonolites		Recent Basalts - Phonolites		Roque Nublo Landslide Deposits			
4	HCO ₃ -Na		Cl-HCO ₃ -Na		Cl-Na		HCO ₃ -Na		Cl-Na		Cl-SO ₄ -Na		Cl-Na		Cl-Na			
5	4		6		8		7		7		3		2		9		9	
pH	7.8b	0.3	7.6b	0.2	7.9b	0.3	6.6a	0.2	7.7b	0.2	8.0b	0.2	7.7b	0.0	7.7b	0.2	7.7b	0.2
EC	0.5a	0.0	1.6b	0.1	2.4c	0.1	3.0d	0.2	3.5e	0.2	1.6b	0.2	3.0d	0.1	1.7b	0.1	0.4a	0.1
NO ₃ ⁻	7.2a	2.5	38.6b	4.3	117.0d	5.8	64.6c	18.3	185.0e	12.0	76.2c	13.5	133.0d	1.4	59.3c	7.9	8.1a	3.1
Na ⁺	50a	1.0	200bc	2.9	252cd	22.4	590f	57.7	468e	33.5	183b	10.1	436e	24.7	304d	5.7	49a	28.2
K ⁺	10.3bc	0.5	13.1c	0.7	17.8d	1.3	37.8f	4.4	41.9g	2.5	12.3c	1.0	33.0e	1.4	7.6ab	0.7	3.8a	1.8
Ca ²⁺	22.8b	0.5	51.9cd	5.0	99.3e	11.5	39.4c	6.8	107.7e	7.2	56.6d	8.0	62.0d	5.7	8.0a	0.4	11.6ab	1.6
Mg ²⁺	15.7ab	0.5	43.8c	5.2	76.5d	9.6	23.8b	4.5	88.6e	7.0	51.4c	7.1	76.0d	5.7	9.4a	0.6	8.7a	1.8
Cl ⁻	31.3a	2.9	236.6b	7.0	412.0e	54.5	324.1c	18.6	676.5e	65.8	224.9b	17.0	624.0e	32.5	328.9c	10.3	58.4a	27.5
SO ₄ ²⁻	7.9a	1.9	155.2b	9.6	232.1c	24.5	371.0d	45.7	335.5d	14.7	233.6c	29.5	251.5c	6.4	130.0b	4.1	17.2a	6.9
HCO ₃ ⁻	246bc	14	310cd	14	275cd	15	839e	127	346d	21	181ab	11	303cd	29	132a	12	93a	19
SiO ₂	89.5d	0.6	66.4c	1.3	40.2b	2.5	67.3c	4.4	48.8b	2.0	69.1c	5.0	72.0c	4.2	64.8c	4.2	28.3a	5.7
P	0.09a	0.0	0.09a	0.1	0.24bc	0.1	0.12ab	0.1	0.11ab	0.1	0.10a	0.1	0.25c	0.1	0.42d	0.0	0.13abc	0.1
B	0.06a	0.0	0.23ab	0.0	0.46ab	0.1	1.07b	0.1	0.83ab	0.1	0.18a	0.0	0.56ab	0.0	0.53ab	0.0	0.34ab	0.2
Fe	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.01a	0.0	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.09b	0.1
Mn	0.01a	0.0	0.00a	0.0	0.03a	0.1	0.32b	0.1	0.01a	0.0	0.01a	0.0	0.00a	0.0	0.00a	0.0	0.02a	0.0

W represents the 3 m-diameter wells, G: water gallery and R: reclaimed irrigation water.

Data with the same letter are not significantly different at 0.05.

*: Length of the water gallery. Depth from the golf course to the water gallery: 60m

5.3. Results and discussion

5.3.1. Hydrogeochemical characterization

The groundwater hydrogeochemistry is shown in Fig. 5.1B by means of Schoeller-Berkaloff and Stiff diagrams obtained from the September 2011 results and considering that groundwater quality remains constant over time (Cabrera *et al.*, 2009; Estévez *et al.*, 2013).

As it was expected, groundwater salinity increases to the coast. W0 pumps sodium bicarbonate low mineralized groundwater, similar than recharge water in this area. This groundwater coincides significantly in terms of most of the chemical parameters with R (Table 5.1), except for the higher contents for K^+ , HCO_3^- , SiO_2 and Fe, resulting from the volcanic rocks hydrolysis. Groundwater from W4 and W6 are of sodium-chloride type with high levels of nitrates (Table 5.1 and Fig. 5.1A). They are located near the discharge area, where groundwater quality is the result of the progressive mineralization through the flow direction, the influence of saline recharge water due to aridity in coastal areas and anthropogenic activities. W3 is sodium bicarbonated with significantly larger content of Na^+ , low pH and high content of HCO_3^- indicating that in this point the aquifer is been enriching by endogenous CO_2 gas contributions, as this well exploits the aquifer more deeply. G corresponds to the perched aquifer and is chloride-sodium water, with a deficit of Ca^{+2} , Mg^{+2} and HCO_3^- , an excess of NO_3^- and the highest P content detected. Comparing with R, G is more concentrated and seems to receive also alternative water sources, including the golf course leachates.

The stable isotopes results are shown in Table 5.2. $\delta^{15}N$ value for R (22.7‰) clearly indicates the organic origin of nitrates (Mook, 2001; Curt *et al.*, 2014), as expected due to its origin. The well located in the summit of the area (W0) presents the lowest value and must be representative of the aquifer value due its low concentration in nitrates that discards an inorganic fertilizer contamination. $\delta^{15}N$ (‰) vs. $\delta^{18}O$ (‰) in dissolved nitrates (Fig. 5.2A) reflects that groundwater represents a mixing between the natural aquifer contents (W0) and the organic origin (R), with variable $\delta^{18}O$ (‰) contents due to its different possible origins: air oxygen, denitrification processes, inorganic fertilizers and volcanic CO_2 contribution. The mixing between the $\delta^{15}N$ print in groundwater is reflected also in Fig. 5.2B, independently from the nitrates contents. The $\delta^{34}S$ determinations show a high influence of a marine origin for R (Fig. 5.2C and 5.2D), assuming +20‰ as the actual marine value (Pearson and Rightmire, 1980). It can be explained attending to its primary origin: sea water desalinated for population supply before been treated to become reclaimed water. All the wells show also the marine influence, increased by proximity to the coast, as indicated in the figures, excepting W3. The endogenous contribution of volcanic gases is clearly confirmed for this well in Fig. 5.2D, with $\delta^{34}S$ values close to those determined by Albert-Beltrán *et al.* (1990) in gases from water galleries in Tenerife Island.

Table 5.2. Stable isotopes composition of $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIRN}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ for dissolved nitrates and $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ for dissolved sulfates (‰) for irrigation water and groundwater from the study area.

SAMPLE	Dissolved NO ₃		Dissolved SO ₄	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{air N}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ (‰)
R	12.8	22.7	8.6	14.2
G	6.1	11.8	7.1	11.3
W0	3.5	2.6		
W1	11.3	11	7.8	9.4
W2	4.3	10.7	8.4	9.1
W3	7.9	7.7	5.7	7.6
W4	6.6	8.5	8.1	10.7
W6	3.9	11.1	8.2	11.2

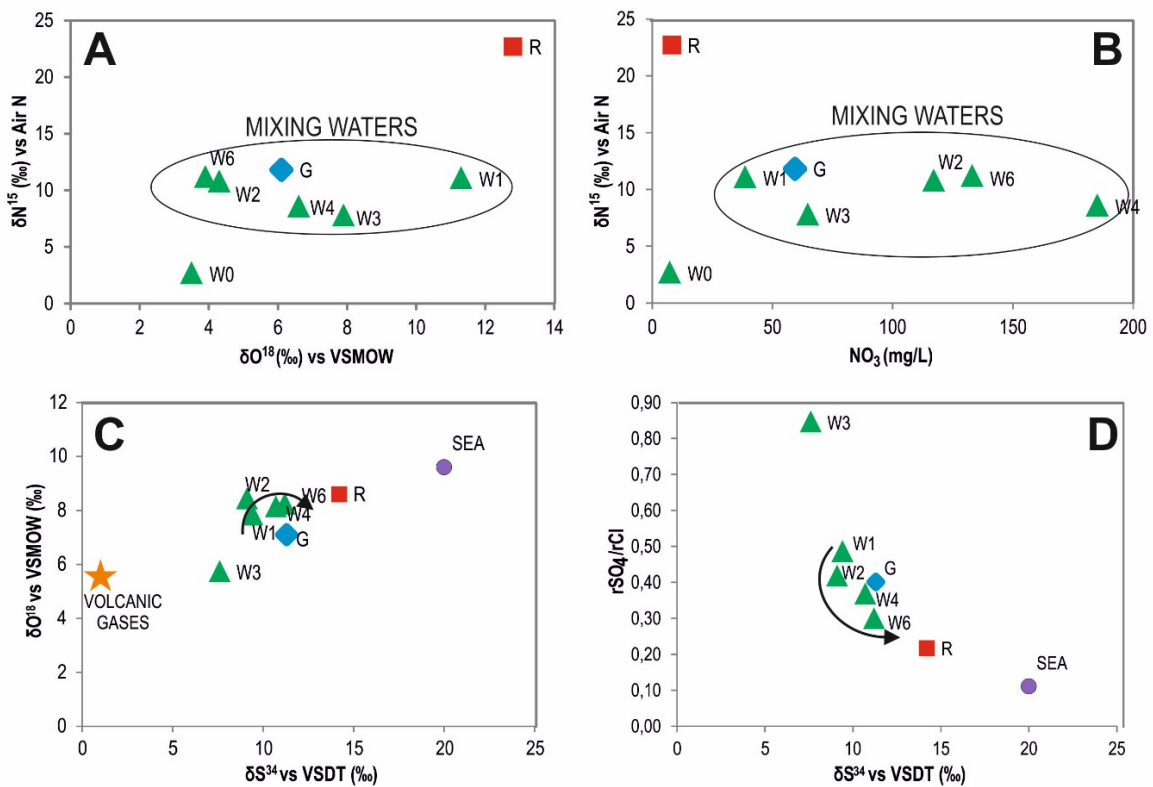


Figure 5.2. Nitrates and sulphates groundwater and irrigation water isotopic composition plots. Location of the groundwater sampling points are shown in Figure 5.1. A) $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ plot, indicating the mixing waters. B) $\delta^{15}\text{N}$ versus nitrates in groundwater. C) $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{34}\text{S}$ plot and D) $\delta^{34}\text{S}$ versus $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ ratios ($r=\text{meq/L}$). In C and D plots isotopic composition of canarian volcanic gases (Albert *et al.*, 1990) and the sea mean composition (Pearson and Rightmire, 1980) are shown.

5.3.2. Priority substances and Contaminants of Emerging Concern

After a considerable period of sampling, 20 substances from the list of priority substances in surface waters of the European Community were detected (Table 5.3). Eleven pesticides (P) and six Polyaromatic Hydrocarbons (PAH) included in this list were detected in R, although always one order of magnitude below threshold values.

Fig. 5.3 shows concentration ranges of the compounds detected with a frequency higher than 15% in GW and in R, respectively. The compounds are sorted by group: P, PAH and HM, and from higher to lower total frequency. The priority substances are highlighted. The priority substances simazine and alpha endosulfan (an organochlorine pesticide banned since 2007 in Spain), are not represented in the figure as they were detected at a total frequency lower than 15%. Although they were detected in GW, they were never detected in R.

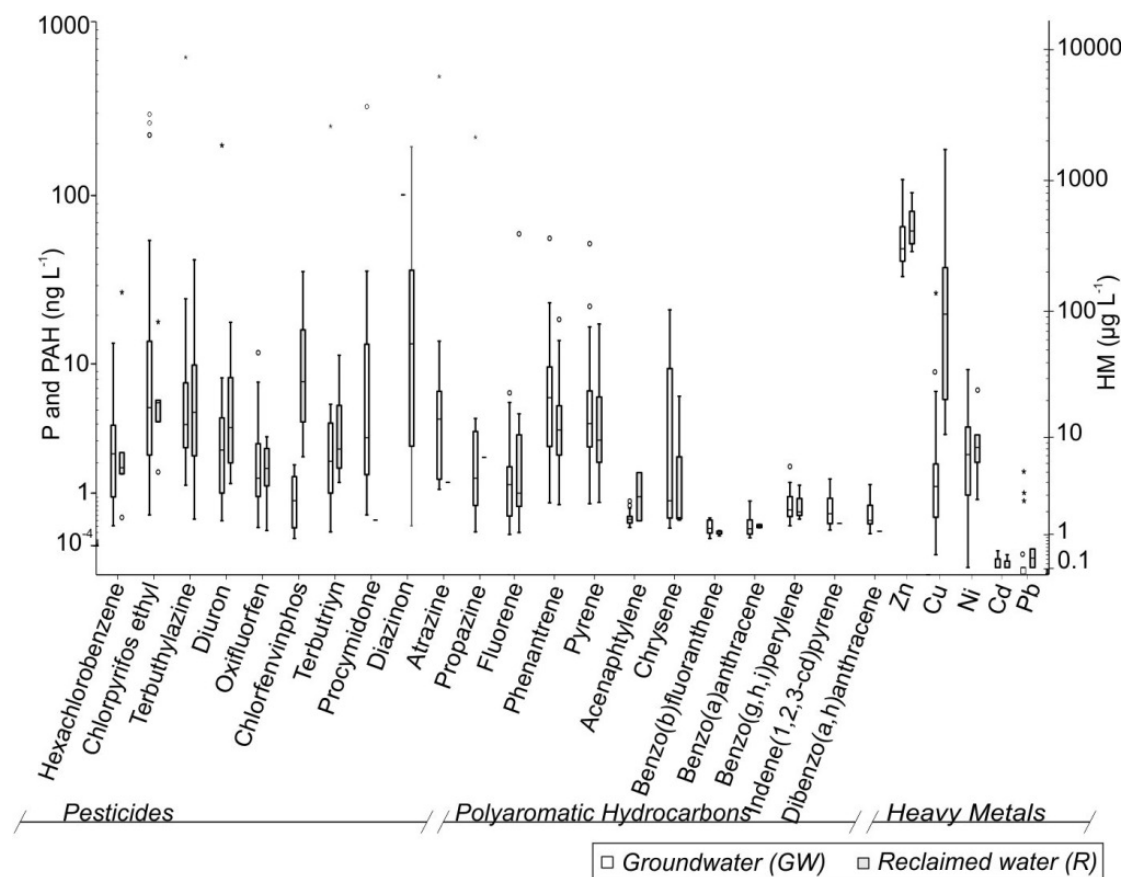


Figure 5.3. Boxplot diagrams of the compounds detected with a total frequency greater than 15%, in groundwater (GW, white) and reclaimed water (R, grey). The left scale corresponds to the concentration of pesticides (P) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the right scale corresponds to the concentration of heavy metals (MP). The frequency detection (%) per compound is indicated below each one in the following order: total of the samples-GW samples-R samples. The compounds are sorted by frequency.

Table 5.3. Analytical methods employed in this work together with the detected and non-detected compounds which were classified into the following groups: pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), pharmaceuticals and heavy metals.

GC-MS method										
Pre-treatment			Extraction method			Analytical Method				
<ul style="list-style-type: none"> • No filtration • pH adjustment (3-4) 			<ul style="list-style-type: none"> • Liquid-Liquid Extraction (LLE) • Solvent: n-Hexane 			<ul style="list-style-type: none"> • Gas Chromatography coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry (GC-TQMS). Operation mode: MRM. • Column: Varian FactorFour VF-5-ms (30m x 0.25mm i.d. x 0.25 µm) 				
GC-MS: non detected compounds						GC-MS: detected compounds				
<p><u>Pesticides:</u> <i>alachlor</i>, ametryn, aldrin, atrazine desethyl, deltamethrin, dieldrin, endosulfan sulphate*, ethion, endrin, heptachlor, isodrin, iprodione, parathion, parathion methyl, trifluralin, α-HCH*, β-endosulfan*, β-HCH*, δ-HCH*.</p>						<p><u>Pesticides:</u> 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, <i>atrazine</i>, <i>chlorfenvinphos</i>, chlorotoluron, <i>chlorpyrifos ethyl</i>, diazinon, <i>diuron</i>, <u><i>hexachlorobutadiene</i></u>, <u><i>hexachlorobenzene</i></u>, <i>isoproturon</i>, metoxychlor, oxyfluorfen, parathion ethyl, <u><i>pentachlorobenzene</i></u>, procymidone, propazine, <i>simazine</i>, terbutylazine, <i>terbutryn</i>, α-cypermethrin, α-endosulfan*, γ-HCH*.</p> <p><u>PAH:</u> acenaphtylene, <u><i>anthracene</i></u>, <u><i>benzo(a)anthracene</i></u>, <u><i>benzo(a)pyrene</i></u>, <u><i>benzo(b)fluoranthene</i></u>, <u><i>benzo(g,h,i)perylene</i></u>, <u><i>benzo(k)fluoranthene</i></u>, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene, fluorene, <u><i>indene(1,2,3-cd)pyrene</i></u>, phenanthrene, pyrene.</p> <p><u>Pharmaceuticals:</u> acetaminophen, antipyrine.</p>				
ICP-MS method										
Pre-treatment						Analytical Method				
<ul style="list-style-type: none"> • Vacuum Filtration 						<ul style="list-style-type: none"> • Mass spectrometer with inductively coupled plasma. Babington nebulizer, spray chamber double refrigerated (2 ° C) of Peltier quartz and Agilent I-AS autosampler. • RF power: 1500 W, plasma gas flow of 15 Lmin⁻¹; nebulizer gas flow: 1 Lm⁻¹; auxiliary gas flow: 0.9 min⁻¹; suction velocity of the sample: 0.25mLmin⁻¹. 				
LOD and LOQ values										
	NI	Cd	Hg	Pb	Zn	Cu	Sn	Pt	Pd	Tl
LOD	0.12	0.12	0.06	0.12	1.2	0.4	0.4	0.006	0.16	0.007
LOQ	0.4	0.4	0.2	0.4	4.0	1.32	1.32	0.02	0.4	0.02
ICP-MS: non detected compounds						ICP-MS: detected compounds				
<u>Heavy metals:</u> <i>Hg</i> , Sn, Pt and Pd						<u>Heavy metals:</u> <u><i>Cd</i></u> , Cu , <i>Ni</i> , <i>Pb</i> , Zn and Tl.				

Priority substances (2008/105/EC and 2013/39/EC) are in *cursive* and hazardous priority substances are underlined, *: isomers of priority substances.

In general, the most frequent compounds were: hexachlorobenzene and chlorpyrifos ethyl, fluorene, phenanthrene and pyrene, and Zinc, Copper and Nickel. Concentrations of organic compounds were almost always below 50 ngL^{-1} , although some pesticides were occasionally detected at higher concentrations, even exceeding the European threshold value (2006/118/EC) for pesticides in groundwater (100 ngL^{-1}). Any priority substance exceeded the maximum available concentration (MAC) environmental quality standard for surface water (2008/105/EC and 2013/39/EC).

5.3.2.1. Pesticides

Seven pesticides occasionally exceeded 100 ngL^{-1} in GW (2006/118/EC): chlorpyrifos ethyl, terbuthylazine, diuron, terbutryn, procymidone, atrazine and propazine.

Chlorpyrifos ethyl was presented at 80% of frequency, its concentration is in a range of 10 ngL^{-1} , and the 5% of the results exceeds the European threshold standard in groundwater, with an extreme concentration of 294 ngL^{-1} (Table 5.4). Terbuthylazine, diuron and terbutryn (90% of frequency in R and at 50% in GW, except terbutryn at 20%) were in a range of 10 ngL^{-1} , but reaching extreme values of 624, 195 and 250 ngL^{-1} , respectively (Table 5.4). Procymidone, atrazine and propazine were presented at a 20% of frequency, below 10 ngL^{-1} , but reaching extreme values of 325, 484 and 217 ngL^{-1} , respectively (Table 5.4).

Hexachlorobenzene (HCB) was another priority pesticide detected in a frequency higher than 50% (Table 5.4), other than chlorpyrifos ethyl and diuron. Detected in a frequency of 83%, HCB concentration remained quite constant in the whole period (less than 10 ngL^{-1}), except for the highest values (27 ngL^{-1} in R at 67% and 13 ngL^{-1} in GW at 87%), already mentioned in the first year study (Estevez *et al.*, 2012).

Oxyfluorfen was detected at the same frequency both in R and GW (50%) but in low concentrations. The priority pesticide chlorfenvinphos, although detected in a total frequency less than 50%, were always detected in R, reaching a maximum of 36 ngL^{-1} , (Table 5.4) below its threshold value in 2008/105/EC. Although Diazinon was detected in a total frequency less than 50%, it was also always detected in R, reaching a maximum of 191 ngL^{-1} , (Table 5.4). Chlorfenvinphos was detected in GW at a frequency of 20%, but always below 2 ngL^{-1} . Diazinon, was detected once (June 2011) in the most contaminated well W4 and at a high concentration (101 ngL^{-1}) (Table 5.4). This anomalous value coincides (same well and date), with high concentrations of chlorpyrifos ethyl, terbuthylazine, diuron, terbutryn (Table 5.4) 294, 624, 195 and 250 ngL^{-1} respectively, in which mean concentrations are usually below 20 ngL^{-1} . Atrazine and propazine (P) also exceeded the threshold limit in the same well and date.

Table 5.4. Mean (X) and maximum (Max) concentration (ngL⁻¹: organic substances; µgL⁻¹: heavy metals) and frequency of detection per sample (R: irrigation water, G: water gallery and W0- W6: wells:), for those compounds detected at least once in the whole period (July 2009 – September 2011), sorted by group (pesticides, PAH, heavy metals and pharmaceuticals) and by frequency of detection in % (T: total of the samples, R: reclaimed water and GW: groundwater). nt: total analysis per monitoring point. Bold letters correspond to maximum concentration detected per compound in all the samples.

	R		G		W0		W1		W2		W3		W4		W5		W6		Frequency (%)		
	n _t = 9		n _t = 9		n _t = 4		n _t = 6		n _t = 8		n _t = 7		n _t = 7		n _t = 3		n _t = 2		T	R	GW
	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max			
hexachlorobenzene	5.9	27.2	4.2	9.3	1.3	2.9	2.3	4.1	2.4	9.9	5.3	13.4	3.1	6.8	2.4	4.4	3.6	5.6	83.3	66.7	86.7
chlorpyrifos ethyl	6.8	18.1	10	39	3.3	5.3	62	223	52	294	7.7	28.2	51	262	3	6.3	5.2	79.6	66.7	82.2	
terbutylazine	9.8	42.3	2.8	4.6		2.6	9.3	13.8	8	25	4.8	7.6	131	624	3	3.7		61.1	88.9	55.6	
diuron	6.2	18	1.7	2.8	1	3.8	8.1	2.8	6.3	2	2.6	68	195	0.5				55.6	88.9	48.9	
oxyfluorfen	1.8	3.2	2.7	7.6	1.6	2.4	4.5	11.7	2.3	3.4	2.4	7.3	1.3	1.5	0.9	1.6	3.2	53.7	55.6	53.3	
chlorfenvinphos	12	36.1		1.8		0.7	1.3		0.9		0.9		0.8					38.9	100	26.7	
terbutryn	4.1	11.3		1.6	1	2.9	4		5.5	1.7	3.9	126	250					33.3	88.9	22.2	
procymidone		0.4	0.7	0.8	1.9	14	34.5	14	36			164	325					22.2	11.1	24.4	
diazinon	35	191											101					18.5	100	2.2	
atrazine	1.3		2.5			9.1	13.8	4	6.7	2.8	4.3	242	484					18.5	11.1	20	
propazine	2.2		0.2			2.5	4.4		2.8	1.6	2.3	109	217					16.7	11.1	17.8	
pentachlorobenzene	0.4		1.2	1.7			1.6	0.4	0.5	0.3	0.4		0.3		1.0			14.8	11.1	15.6	
simazine			0.8			1.3	2.1		2.8		2.8	6.4	11					13	0	15.6	
chlorotoluron		0.4	1.2		0.5		5.1											9.3	11.1	8.9	
γ-HCH	8	14.7			1.5		1.8											7.4	22.2	4.4	
4,4'-DDT,			0.1								0.2						0.5	5.6	0	6.7	
α-endosulfan			6.5		9		8				42							5.6	0	6.7	
4,4'-DDE			0.2			0.2		1.5										5.6	0	6.7	
isoproturon	3	3																3.7	22.2	0	
hexachlorobutadiene						0.3		0.8										3.7	0	4.4	
α-cypermethrin		20																1.9	11.1	0	
metoxychlor									0.9									1.9	0	2.2	
parathion ethyl						12												1.9	0	2.2	
fluorene	8.1	60	1.2	3.1	1	2.2	1.3	3.2	1.9	6.5	1.7	5.6	1.4	2.1	0.7	1.4	1.6	1.8	100	100	100
phenanthrene	6	18.7	5.7	18	6.4	14			13	57	6.9	18.9	5.8	9.8	2.7	5.8	9.4	13	100	100	100
pyrene	4.9	17.6	3.9	8.9	4.4	6.7	4.5	6.9					9.4	23	2.5	5	7.1	11	100	100	100

	R		G		W0		W1		W2		W3		W4		W5		W6		Frequency (%)		
	n _t = 9		n _t = 9		n _t = 4		n _t = 6		n _t = 8		n _t = 7		n _t = 7		n _t = 3		n _t = 2		T	R	GW
	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max	X	Max			
acenaphtylene	1	1.6	0.5	0.6	0.4		0.5		0.4	0.7	0.5	0.8	0.4	0.5				0.4	27.8	22.2	28.9
chrysene	2.3	6.2	2.7	9.3	0.5		0.9	1.2	4.8	12	11	21.4	8.5	17					25.9	11.1	28.9
benzo(b)fluoranthene	0.2	0.2	0.3	0.4				0.3	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3					24.1	33.3	22.2
benzo(a)anthracene	0.3	0.3	0.3	0.4			0.3	0.4	0.4	0.8	0.5	0.7	0.2	0.2					24.1	22.2	24.4
benzo(ghi)perylene	0.7	1.2	0.7	0.9			0.5	0.6	0.6	0.6	1.2	1.8		1.3					22.2	33.3	20
indene(1,2,3-cd)pyrene		0.3	0.4	0.5				0.8	1.2	1.4	0.4	0.6		0.4					16.7	11.1	17.8
dibenzo(a,h)anthracene		0.2	0.3	0.4				0.6	1.1	1.2	0.3	0.4		0.4					16.7	11.1	17.8
benzo(k)fluoranthene	0.8	0.9	0.3	0.4			0.3	0.4			0.3	0.4							14.8	22.2	13.3
anthracene		7.7		14						0.5				105		0.5			9.3	11.1	8.9
benzo(a)pyrene				0.3			18			0.5									5.6	11.1	4.4
Zn	425	811	351	1022	280	396	381	1006	292	532	362	563	377	610	216	353	282	317	98.1	100	97.8
Cu	347	1732	5.6	24	2.2	3.7	29	140	8.6	34	3.8	6.9	5.4	18	1.2	2	4.3	4.7	81.5	100	77.8
Ni	10	24.7	4.4	15	4.5	5.6	4.9	12.6			15	35.3	10	19	2.5	3.3	6.9	11	81.5	77.8	82.2
Cd	0.2	0.4	0.2	0.4			0.2	0.5	0.2	0.3			0.2	0.4		0.1			37	44.4	35.6
Pb	0.3	0.6	0	0.1	0.1		0.1					0.7	0.4		2.7				16.7	33.3	13.3
Tl		0.05		0.007					0.007		1.1				0.9		0.007		13	11.1	13.3
antipyrine	51	92																	9.3	55.6	0
acetaminophen		1832					35												3.7	11.1	2.2

Therefore there is a relation between the pesticide occurrence and groundwater chemical quality, although it should be noted that soil characteristics and water management are also shown as critical factors to explain the occurrence of a contaminant (Estévez *et al.*, 2010; Estévez *et al.*, 2012). As above-mentioned, W4 presents a significantly variable chemistry (Table 5.1) comparing to the rest of the wells. There were also measured anomalous high values of EC and nitrate content (210 ngL^{-1}) and the mentioned pesticides in the same date (June 2011).

Temporal evolution of most frequent detected P: HCB, chlorpyrifos ethyl and diuron, per sampling point (R, G and W0- W6) is presented in Fig. 5.4. As observed, similar concentrations of HCB were detected in all of the monitoring points, tending to increase in February. This widespread presence is consistent with Kumar *et al.*, (2012), who mentioned that once HCB enters the environment breaks down very slowly (half life of 3-6 years in soils and 5-11 years in groundwater), making it extremely persistent. HCB, one of the highly toxic and persistent organic pollutants (POP), is included in the second list of chemicals to be screened for their potential effects on the endocrine system (EPA, 2010). Currently, the principal sources of HCB in the environment are the manufacturing of chlorinated solvents, the manufacture and application of HCB-contaminated pesticides, and inadequate incineration of chlorine-containing wastes (Bailey, 2001).

Chlorpyrifos ethyl presented its maximum values in summer, although in summer 2010 it was only detected in three samples and below 10 ngL^{-1} (Fig. 5.4). The widespread presence of this chlorinated organophosphate insecticide, acaricide and nematicide (sold in Spain by 42 commercial products), is related to its broad spectrum and use in agricultural practices, golf courses, cattle and urban media. Although its soil persistence may depend on the formulation, rate of application, soil type, climate and other conditions (Roberts *et al.*, 1999) chlorpyrifos is stable in soils with reported half-lives ranging between 7 and 120 days (Christensen *et al.*, 2009). As chlorpyrifos does not partition easily from soil to water its presence in runoff water is likely a result of soil-bound from eroding soil, rather than from dissolved chlorpyrifos (EPA, 1999). The high frequency and concentration of this adsorbable compound detected in the Las Goteras aquifer are consistent with the preferential flow transport described in volcanic aquifers.

In this sense, the highest values obtained in groundwater coincided with higher EC or nitrate contents. Hence, its presence in high concentrations seems to correspond to occasional contamination events (not related to R irrigation) and not to an existence of a dangerous diffuse contamination level. EPA included chlorpyrifos ethyl in the initial list of chemicals to be screened for their potential effects on the endocrine system (EPA, 2009). Nowadays, EPA is reviewing test order responses and making available the status (EPA, 2013).

No seasonal pattern was observed in diuron concentration, as it remained constant. This result is coincident with obtained by Lapworth *et al.*, (2005) who concluded that no systematic temporal trends were observed throughout their survey in a chalk aquifer. Diuron is a broad-spectrum residual herbicide used by a diverse range of industries and sold in Spain by 13 commercial products. It is primarily absorbed through plant roots and has a soil half-life of the order of one hundred days.

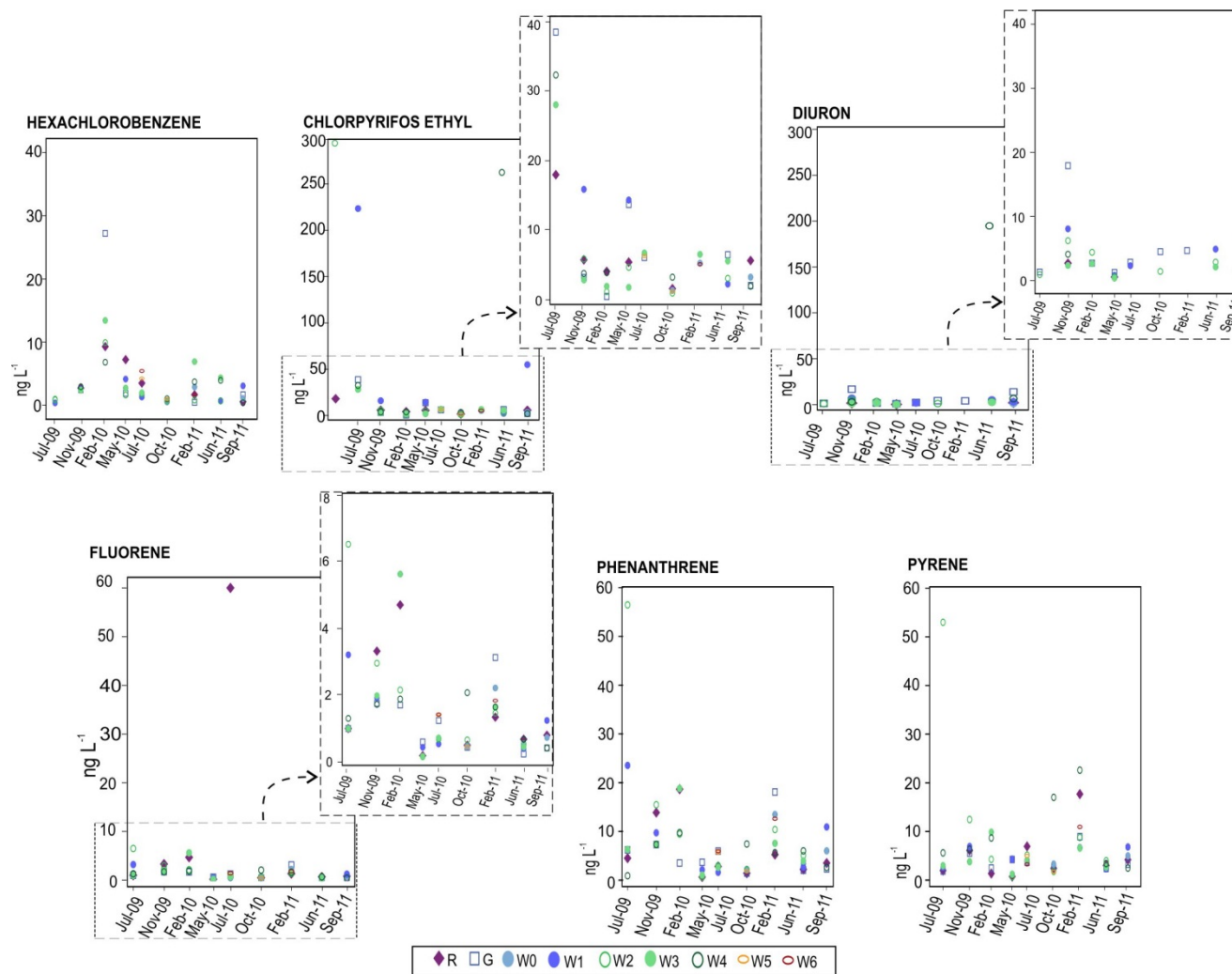


Figure 5.4. Temporal evolution of the organic contaminants most frequently detected (hexachlorobenzene, chlorpyrifos ethyl, diuron, fluorene, phenanthrene and pyrene), per sample (irrigation water: R, water gallery: G and wells: W0- W6) and monitoring sampling date.

As pointed out by Lapworth *et al.*, (2005) groundwater pesticide composition was shown to vary greatly both between and within sample sites, highlighting the complex nature of pesticide transport and degradation within the soil and aquifer. In spite of this, in our study, the highest pesticide values obtained in groundwater coincided with higher EC or nitrate contents.

5.3.2.2. Polyaromatic Hydrocarbons

As occurred in our previous study, fluorene, phenanthrene and pyrene were detected with frequencies of 100%. These compounds are included in the list of the 30 most frequently detected compounds reported in the UK Environmental Agency Groundwater Micropollutant Database (Stuart *et al.*, 2012). The range concentration of fluorene is less than 7 ngL⁻¹, detecting the highest concentration value (60 ngL⁻¹) in R in July, 2010 (Table 5.4). Phenanthrene and pyrene concentrations were always below 25 ngL⁻¹ in GW, except for the anomalous high values described in Estevez *et al.*, (2012) (Fig. 5.4). Non seasonal variation was observed for those PAH (Fig. 5.4). The GW data with the highest PAH values were sampled in the same well (W2, Table 5.4) and date (Jul 09), although pyrene and anthracene were detected at highest concentration in W4. Acenaphthylene and chrysene were detected at a frequency higher than 25%. The rest of priority PAH detected in a frequency range of 25 to 15% presented lower concentration than the already mentioned PAH (Fig. 5.4). Therefore, fluorene, phenanthrene and pyrene are the PAH substances most frequently detected, but they do not imply a high environmental impact due to the low detected concentration.

5.3.2.3. Heavy metals

The HM most frequently detected were Zn, Cu (the highest concentration in R), and Ni (in W3, Table 5.4). Zn and Ni were always detected in R, and at more than 80% of frequency in GW. Cd (detected only during the first year of sampling), Ni and Pb never exceed the threshold concentration for surface waters (2008/105/EC and 2013/39/EC). Hg was never detected. As mentioned for P, W4 was the well having the highest concentration relating to the most of HM (Table 5.4). Absence of environmental problems related to the presence of HM can be expected, but some contamination can come from the pipes and tubes of the wells and the water gallery installations, as indicated in Vasallo *et al.* (1974). This fact is consistent with the land use including a mixture of residential, arable farmland and shrubs (there is no industrial land use in the area).

5.3.2.4. Pharmaceuticals

Two pharmaceuticals (PH), antipyrine and acetaminophen, were determined more frequently in R (56% and 11%) than in GW (0% and 2%), presenting occasionally high concentrations (Table 5.4). Antipyrine is an analgesic used to relieve ear pain which mainly is used along with antibiotics to treat an ear infection. Although is no frequently detected, acetaminophen (also denominated paracetamol) is widely used as analgesic and antipyretic.

5.4. Conclusions

The most frequent compounds detected in R and GW are: the pesticides hexachlorobenzene and chlorpyrifos ethyl; the PAH fluorene, phenanthrene and pyrene; and the HM Zinc, Copper and Nickel. Although seventeen priority substances were detected in R, none priority substance exceeded the EU limits for surface water (2008/115/EC). Chlorpyrifos ethyl, terbuthylazine, diuron terbutryn, procymidone, atrazine and propazine exceeded the threshold concentration for groundwater (2006/108/EC). The priority pesticides chlorfenvinphos and diazinon were always detected in R but rarely occurred in GW, suggesting an adequate degradation through the unsaturated zone. Fluorene, phenanthrene and pyrene were detected always, but it does not imply a high environmental impact due to their low concentration. Absence of environmental problems related to the presence of HM can be expected as there is no industrial land use in the area. Antipyrine and acetaminophen analgesics, although widely used, were not frequently detected. Therefore, chlorpyrifos ethyl and diuron are the most dangerous substances in terms of GW quality, so they must be included in monitoring studies, at least in many of the volcanic subtropical archipelagos.

There is a relation between the contaminants occurrence and GW hydrochemistry, including the stable isotopic prints of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved nitrates and $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphates. The well situated in the recharge area (W0) presented a stable hydrochemistry and the lowest contaminants occurrence. The wells located in the coastal area (W4 and W6) presents a significantly variable chemistry, and anomalous high values of EC, nitrate content and contaminants (50% of the total compounds detected above the EU limit). Thus, hydrogeology and location are related to contamination events and therefore to the emerging compounds presence. Therefore, to monitor the risk of emerging compounds presence it is preferable to select less stable wells in terms of chemical water quality. These wells are probably related to preferential flow phenomenon that occurs in fractured rocks.

No seasonal pattern of the presence of the contaminants in the aquifer has been observed; probably because in semiarid zones there are not pronounced rainfall and runoff periods, irrigation water management has not high variations among periods, nor low temperatures can limit the biological activity. Furthermore, the existence of occasional contamination events (not only related to R irrigation) suggests considering extended monitoring periods to detect anomalous concentrations.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Science and Innovation (Projects: CSD2006-44, CONSOLIDER-TRAGUA and CGL2009-12910-C03-02, REDESAC), Cabildo Insular de Gran Canaria and Real Club de Golf de Las Palmas.

CAPÍTULO 6.

| DISCUSIÓN GENERAL

6. DISCUSIÓN GENERAL

La investigación desarrollada para la presente tesis doctoral, siguiendo el camino del agua desde el riego del campo de golf hasta el acuífero, permite destacar los siguientes puntos:

- Suelo y manejo del riego en el campo de golf

Se ha encontrado una alta variabilidad espacial en los suelos del campo de golf, además de las diferencias obvias debidas a su procedencia (in situ y transportado) y a la gestión del riego, teniendo en cuenta que es diferente según la sección del campo considerada (rough, calle o green). Esta heterogeneidad, que complica el análisis de los resultados, se ha demostrado en posteriores estudios geofísicos llevados a cabo en el mismo campo de golf (Casas *et al.*, 2015; Himi *et al.*, 2015; Casas *et al.*, 2013). Los menores valores de Conductividad Eléctrica, Materia Orgánica y nitratos medidos en el suelo en 2009 se relacionan con una elevada tasa de precipitación (MMAMRM, 2009), coincidiendo con lo descrito por otros autores (Caballero *et al.*, 2001; Bustos *et al.*, 2006). El alto contenido de B en el suelo se debe al prolongado riego con recursos no convencionales, considerando que el agua de abasto municipal es agua desalada de origen marino, lo que explica el aporte de cantidades significativas de este elemento.

La mejora de la calidad del agua regenerada tras la instalación de un tratamiento terciario de desalación se ha analizado aplicando los criterios de sostenibilidad (USEPA, 2004). De este modo, se ha constatado una mejora respecto a la calidad del agua regenerada que se obtenía antes de la instalación del terciario, permitiendo el cumplimiento de los criterios de reutilización del agua a corto plazo para N, P y B (USEPA, 2004). Aun así, los valores de P y B son más altos que los permitidos para el riego a largo plazo debido al aumento de su potencial de acumulación en los suelos. Los parámetros de suelo obtenidos en condiciones de campo son consistentes con esta evaluación. Sin embargo, analizando el riesgo en la tasa de infiltración en relación con la salinidad y la relación de adsorción de sodio del agua utilizada para el riego (Figura 2.6), se deduce un incremento en el riesgo de dificultar el movimiento del agua en el suelo desde un estado de ningún riesgo de reducción de la tasa de infiltración (antes la desalinización) al de una ligera a moderada reducción en la tasa de infiltración (después de la desalinización). A menudo no se considera el incremento del riesgo de impermeabilización del suelo que se produce al aplicar agua desalada, cuando se diseñan este tipo de tratamientos avanzados. De hecho, este factor puede ser crítico en suelos con riesgo de sufrir problemas de drenaje (con texturas muy pesadas, baja materia orgánica o problemas de inestabilidad estructural debida a otros parámetros), donde no es recomendable la implementación de sistemas de desalación, pese a su elevado coste, ya que pueden empeorar la calidad agronómica de las aguas.

La disminución de la salinidad del agua de riego se correspondió con una disminución de la cantidad de agua aplicada en el campo de golf. Aun así se obtuvo un elevado porcentaje de exceso de riego a partir de los cálculos que permitieron los datos agroclimáticos de los que se disponía.

- Caracterización del acuífero

La caracterización del acuífero existente en la zona de estudio permitió encuadrar su funcionamiento hidrogeológico en el general de la isla. Así, la zona de estudio constituye una zona de descarga al mar con un flujo general de cumbre a costa, siguiendo un camino preferencial por el Barranco de Las Goteras (Estévez *et al.*, 2013). La piezometría de la zona, realizada en enero de 2009, permite situar el nivel piezométrico insular a unos 250 m por debajo del campo de golf y a unos 100 m del fondo de la Caldera de Bandama (Figura 3.1). La mayoría de los pozos de la zona explotan la Fm. Fonolítica, que presenta fundamentalmente porosidad por fisuración. Asimismo, la zona no saturada está conformada por materiales volcánicos en los que las fracturas juegan un papel importante (SPA-15, 1974; Custodio, 1978). La existencia de la Galería El Culatón, situada bajo el campo de golf, en la pared O de la Caldera de Bandama, ha permitido identificar un acuífero colgado. La hidroquímica del acuífero general se corresponde con la esperable para la zona y oscila entre aguas poco mineralizadas, bicarbonatadas sódicas en la cumbre y aguas cloruradas sódicas en la costa, con mayor mineralización y clara influencia marina (Figura 5.1) (SPA-15, 1974). Además, se ha identificado un pozo con una patente influencia de gas de origen endógeno.

Al conocer el funcionamiento del acuífero, queda claro que no es posible relacionar de forma biunívoca la química del agua de riego con la química del acuífero. Esto es también aplicable a los contaminantes emergentes y metales pesados. Así, el acuífero va sumando la recarga natural procedente de las precipitaciones, que tiene lugar fundamentalmente en las zonas de cumbre y medianías (Naranjo *et al.*, 2015), con los retornos de riego que tienen lugar en toda la zona. A ello hay que sumar los aportes de las fosas sépticas, cuya existencia ha sido confirmada durante el trabajo de campo y las roturas ocasionales (tras algunos periodos de lluvias intensas) de la red de alcantarillado del barranco de Las Goteras, atestiguadas en campo y confirmadas a partir de las entrevistas a los propietarios de las captaciones de agua. Hay que destacar que la parte baja del barranco ha sido declarada como zona de alcantarillado deficiente (CIAGC, 2009; CIAGC, 2015).

- Presencia de contaminantes emergentes y metales pesados en el medio

Durante el primer año (julio 2009-septiembre 2010) se detectó un mayor número de contaminantes emergentes en el agua de riego (R) que en el agua subterránea (GW) (67 frente a 55 de un total de 183). Al aumentar el periodo de estudio a dos años (julio 2009-septiembre 2011), ampliando el número de captaciones muestreadas pero analizando en total 57 contaminantes, la diferencia fue de 30 contaminantes orgánicos en R y 34 en GW. Contrariamente, al considerar el número de sustancias fitosanitarias detectadas, se obtuvo un mayor número en GW que en R (16 y 14 el primer año y 23 frente a 19 en el segundo estudio). Este resultado sugiere por un lado, la existencia de fuentes alternativas de contaminación en GW, como el uso de estos productos para tratar los cultivos de viña, cítricos y otros vegetales de la zona, fugas de fosas sépticas o vertidos puntuales por roturas en la red de alcantarillado en la parte baja del barranco de Las Goteras. Además de la desorción de compuestos que quedaron retenidos en el

suelo en el pasado y las transformaciones que dan lugar a productos de transformación, Por otro lado, el suelo juega un importante papel en cuanto a la desorción de compuestos que quedaron retenidos en el pasado, así como las transformaciones que dan lugar a nuevos productos (TPs). Otros autores (Lapworth *et al.*, 2005) coinciden con que la presencia de fitosanitarios en aguas subterráneas ha demostrado variar mucho entre y dentro de los sitios de muestreo, evidenciando la complejidad del transporte y la degradación en el suelo y acuífero.

Sin embargo, se observó una relación entre la carga contaminante y la calidad química de las aguas subterráneas. El pozo más cercano a costa (W4) presentó una química significativamente variable en comparación con la del resto, además de altos valores de CE y de nitrato de origen orgánico (210 ng L^{-1}) y los valores más altos de fitosanitarios. No obstante, no se observó relación entre la concentración de contaminantes y la profundidad de los pozos muestreados. En el pozo más superficial se detectó un fármaco a concentración superior a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en el más profundo se detectaron tres contaminantes a alta concentración. Esto corrobora la importancia de flujos preferenciales en materiales volcánicos fracturados (Custodio, 2004), que ha sido previamente descrita en fonolitas miocenas del adyacente barranco de Telde (Cabrera y Custodio, 2004). Estos materiales constituyen la formación más explotada por los pozos de la zona de estudio. Por otro lado, la brecha deslizada en la que se encuentra la galería El Culatón, presenta fracturas significativas que favorecen también los flujos preferenciales.

Las concentraciones promedio por grupos químicos se mantuvieron constantes para todos los puntos de muestreo, independientemente del origen del agua: fármacos (10 ng L^{-1}) > pesticidas (5 ng L^{-1}) > Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, PAH - Contaminantes Orgánicos Volátiles, VOC - Retardantes de Llama, FR (1 ng L^{-1}). Individualmente, para cada compuesto las concentraciones fueron en general inferiores a 50 ng L^{-1} . Clorpirifós etil, terbutilazina, terbutrina, diurón (con frecuencias mayores al 50%), procimidona, atrazina y propazina (detectados en el 20% de las muestras) son los plaguicidas que superaron el umbral de concentración de 100 ng L^{-1} legislado para pesticidas en aguas subterráneas (2006/108 /CE).

Las sustancias detectadas con mayor frecuencia fueron siete. Dos de ellas, los estimulantes cafeína y nicotina, fueron analizadas sólo el primer año pero estuvieron presentes en todas las localizaciones y fechas muestreadas. En los dos años de muestreos, los fitosanitarios y sustancias prioritarias clorpirifós etil y hexaclorobenceno (ambos detectados con una frecuencia del 80%) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) fluoreno, fenantreno y pireno (detectados siempre), fueron los más frecuentes y ubicuos.

Debido a un importante uso y una deficiente eliminación, la cafeína y nicotina son dos de los compuestos más detectados en aguas subterráneas de Europa (Loos *et al.*, 2010; Stuart *et al.*, 2012; Teijon *et al.*, 2010). El valor máximo de cafeína (45 ng L^{-1}) fue menor que los citados en otros estudios europeos (189 ng L^{-1} por Loos *et al.*, 2010; 140 ng L^{-1} por Stuart *et al.*, 2012; 505 ng L^{-1} por Teijon *et al.*, 2010) e internacionales (110 ng L^{-1} por Lapworth *et al.*; 2012 y 88 ng L^{-1} en Hawaii por Knee *et al.*; 2010). Sin embargo, la concentración media de cafeína en GW (11 ng L^{-1}) fue comparable (13 ng L^{-1}) con la

obtenida por Loos *et al.* (2010). Varios estudios llevados a cabo en karst (Hillebrand *et al.*, 2012), agua de mar y superficial (Peeler *et al.*, 2006; Siegener and Chen, 2002; Buerge *et al.*, 2003; Weigel *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2002) sugieren el uso de la cafeína como trazador de aguas residuales. Por el contrario, Seiler *et al.* (1999) concluyeron que dicho uso está limitado debido a que no es un compuesto conservativo. Por lo tanto, la amplia presencia de esta sustancia y sus metabolitos (teofilina y teobromina) en el acuífero de Las Goteras apunta a la existencia de flujos preferenciales, además de los orígenes alternativos indicados anteriormente (fosas sépticas y fugas del sistema de alcantarillado).

La concentración máxima de nicotina (115 ng L^{-1}) fue similar a la obtenida por Teijón *et al.* (2010) (144 ng L^{-1}), pero menor que la mencionada por Stuart *et al.* (2012) por la Agencia Medioambiental de Reino Unido (8070 ng L^{-1}) desde 1992 a 2009. Por otro lado, la concentración media en R (7.7 ng L^{-1}) fue menor que en GW (37.0 ng L^{-1}). Sin embargo, Lapworth *et al.* (2012) mencionaron la existencia de un gradiente de concentración desde la fuente de contaminación debido a la atenuación y dilución de la carga total de contaminantes orgánicos en GW. Esto corrobora la existencia de fuentes alternativas de contaminación en la zona de estudio.

Los contaminantes fluoreno, fenantreno y pireno se detectaron siempre y están incluidos en la lista de 30 compuestos más detectados en Reino Unido, según la base de datos de microcontaminantes en aguas subterráneas de la Agencia Medioambiental de Reino Unido (Stuart *et al.*, 2012). La concentraciones máximas detectadas en GW fueron 6.5 , 56.5 and 52.6 ng L^{-1} , respectivamente. Recientemente, su presencia se ha revisado a través de la Directiva 2013/39/UE (BOE 219, 2015) y los valores analizados, aunque ocasionalmente próximos, no superan las concentraciones máximas admisibles para aguas superficiales, aunque algunos de los nuevos valores sólo tendrán efecto a partir de 22/12/2018.

Varios contaminantes se detectaron siempre en R pero nunca en GW durante el primer año: ácido flufenámico (máximo de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$), propifenazona (analgésico que nunca superó $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$), terbutrina y diazinón (pesticidas detectados a baja concentración: menos de 0.01 y $0.025 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Además en el segundo año de muestreo el compuesto clorfenvinfos mostró un comportamiento similar, con altas frecuencias en R y bajas frecuencias y concentraciones en GW. Estos resultados son consistentes con las propiedades de estas sustancias. La terbutrina se adsorbe fácilmente a suelos con alta materia orgánica o arcilla, por lo que la infiltración es baja en suelos agrícolas (Mesiter, 1994). Es destacable que para esta sustancia se superan los nuevos límites de concentraciones máximas admisibles para "otras aguas superficiales" según la Directiva 2013/39/EC (BOE 219, 2015). Respecto al diazinón (con una tasa de degradación en suelos de 2-4 semanas), Eisler *et al.* (1986) mencionaron que puede permanecer biológicamente disponible durante seis meses, bajo condiciones de baja temperatura y humedad, pero rara vez emigra bajo la capa superficial del suelo (1.3 cm). Por el contrario, tres contaminantes nunca se detectaron en R pero siempre en GW: fenilefrina (droga de abuso), nifuroxácida (antibiótico) y miconazol (antifúngico) (los dos últimos en todas las muestras de GW de un muestreo). Esto confirma la

existencia de otras fuentes de contaminación como son las fosas sépticas o las fugas en el alcantarillado.

El insecticida, acaricida y nematicida organofosforado clorpirifós etil (usado tanto en agricultura, ganadería y veterinaria como en los hogares), está incluido en la lista de sustancias prioritarias en aguas superficiales. Este laguicida excedió el umbral establecido en la normativa que las enumera (2008/105/EC, actualizada en la 2013/39/EC) y también en la directiva para pesticidas en aguas subterráneas europeas (100 ng L⁻¹, 2006/118/EC). Este resultado es paradójico pues varios autores (Hernandez *et al.*, 1998; Liang *et al.*, 2011; Roy *et al.*, 2001) han mencionado la escasa movilidad del clorpirifós debido a su alta afinidad de adsorción. No obstante, otros estudios (Teijon *et al.*, 2010) han detectado este pesticida en GW con alta frecuencia (85%) pero a una concentración máxima de 20 ng L⁻¹ en el acuífero del Delta de Llobregat. La elevada presencia y la alta concentración de este contaminante en el acuífero de Las Goteras son consistentes con la mencionada existencia de flujos preferenciales. El resto de sustancias prioritarias en aguas superficiales detectadas en R a concentraciones cercanas al umbral establecido fueron: el isómero “γ” de la hexaclorociclohexano (detectado a 0.015 µg L⁻¹, siendo su compuesto parental una sustancia prioritaria y peligrosa con máximo para “otras aguas superficiales” de 0.02 µg L⁻¹ según 2013/39/EC) y hexaclorobenzeno (HCB) (0.03 en R y 0.013 µg L⁻¹ en GW, con máximo para “otras aguas superficiales” de 0.05 µg L⁻¹ en 2013/39/EC). Otros contaminantes se detectaron al menos una vez por encima de los 100 ng L⁻¹ (umbral para pesticidas en acuíferos de Europa, 2006/118/EC). Cloruro de benzalconio y teobromina, superaron esta concentración en ambos tipos de agua. Además del clorpirifós etil, nicotina y nifuroxacida excedieron 100 ng L⁻¹ en GW, y teofilina, ácido flufenámico y eritromicina en R.

Durante los dos años de muestreo, se detectó una presencia ubicua de HCB. Esta ubicuidad es consistente con Kumar *et al.*, (2012), que mencionaron que, una vez HCB entra al medio ambiente, se degrada muy lentamente (vida media de 3-6 años en suelos y 5-11 años en aguas subterráneas), por lo que es extremadamente persistente. HCB es una de las sustancias prioritarias peligrosas designadas en la directiva 2013/39/EC (determinándose un máximo para “otras aguas superficiales” de 0.05 µg L⁻¹), ya que constituye uno de los contaminantes orgánicos altamente tóxicos y persistentes (POP) y está incluido en la segunda lista de sustancias químicas para ser inspeccionadas por sus posibles efectos sobre el sistema endocrino (EPA, 2010). Actualmente, las principales fuentes de HCB en el medio ambiente son la fabricación de disolventes clorados, la fabricación y aplicación de plaguicidas y la incineración inadecuada de desechos que contienen cloro (Bailey, 2001).

La eritromicina se detectó siempre en R durante el primer año, a alta concentración en dos ocasiones (194 ng L⁻¹ en julio y 745 ng L⁻¹ en noviembre), y en un muestreo en el pozo W1 (43 ng L⁻¹). Este antibiótico de amplio espectro, que se usa para tratar infecciones en humanos y animales, se considera uno de los antibióticos más detectados. Su frecuente detección en R supone que la desalación no resulta muy eficaz en su eliminación. La principal preocupación con este tipo de contaminantes es que su ubicuidad induzca la aparición de cepas bacterianas resistentes, dando lugar a enfermedades intratables (Hirsh *et al.*, 1999; Solomons, 1978). Kumar *et al.* (2005)

demonstraron que la mayoría de antibióticos se detectan en bajas concentraciones en aguas superficiales excepto eritromicina y varias drogas sulfamidas, porque la mayoría de antibióticos se adsorben al suelo pero no se degradan fácilmente.

Por todo lo expuesto, los compuestos que deberían ser seleccionados como indicadores en estudios de seguimiento y control son: cafeína, clorpirifós etil, diurón, eritromicina, hexaclorobenceno, nicotina, procimidona, propazina, terbutrina y terbutilazina

En cuanto a los metales pesados, los más frecuentemente detectados fueron Zn, Cu (con mayor concentración en R) y Ni (sustancia prioritaria según 2013/39/EC), habiéndose analizado diez en total. Zn y Ni se detectaron siempre en R y en más de 80% de las muestras de GW, mientras que Hg (sustancia prioritaria), Sn, Pd y Pt no se detectaron nunca y Tl en el 13% de las muestras. Los metales prioritarios Pb y Cd (también designado como sustancia peligrosa) se encontraron en frecuencias menores al 20% y en concentraciones inferiores a las establecidas como umbral en la normativa. La ausencia de problemas medioambientales relacionados con los metales pesados en la zona estudiada es consistente con el uso del suelo en la mayor parte de la superficie de estudio, que incluye parcelas de cultivo, arbustos y zona residencial y prescinde de suelo industrial. Sin embargo, las concentraciones relativamente altas en el agua subterránea pueden provenir de los tubos y cañerías de los pozos y de la galería de agua, como se indica en Vasallo *et al.*, 1974.

A modo de resumen, la figura 6.1 muestra un esquema de funcionamiento del medio, indicando algunas de las principales conclusiones obtenidas respecto a la presencia de contaminantes orgánicos analizados por GC-MS en los dos años de muestreo.

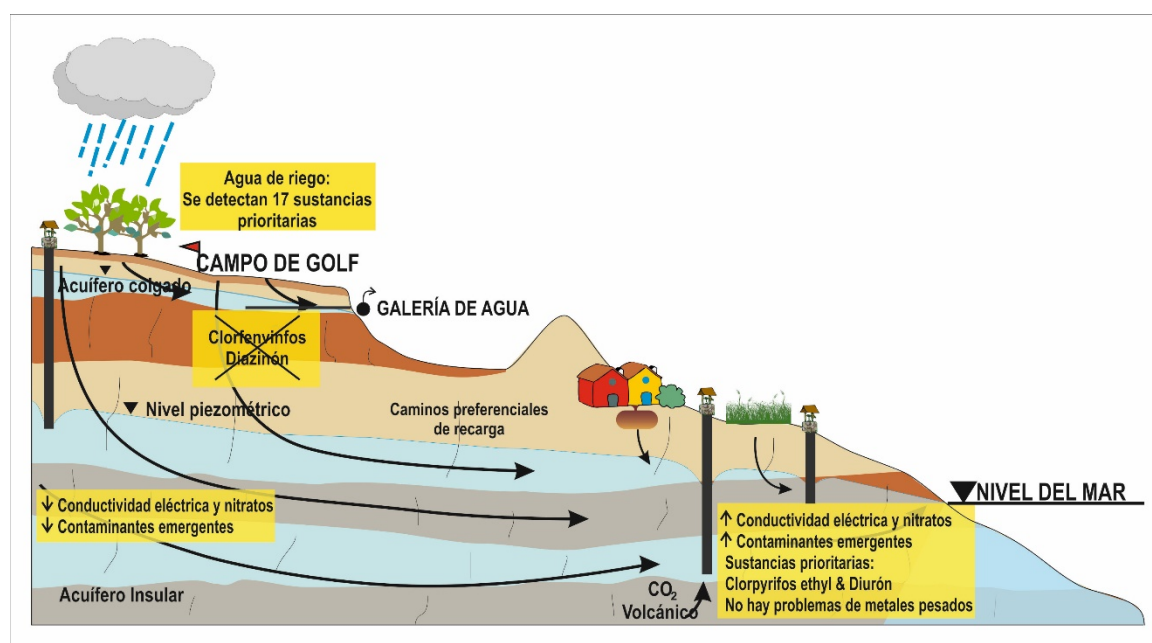


Figure 6.1. Figura esquemática del funcionamiento del medio en la zona de estudio y del comportamiento de los contaminantes orgánicos en los compuestos analizados por GC-MS.

- Comportamiento del ibuprofeno en suelos volcánicos

Aunque los contaminantes emergentes detectados en agua de riego y/o subterránea comprenden una amplia variedad de compuestos con diferentes propiedades y comportamientos en el medio, se planteó el estudio del papel depurador del suelo ante la llegada de estos compuestos al acuífero. Para ello, se realizó una revisión crítica de la metodología frecuentemente aplicada en estos estudios y se dedicó una parte de la investigación al papel que tienen los suelos volcánicos en el comportamiento del ibuprofeno, ya que es un compuesto cada vez más ubicuo, tanto en aguas regeneradas como en el agua subterránea. Ante la escasa presencia que se obtuvo en la zona de estudio, se priorizó no solo este hecho, sino su importante y creciente consumo en España, donde es el segundo fármaco anti-inflamatorio no esteroideo y el tercer compuesto activo más consumido en España en 2009, con un incremento del consumo de 0.39 dosis diaria/1000 habitantes y día en 1992 a 21.3 en 2006.

- **Condiciones de los ensayos batch**

En cuanto a la metodología utilizada para llevar a cabo los ensayos batch, así como la representación de isotermas con los datos obtenidos en los mismos, se concluyó que el uso de amplios rangos de concentración permite representar todas las posibilidades de los procesos de adsorción en suelos y comprobar experimentalmente los valores máximos calculados a partir de las isotermas. Así, el uso de un rango de concentraciones de incubación hasta 200 mg L⁻¹ permitió medir en condiciones experimentales los valores próximos a la máxima capacidad de adsorción. Estas concentraciones de incubación fueron muy superiores al rango utilizado en la bibliografía (Yamamoto *et al.*, 2009; Scheytt *et al.*, 2005; Chefetz *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2009; González-Naranjo *et al.*, 2013 y Dordio *et al.*, 2009).

Otro parámetro metodológico incluido en el estudio, y que afecta en gran medida a los resultados, es la proporción suelo: agua. La importancia de esta inclusión radica en que la metodología convencional (que proporciona datos que se incluyen en los modelos) utiliza muestras muy diluidas (relación 1:5) que sobredimensionan la capacidad de retención de los suelos, que en condiciones de campo difícilmente sobrepasan las relaciones 1:1. De hecho, en este estudio se demuestra que tanto S_{max} como K_d fueron mayores para 1:5 que para la relación 1:1, afectando sobre todo a la máxima capacidad de adsorción, especialmente en los suelos EH y GC2, hecho que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores. Por tanto, se concluye que el efecto de la relación suelo: agua en la capacidad de adsorción está relacionado con fenómenos de agregación-desagregación inducidos por dicha relación, teniendo en cuenta la superficie disponible para la adsorción. En este sentido, las proporcionalmente bajas S_{max} y K_d obtenida para 1:1 coinciden con el alto contenido de DOC. Por lo tanto, una baja adsorción del ibuprofeno en los experimentos 1:1 se puede relacionar con una baja dispersión de agregados del suelo y alto DOC. A pesar de la elevada S_{max} obtenida para los suelos estudiados, los resultados muestran bajos valores de coeficientes de adsorción con bajos valores de K_d para ambas relaciones suelo: agua.

- **Ajuste de las diferentes ecuaciones**

Respecto a las ecuaciones de adsorción, se ajustaron bien las ecuaciones no lineales de Freundlich y Langmuir y se obtuvieron valores similares de los parámetros de adsorción usando métodos no linealizados y linealizados.

Respecto al estudio de los métodos de ajuste, se obtuvo un valor anormalmente alto para la adsorción máxima (S_{\max}) estimada por el método n-NLLS en el suelo EH y para la relación suelo: agua 1:5, suelo que presentaba los rasgos ándicos más destacados. Los valores obtenidos para la constante de adsorción de Langmuir (K_L) fueron muy bajos comparados con otros estudios, aunque los datos disponibles son escasos. Sin embargo, la constante de adsorción de Freundlich (K_d) mostró valores similares a los mencionados en la literatura y fue unos órdenes de magnitud superior que K_L . La K_L está relacionada con la magnitud de la pendiente inicial de la isoterma (Sposito, 1989), y la K_d se determinó asumiendo una relación lineal hasta los 20 mg L⁻¹. Las curvas se comportan como las de forma de S caracterizadas por una pequeña pendiente inicial que aumenta con la concentración adsorbida. De acuerdo con Sposito (1989), este comportamiento sugiere que la afinidad de las partículas del suelo al adsorbato es menor que a la solución acuosa, como resultado de la competición entre el DOC (Carbono Orgánico Disuelto) y las partículas del suelo en la adsorción, por lo que la presencia de DOC puede reducir la adsorción de contaminantes orgánicos a través de interacciones estables DOC-contaminante. En este caso, cuando el DOC es significativo, las interacciones DOC-ibuprofeno explican la baja adsorción inicial observada. Una vez que la concentración de ibuprofeno supera la capacidad de DOC, aumenta la adsorción en las partículas de suelo. Este hecho es crítico ya que las aguas regeneradas aportan Carbono Orgánico Disuelto junto con los microcontaminantes orgánicos.

- **Efecto de las propiedades de los suelos**

Respecto al comportamiento diferencial de los suelos debido a sus propiedades, en los ensayos de adsorción en laboratorio se demostró que la influencia de materiales amorfos fue más evidente en las muestras de suelo más concentradas (relación suelo:agua, 1:1) que en las más diluidas (1:5), aunque este efecto mostró diferente intensidad en los distintos suelos estudiados. Así, el efecto de la proporción suelo: agua fue notable en el caso del suelo arcilloso GC2. La reducida capacidad de adsorción en uno de los suelos estudiados (GC1) puede atribuirse a la presencia de CaCO₃, que actúa como agente cementante reduciendo la superficie específica del suelo ándico. Sólo los suelos con marcadas propiedades ándicas (EH) o con la mayor cantidad de arcillas (GC2), no alcanzaron el estado de saturación de ibuprofeno adsorbido, especialmente en la relación suelo: agua más diluida (1:5).

Los valores de la concentración máxima adsorbida (S_{\max}) obtenidos en los suelos de este estudio (4 - 81 mg kg⁻¹) concuerdan con valores de la bibliografía. En general, la adsorción máxima de ibuprofeno parece estar influenciada por el contenido en arcilla, materiales amorfos y materia orgánica (MO). En contra de lo esperado, se observó que altos contenidos en arcilla no siempre coincidieron con altos valores de S_{\max} y K_d . Los valores más bajos obtenidos para el suelo FV coincidieron con el mayor pH y

conductividad eléctrica, la menor MO y los mayores contenidos de calcio y carbonato. Los dos suelos con los mayores valores de los parámetros de adsorción y sin carbonatos fueron el suelo con mayor contenido en arcillas y MO (CG2) y el suelo con propiedades ándicas más marcadas (EH). Aunque el suelo EH contenía menor proporción de MO que los suelos de GC, presentó los mayores S_{max} y K_d . A pesar de la alta capacidad de retención de los suelos ándicos, se obtuvieron similares valores de K_d , K_F y R_F que los obtenidos en otros estudios.

Como ya se ha mencionado, MO es un componente importante en la adsorción en suelos. El valor de K_{oc} (3.29 y 2.89) calculado por las dos ecuaciones de correlación que utilizan el coeficiente de reparto octanol/agua, K_{ow} , no coincide con los datos experimentales obtenidos (1,0-1,5), cuando se utiliza la ecuación $K_{oc} = K_d / f_{oc}$. En este sentido Scheytt *et al.* (2005) concluye que una estimación de coeficientes de partición no puede basarse sólo en K_{ow} , y que el carácter iónico desempeña un papel importante en la adsorción del ibuprofeno. Así que los mecanismos de adsorción (tales como afinidad electroquímica), además de la interacción hidrófoba, también juegan un papel importante en la adsorción a los sedimentos / suelo.

- **Comportamiento del Ibuprofeno en el medio**

Teniendo en cuenta que las aguas residuales suponen una ruta de entrada del ibuprofeno al medio ambiente, la presencia de DOC (que aumenta la solubilidad de los fármacos), disminuye ligeramente la cantidad de IB adsorbido. Lin y Gan, (2011) encontraron una adsorción insignificante para el ibuprofeno. Este hecho implica alta movilidad en el suelo, y por lo tanto, un riesgo potencial de contaminación de aguas subterráneas cuando se usan aguas residuales tratadas para el riego. Xu *et al.* (2009) indicaron que el IB tiene un alto potencial de ser lixiviado en el terreno, como demuestra su baja R_F (3-13). Para este estudio, los bajos valores de R_F obtenidos (1.2-1.9), influenciados por la baja p_b y la alta porosidad de los suelos ándicos, indican que el ibuprofeno tiene un alto potencial de lixiviación en los suelos considerados. Pese a que es un fármaco muy consumido, y dada la baja intensidad de retención en los suelos estudiados, no se detectó frecuentemente por Estévez *et al.* (2012), ya sea en agua regenerada (utilizada para regar GC1 y GC2) o subterránea, a 250 m por debajo de la superficie donde se encuentran dichos suelos. Esto sugiere que el riego no es la principal fuente de IB y confirma la existencia de puntos de vertido incontrolados.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

La presente tesis doctoral tiene como objeto el estudio de la afección al medio suelo-zona no saturada-acuífero como consecuencia del riego prolongado (40 años) con aguas regeneradas en un campo de golf situado en la Cuenca del Barranco de Las Goteras, al NE de Gran Canaria. Las conclusiones obtenidas del trabajo desarrollado se pueden resumir en las siguientes:

- La caracterización del suelo del campo de golf ha permitido distinguir calles con el suelo in situ con una alta permeabilidad y otras con un suelo transportado, más arcilloso, que conduce más lentamente el agua. Las características del suelo y la gestión y calidad del agua aplicada son factores críticos para estudiar los efectos del riego del campo de golf en la zona de estudio. A pesar de la alta variabilidad existente en el suelo, se ha demostrado la influencia de los cambios en la calidad y cantidad de agua de riego y el efecto estacional de la época de muestreo en la evolución de los parámetros del suelo y en la consecuente llegada de contaminantes al acuífero.
- La caracterización de la geología de la zona ha permitido identificar un acuífero multicapa constituido por materiales volcánicos en el que la Fm. Fonolítica de edad Miocena constituye el sustrato, sobre el que se sitúan brechas volcánicas deslizadas de la Serie Roque Nublo (de edad Pliocena) y en superficie lavas y piroclastos Holocenos muy permeables. Estos últimos forman el Conjunto Volcánico de Bandama. Intercalados entre las fonolitas y los materiales del Roque Nublo se encuentran conglomerados detríticos de la Formación detrítica de Las Palmas, que afloran en la pared de la caldera volcánica.
- El flujo del agua subterránea se produce de cumbre a costa, con el nivel piezométrico general situado a unos 250 m por debajo del campo de golf. Se ha identificado un acuífero colgado sobre los materiales arcillosos deslizados del Roque Nublo, del que mana la Galería de agua El Culatón en la pared occidental de la Caldera. La explotación del acuífero se concentra principalmente en el Barranco de Las Goteras mediante pozos canarios tradicionales, que extraen agua principalmente de la Fm. Fonolítica. En esta zona se deduce la llegada de agua desde el Campo de Golf de Bandama a partir de la piezometría del acuífero general de la zona.
- El agua subterránea es bicarbonatada sódica poco mineralizada en la zona de cumbre (por encima del campo de golf) y clorurada sódica con moderada salinidad y contenidos en nitratos de hasta 200 mg/L en la costa. También se ha identificado un pozo con aportes de gas de origen endógeno. No se han detectado cambios temporales en la química del agua subterránea. La determinación del $\delta^{15}\text{N}$ de los nitratos en el agua de riego y el agua subterránea ha permitido identificar el origen orgánico de los mismos en el agua de riego. El agua subterránea representa una mezcla entre el agua del acuífero con bajo contenido en nitratos y la llegada de aguas contaminadas con nitratos de origen orgánico

cuya proporción aumenta hacia la costa. La determinación del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos apunta a la existencia de la influencia marina tanto en el agua de riego como en el agua subterránea, aumentando hacia la costa en estos últimos.

- Se han detectado 67 de los 183 contaminantes orgánicos analizados trimestralmente en agua regenerada y subterránea (incluyendo agua de la Galería) durante el primer año (julio 2009-septiembre 2010) y 38 de los 57 analizados en todo el periodo (julio 2009- septiembre 2011). Los compuestos más ubicuos y frecuentes han sido: cafeína y nicotina (estimulantes), clorpirifós etil (insecticida organofosforado) y hexaclorobenceno (fitosanitario), fluoreno, fenantreno y pireno (PAHs). Las concentraciones promedio por grupos químicos se mantuvieron constantes para todos los puntos de muestreo, independientemente del origen del agua: fármacos (10 ng L^{-1}) > pesticidas (5 ng L^{-1}) > Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, PAH (1 ng L^{-1}) – Contaminantes Orgánicos Volátiles, VOC (1 ng L^{-1}). Clorpirifós etil, terbutilazina, terbutrina, diurón (con frecuencias mayores al 50%) y procimidona, atrazina y propazina (detectados en el 20% de las muestras) son los plaguicidas que superaron ocasionalmente el umbral de concentración de 100 ng L^{-1} establecido para pesticidas en aguas subterráneas (2006/108 /CE). Otros contaminantes orgánicos, sin ser pesticidas, que excedieron dicho límite en aguas subterráneas son antraceno, cloruro de benzalconio, nicotina y nifuroxácida en agua subterránea y cloruro de benzalconio, teofilina, ácido flufenámico y eritromicina en agua regenerada. En el agua regenerada se detectaron diecinueve sustancias prioritarias en aguas superficiales según la normativa europea y española (2013/39/EC y RD 817/2015). Entre ellas, se acercaron a los umbrales de concentración establecidos en las Normas de Calidad Ambiental (2013/39/EC) el hexaclorobenceno ($0,03 \text{ ng L}^{-1}$ y $0,013 \text{ ng L}^{-1}$ en R y GW, respectivamente) y el isómero gamma de la sustancia peligrosa y prioritaria hexachlorociclohexano ($0,015 \text{ ng L}^{-1}$ en R, pero no detectada en GW).
- La presencia de contaminantes orgánicos en el acuífero varía mucho entre y dentro de los puntos de muestreo, aunque no se observan respuestas estacionales. Ello denota la complejidad del transporte, la degradación en el suelo y acuífero y la difícil generalización en el comportamiento y consecuente presencia y concentración. El mismo intervalo de concentración independientemente del origen de la muestra y la profundidad de los puntos de muestreo, y la ubicua presencia de compuestos poco móviles o conservativos (como clorpirifós etil o la cafeína y sus metabolitos), podría atribuirse a fenómenos de flujo preferencial a través de la zona no saturada, proceso importante en el comportamiento hidrogeológico de las principales formaciones explotadas (Fonolitas Miocenas fracturadas y Brecha Roque Nublo deslizada). La ausencia de varios contaminantes en el agua de riego (como fenilefrina, nifuroxácida y miconazol), presentes en el agua subterránea, apuntan a la existencia de fuentes de contaminación alternativas, además del riego del campo de golf, como son las prácticas agrícolas, las fugas en fosas sépticas y las roturas de la red de alcantarillado. Sin embargo, otros contaminantes detectados con elevada frecuencia en el agua de riego y escasamente en la subterránea,

(como los insecticidas clorfenvinfós y diazinón) sugieren una mejor degradación a través de la zona no saturada, al menos de estos compuestos parentales, ya que los productos de transformación no fueron analizados. Por lo que sería recomendable analizar estos compuestos y sus derivados en el futuro, para comprobar si se han degradado o se desorben o transforman.

- Los metales pesados más detectados fueron zinc, cobre y níquel (sustancia prioritaria según la 2013/309/EC). No existen problemas medioambientales relacionados con los metales pesados en la zona estudiada, lo que se explica por la falta de industria en la misma. Sin embargo, las concentraciones relativamente altas en el agua subterránea pueden provenir de los tubos y cañerías de los pozos y de la galería de agua.
- Los ensayos de adsorción del ibuprofeno en suelos llevados a cabo en laboratorio, han demostrado una alta sensibilidad al protocolo (relación suelo/agua y rango de concentraciones iniciales) y a las propiedades del suelo. Además, se obtiene un buen ajuste independientemente del método (lineal y no lineal) y modelo considerado (Langmuir y Freundlich). La determinación experimental de valores de S_{max} a partir de la ecuación de Langmuir es óptima cuando hay contaminación accidental a altas concentraciones. El enfoque de evaluar la adsorción a través del coeficiente de reparto lineal, K_d , sobreestima el alcance de la adsorción a bajas concentraciones de sorbato en comparación con el modelo de Langmuir. La relación S/W propuesta (1: 1) simula mejor las condiciones del suelo agrícola que los protocolos de OCDE (1: 5), proporcionando datos de entrada valiosos para los modelos hidrológicos de simulación que se utilizan en evaluación de riesgos para el medio ambiente, especialmente en suelos con elevados contenidos de materiales amorfos o arcilla (suelos muy comunes en Canarias). Estos ensayos han corroborado la dependencia del contenido de Materia Orgánica, y la importancia del carácter iónico en la adsorción del ibuprofeno. A pesar de la alta capacidad de retención aniónica descrita para suelos ándicos, se obtuvieron K_d y R_F similares, pero mayores S_{max} , en comparación con otros suelos mencionados en la literatura. Se aportan valores de K_F para los suelos volcánicos y se demuestra que la adsorción de ibuprofeno en zonas volcánicas responde no sólo a las propiedades del suelo comúnmente citadas en los estudios de adsorción (y rutinariamente determinadas en laboratorios agronómicos), sino de las propiedades ándicas, concentración de adsorbente y carbono orgánico disuelto (DOC).

Como conclusión general, puede apuntarse que es complicado relacionar la calidad y cantidad del riego con la presencia de contaminantes en el agua subterránea, dado el tiempo de tránsito a través de una zona no saturada de una potencia considerable. Además, existen múltiples parámetros que tienen influencia en los procesos que se producen, entre los que cabe destacar la existencia de contaminación difusa y de multitud de fuentes de entrada diferentes el agua de riego, así como la variada naturaleza de los contaminantes y la particular capacidad de transformación o degradación en los suelos. Todo ello dificulta su trazabilidad y seguimiento e impide

establecer un patrón definido de comportamiento. Asimismo, se añaden factores adicionales locales de la zona de estudio, relacionados con las características de las formaciones geológicas que componen la zona no saturada, el funcionamiento hidrogeológico, las particularidades climatológicas, la gestión del regadío o la existencia de núcleos poblacionales aislados sin conexión a la red de saneamiento general. A pesar de estas dificultades, se ha demostrado la ubicuidad de contaminantes orgánicos de gran interés por sus posibles efectos adversos en la salud pública y medioambiental y se ha contribuido a corroborar los procesos hidrogeológicos típicos de regiones volcánicas (fisuras en la zona no saturada), que deben tenerse en cuenta a la hora de gestionar y controlar la calidad del acuífero por parte de las Administraciones del Estado.

A la luz de los resultados obtenidos en la zona de estudio y como futuras líneas de investigación a seguir, se pueden hacer las siguientes **recomendaciones**:

- Mejorar la red de estaciones meteorológicas completas existente, teniendo en cuenta que estos datos son fundamentales para los cálculos de riego eficiente y recarga.
- Llevar a cabo estudios de transporte biodegradación y de adsorción en suelo, al menos para aquellas sustancias detectadas frecuentemente en la zona y que presentan elevadas concentraciones o peligrosidad: clorpirifós etil, diurón y eritromicina, incluyendo la determinación de sus metabolitos o productos de transformación. Además, deberían incluirse terbutrina y diazinon (y sus productos de transformación) para explicar los procesos que, pese a su detección constante en agua regenerada, impiden su llegada al acuífero de la zona de estudio. Estos estudios también podrían considerar la combinación de fármacos para estudiar los efectos sinérgicos al mezclarlos.
- Profundizar en el estudio de la zona no saturada para cuantificar tasas de infiltración y flujo mediante la determinación de los parámetros físicos del suelo, ensayos de trazador, tomografía sísmica, ensayos de bombeo, sensores de humedad, etc.
- Llevar a cabo una modelización de los procesos caracterizados mediante el acople de códigos de flujo y transporte de contaminantes en el suelo como HYDRUS, con códigos de modelización de las aguas subterráneas como el MODFLOW. Para ello, la zona no saturada puede ser considerada como una “caja negra” dadas las dificultades en el conocimiento de su funcionamiento. La modelización ayudaría a detectar los errores que se pueden estar cometiendo a la hora de establecer el modelo conceptual y las lagunas de información que existen y deben ser subsanadas.
- Realizar un seguimiento para determinar la presencia de contaminantes emergentes a nivel insular en zonas seleccionadas de la isla donde existan fosas sépticas, regadíos intensivos, reutilización de lodos activados y/o explotaciones ganaderas con instalaciones deficientes, especialmente de las sustancias prioritarias y peligrosas reguladas en el agua superficial. Este inventario debería

incluir también, la determinación de contaminantes que no se han determinado en este trabajo pero su ubicuidad y peligrosidad en agua subterránea está también estudiada (hormonas y demás sustancias propuestas como futuras sustancias prioritarias en el último decisión 2015/495, fitosanitarios como el glifosato o productos de la higiene personal e industriales como los surfactantes o ftalatos). A continuación, se debería ampliar la red de control de puntos de agua subterránea, incluyendo la determinación de aquellos compuestos que se han determinado como relevantes en el presente trabajo: cafeína, clorpirifós etil, diurón, eritromicina, hexaclorobenceno, nicotina, procimidona, propazina, terbutrina y terbutilazina. Asimismo sería conveniente incluir el análisis de productos de transformación, al menos de las sustancias más peligrosas (aunque no se han encontrado previamente) para no sobrestimar la atenuación de los compuestos, ya que a veces se encuentran a mayor concentración o son más peligrosas que el compuesto parental. Todo esto aportará información a los organismos encargados de actualizar las leyes, de regular estos compuestos en el futuro y de gestionar el uso del agua subterránea en base a su calidad (sobre todo si su destino es el abasto o el consumo). Además de que lo tengan en cuenta a la hora de diseñar y gestionar las depuradoras, la red de saneamiento, las fosas sépticas y el uso de lodos activados.

- Concienciar a la población y a las Administraciones Públicas de las consecuencias que conllevan las malas prácticas en el medio ambiente, ya que las sustancias que eliminamos pueden llegar hasta nuestro propio organismo en la misma forma o transformadas. Para ello se debería gestionar el uso de los fármacos y su eliminación (sobre todo de antibióticos en medicina y veterinaria), recomendar la aplicación de biopesticidas o de los fitosanitarios que son menos persistentes o dañinos (no sólo a los agricultores y ganaderos, sino a las industrias de insecticidas y otros de productos de uso doméstico) y controlar el uso de todo tipo de productos de limpieza doméstica y de cosmética.

7. CONCLUSIONES

La presente tesis doctoral tiene como objeto el estudio de la afección al medio suelo-zona no saturada-acuífero como consecuencia del riego prolongado (40 años) con aguas regeneradas en un campo de golf situado en la Cuenca del Barranco de Las Goteras, al NE de Gran Canaria. Las conclusiones obtenidas del trabajo desarrollado se pueden resumir en las siguientes:

- La caracterización del suelo del campo de golf ha permitido distinguir calles con el suelo in situ con una alta permeabilidad y otras con un suelo transportado, más arcilloso, que conduce más lentamente el agua. Las características del suelo y la gestión y calidad del agua aplicada son factores críticos para estudiar los efectos del riego del campo de golf en la zona de estudio. A pesar de la alta variabilidad existente en el suelo, se ha demostrado la influencia de los cambios en la calidad y cantidad de agua de riego y el efecto estacional de la época de muestreo en la evolución de los parámetros del suelo y en la consecuente llegada de contaminantes al acuífero.
- La caracterización de la geología de la zona ha permitido identificar un acuífero multicapa constituido por materiales volcánicos en el que la Fm. Fonolítica de edad Miocena constituye el sustrato, sobre el que se sitúan brechas volcánicas deslizadas de la Serie Roque Nublo (de edad Pliocena) y en superficie lavas y piroclastos Holocenos muy permeables. Estos últimos forman el Conjunto Volcánico de Bandama. Intercalados entre las fonolitas y los materiales del Roque Nublo se encuentran conglomerados detríticos de la Formación detrítica de Las Palmas, que afloran en la pared de la caldera volcánica.
- El flujo del agua subterránea se produce de cumbre a costa, con el nivel piezométrico general situado a unos 250 m por debajo del campo de golf. Se ha identificado un acuífero colgado sobre los materiales arcillosos deslizados del Roque Nublo, del que mana la Galería de agua El Culatón en la pared occidental de la Caldera. La explotación del acuífero se concentra en el Barranco de Las Goteras mediante pozos canarios tradicionales, que extraen agua principalmente de la Fm. Fonolítica. En esta zona se deduce la llegada de agua desde el Campo de Golf de Bandama a partir de la piezometría del acuífero general de la zona.
- El agua subterránea es bicarbonatada sódica poco mineralizada en la zona de cumbre (por encima del campo de golf) y clorurada sódica con moderada salinidad y contenidos en nitratos de hasta 200 mg L⁻¹ en la costa. También se ha identificado un pozo con aportes de gas de origen endógeno. No se han detectado cambios temporales en la química del agua subterránea. La determinación del $\delta^{15}\text{N}$ de los nitratos en el agua de riego y el agua subterránea ha permitido identificar el origen orgánico de los mismos en el agua de riego. El agua subterránea representa una mezcla entre el agua del acuífero con bajo contenido en nitratos y la llegada de aguas contaminadas con nitratos de origen orgánico cuya proporción aumenta hacia la costa. La determinación del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos

apunta a la existencia de la influencia marina tanto en el agua de riego como en el agua subterránea, aumentando hacia la costa en estos últimos.

- Se han detectado 67 de los 183 contaminantes orgánicos analizados trimestralmente en agua regenerada y subterránea (incluyendo agua de la Galería) durante el primer año (julio 2009-septiembre 2010) y 38 de los 57 analizados en todo el periodo (julio 2009- septiembre 2011). Los compuestos más ubicuos y frecuentes han sido: cafeína y nicotina (estimulantes), clorpirifós etil (insecticida organofosforado) y hexaclorobenceno (fitosanitario), fluoreno, fenantreno y pireno (PAHs). Las concentraciones promedio por grupos químicos se mantuvieron constantes para todos los puntos de muestreo, independientemente del origen del agua: fármacos (10 ng L^{-1}) > fitosanitarios (5 ng L^{-1}) > Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (1 ng L^{-1}) – Contaminantes Orgánicos Volátiles (1 ng L^{-1}). Clorpirifós etil, terbutilazina, terbutrina, diurón (con frecuencias mayores al 50%) y procimidona, atrazina y propazina (detectados en el 20% de las muestras) son los fitosanitarios que superaron ocasionalmente el umbral de concentración de 100 ngL^{-1} establecido para plaguicidas en aguas subterráneas (2006/108 /CE). Otros contaminantes orgánicos, sin ser fitosanitarios, que excedieron dicho límite son antraceno, cloruro de benzalconio, nicotina y nifuroxácida en agua subterránea y cloruro de benzalconio, teofilina, ácido flufenámico y eritromicina en agua regenerada. En el agua regenerada se detectaron diecinueve sustancias prioritarias en aguas superficiales según la normativa europea y española (2013/39/EC y RD 817/2015). Entre ellas, se acercaron a los umbrales de concentración establecidos en las Normas de Calidad Ambiental (2013/39/EC) el hexaclorobenceno ($0,03 \text{ ng L}^{-1}$ y 0.013 ng L^{-1} en R y GW, respectivamente) y el isómero gamma de la sustancia peligrosa y prioritaria hexachlorociclohexano (0.015 ng L^{-1} en R, pero no detectada en GW).
- La presencia de contaminantes orgánicos en el acuífero varía mucho entre y dentro de los puntos de muestreo, aunque no se observan respuestas estacionales. Ello denota la complejidad del transporte, la degradación en el suelo y acuífero y la difícil generalización en el comportamiento y consecuente presencia y concentración. El mismo intervalo de concentración detectada, independientemente del origen de la muestra y la profundidad de los puntos de muestreo, y la ubicua presencia de compuestos poco móviles o conservativos (como clorpirifós etil o la cafeína y sus metabolitos), podría atribuirse a fenómenos de flujo preferencial a través de la zona no saturada, proceso importante en el comportamiento hidrogeológico de las principales formaciones explotadas (Fonolitas Miocenas fracturadas y Brecha Roque Nublo deslizada en la galería de agua). La ausencia de varios contaminantes en el agua de riego (como fenilefrina, nifuroxazida y miconazol), presentes en el agua subterránea, apuntan a la existencia de fuentes de contaminación alternativas, además del riego del campo de golf, como son las prácticas agrícolas, las fugas en fosas sépticas y las roturas de la red de alcantarillado. Sin embargo, otros contaminantes detectados con elevada frecuencia en el agua de riego y escasamente en la subterránea, (como los insecticidas clorfenvinfos y diazinón) sugieren una mejor degradación a

través de la zona no saturada, al menos de estos compuestos parentales, ya que los productos de transformación no fueron analizados.

- Los metales pesados más detectados fueron zinc, cobre y níquel (sustancia prioritaria según la 2013/309/EC). No existen problemas medioambientales relacionados con los metales pesados en la zona estudiada, lo que se explica por la falta de industria en la misma. Sin embargo, las concentraciones relativamente altas en el agua subterránea pueden provenir de los tubos y cañerías de los pozos y de la galería de agua.
- Los ensayos de adsorción del ibuprofeno en suelos llevados a cabo en laboratorio, han demostrado una alta sensibilidad al protocolo (relación suelo/agua y rango de concentraciones iniciales) y a las propiedades del suelo. Además, se obtiene un buen ajuste independientemente del método (lineal y o lineal) y modelo considerado (Langmuir y Freundlich). La determinación experimental de valores de S_{max} a partir de la ecuación de Langmuir es óptima cuando hay contaminación accidental a altas concentraciones. El enfoque de evaluar la adsorción a través del coeficiente de reparto lineal, K_d , sobreestima el alcance de la adsorción a bajas concentraciones de sorbato en comparación con el modelo de Langmuir. La relación S/W propuesta (1: 1) simula mejor las condiciones del suelo agrícola que los protocolos de OCDE (1: 5), proporcionando datos de entrada valiosos para los modelos hidrológicos de simulación que se utilizan en evaluación de riesgos para el medio ambiente, especialmente en suelos con elevados contenidos de materiales amorfos o arcilla (suelos muy comunes en Canarias). Estos ensayos han corroborado la dependencia del contenido de Materia Orgánica, y la importancia del carácter iónico en la adsorción del ibuprofeno. A pesar de la alta capacidad de retención aniónica descrita para suelos ándicos, se obtuvieron K_d y RF similares, pero mayores S_{max} , en comparación con otros suelos mencionados en la literatura. Se aportan valores de KF para los suelos volcánicos y se demuestra que la adsorción de ibuprofeno en zonas volcánicas responde no sólo a las propiedades del suelo comúnmente citadas en los estudios de adsorción (y rutinariamente determinadas en laboratorios agronómicos), sino de las propiedades ándicas, concentración de adsorbente y carbono orgánico disuelto (DOC).

Como conclusión general, puede apuntarse que es complicado relacionar la calidad y cantidad del riego con la presencia de contaminantes en el agua subterránea, dado el tiempo de tránsito a través de una zona no saturada de una potencia considerable. Además, existen múltiples parámetros que tienen influencia en los procesos que se producen, entre los que cabe destacar la existencia de contaminación difusa y de multitud de fuentes de entrada diferentes el agua de riego, así como la variada naturaleza de los contaminantes y la particular capacidad de transformación o degradación en los suelos. Todo ello dificulta su trazabilidad y seguimiento e impide establecer un patrón definido de comportamiento. Asimismo, se añaden factores adicionales locales de la zona de estudio, relacionados con las características de las formaciones geológicas que componen la zona no saturada, el funcionamiento

hidrogeológico, las particularidades climatológicas, la gestión del regadío o la existencia de núcleos poblacionales aislados sin conexión a la red de saneamiento general. A pesar de estas dificultades, se ha demostrado la ubicuidad de contaminantes orgánicos de gran interés por sus posibles efectos adversos en la salud pública y medioambiental y se ha contribuido a corroborar los procesos hidrogeológicos típicos de regiones volcánicas (fisuras en la zona no saturada), que deben tenerse en cuenta a la hora de gestionar y controlar la calidad del acuífero por parte de las Administraciones del Estado.

A la luz de los resultados obtenidos en la zona de estudio y como futuras líneas de investigación a seguir, se pueden hacer las siguientes **recomendaciones**:

- Mejorar la red de estaciones meteorológicas completas existente, teniendo en cuenta que estos datos son fundamentales para los cálculos de riego eficiente y recarga.
- Llevar a cabo estudios de transporte biodegradación y de adsorción en suelo, al menos para aquellas sustancias detectadas frecuentemente en la zona y que presentan elevadas concentraciones o peligrosidad: clorpirifós etil, diurón y eritromicina, incluyendo la determinación de sus metabolitos o productos de transformación. Además, deberían incluirse terbutrina y diazinon (y sus productos de transformación) para explicar los procesos que, pese a su detección constante en agua regenerada, impiden su llegada al acuífero de la zona de estudio. Estos estudios también podrían considerar la combinación de fármacos para estudiar los efectos sinérgicos al mezclarlos.
- Profundizar en el estudio de la zona no saturada para cuantificar tasas de infiltración y flujo mediante la determinación de los parámetros físicos del suelo, ensayos de trazador, tomografía sísmica, ensayos de bombeo, sensores de humedad, etc.
- Llevar a cabo una modelización de los procesos caracterizados mediante el acople de códigos de flujo y transporte de contaminantes en el suelo como HYDRUS, con códigos de modelización de las aguas subterráneas como el MODFLOW. Para ello, la zona no saturada puede ser considerada como una “caja negra” dadas las dificultades en el conocimiento de su funcionamiento. La modelización ayudaría a detectar los errores que se pueden estar cometiendo a la hora de establecer el modelo conceptual y las lagunas de información que existen y deben ser subsanadas.
- Realizar un seguimiento para determinar la presencia de contaminantes emergentes a nivel insular en zonas seleccionadas de la isla donde existan fosas sépticas, regadíos intensivos, reutilización de lodos activados y/o explotaciones ganaderas con instalaciones deficientes, especialmente de las sustancias prioritarias y peligrosas reguladas en el agua superficial. Este inventario debería incluir también, la determinación de contaminantes que no se han determinado en este trabajo pero su ubicuidad y peligrosidad en agua subterránea está también estudiada (hormonas y demás sustancias propuestas como futuras

sustancias prioritarias en el último decisión 2015/495, fitosanitarios como el glifosato o productos de la higiene personal e industriales como los surfactantes o ftalatos). A continuación, se debería ampliar la red de control de puntos de agua subterránea, incluyendo la determinación de aquellos compuestos que se han determinado como relevantes en el presente trabajo: cafeína, clorpirifós etil, diurón, eritromicina, hexaclorobenceno, nicotina, procimidona, propazina, terbutrina y terbutilazina. Asimismo sería conveniente incluir el análisis de productos de transformación, al menos de las sustancias denominadas como prioritarias peligrosas en la normativa, para no sobrestimar la atenuación de los compuestos, ya que a veces se encuentran a mayor concentración o son más peligrosos que el compuesto parental. Todo esto aportará información a los organismos encargados de actualizar las leyes, de regular estos compuestos en el futuro y de gestionar el uso del agua subterránea en base a su calidad (sobre todo si su destino es el abasto o el consumo). Además de que lo tengan en cuenta a la hora de diseñar y gestionar las depuradoras, la red de saneamiento, las fosas sépticas y el uso de lodos activados.

- Concienciar a la población y a las Administraciones Públicas de las consecuencias que conllevan las malas prácticas en el medio ambiente, ya que las sustancias que eliminamos pueden llegar hasta nuestro propio organismo en la misma forma o transformadas. Para ello, se debería gestionar el uso de los fármacos y su eliminación (sobre todo de antibióticos en medicina y veterinaria), recomendar la aplicación de biopesticidas o de los fitosanitarios que son menos persistentes o dañinos (no sólo los aplicados en agricultura y ganadería, sino en veterinaria y en los hogares contra todo tipo de insectos) y controlar el uso de todo tipo de productos químicos industriales y los cosméticos o para higiene personal.

BIBLIOGRAFÍA

- Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios (AEMPS) DGdFyPSD, Ministerio de Sanidad y Consumo, Gobierno de España. Utilización de Antiinflamatorios No Esteroides (AINE) en España, 2006, pp. 9.
- Albert-Beltrán JF, Araña V, Díez JL, Valentín, A. Physical-chemical conditions of the Teide volcanic system (Tenerife, Canary Islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1990; 43: 321-332.
- Alef K, Nannipieri P. *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*: Academic Press, 1995.
- Anzecc, Armcanz. Australian guidelines for water quality monitoring and reporting. National Water Quality Management Strategy. In: Zealand EaCCAaRMCoAaN, editor, Canberra, 2000.
- Assadian N, Di Giovanni G, Enciso J, Iglesias J, Lindemann W. The transport of waterborne solutes and bacteriophage in soil subirrigated with wastewater blend. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2005; 111:279-291.
- Assouline S, Russo D, Silber A, Or D. Balancing water scarcity and quality for sustainable irrigated agriculture. *Water Resources Research* 2015; 51: 3419-3436, doi:10.1002/2015WR017071.
- Ayers R, Westcot D. Water quality for agriculture. In: Nations FaAOotU, editor. *Irrigation and Drainage Paper*. Rome., 1985.
- Bailey RE. Global hexachlorobenzene emissions; *Chemosphere* 2001; 43: 167-182.
- Balcells R, Barrera, JL., Ruiz, MT Mapa geológico de España 1:25000 (MAGNA): Instituto Geológico y Minero de España, 1990.
- Balderacchi M, Benoit P, Cambier P, Eklo OM, Gargini A, Gemitzi A, et al. Groundwater Pollution and Quality Monitoring Approaches at the European Level. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2013; 43: 323-408.
- Beck AJ, Jones KC. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere* 1996; 32: 2345-2358.
- Bedner M, MacCrehan WA. Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 516-522.
- Behera S, Oh S, Park H. Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *International journal of environmental science and technology* 2012; 9: 85-94.
- Bixio, D, Thoeve, C, De K, J, et al. Wastewater reuse in Europe. *Desalination* 2006; 187: 89-101.
- Blackwell PA, Kay P, Boxall ABA. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere* 2007; 67: 292-299.
- Bolster CH. Revisiting A Statistical Shortcoming When Fitting The Langmuir Model To Sorption Data. *J. Environ. Qual.* 2008; 37: 1986-1992.
- Bolster CH, Hornberger GM. On the Use of Linearized Langmuir Equations All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. Permission for printing and for reprinting the material contained herein has been obtained by the publisher. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007; 71: 1796-1806.

- Borges KB, de Oliveira ARM, Barth T, Jabor VAP, Pupo MT, Bonato PS. LC–MS–MS determination of ibuprofen, 2-hydroxyibuprofen enantiomers, and carboxyibuprofen stereoisomers for application in biotransformation studies employing endophytic fungi. *Anal Bioanal Chem* 2011; 399: 915-925.
- Buerge IJ, Poiger T, Müller MD, Buser H-R. Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 691-700.
- Bustos A, Caballero R, Román R. Net changes of main ions in the soil profile of irrigated field plots in central Spain. *Irrigation Science* 2006; 25: 1-9.
- Caballero R, Bustos A, R R. Soil salinity under traditional and improved irrigation schedules in Central Spain. *Soil Sci Soc Am J* 2001 65: 1210-1218
- Cabeza Y, Candela L, Ronen D, Teijon G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials* 2012; 239–240: 32-39.
- Cabrera MC, Custodio E. La contaminación por retornos de riego en la zona de Telde (Gran Canaria): Jornadas sobre la Contaminación de las Aguas Subterráneas: un Problema Pendiente. *Asoc. Intern. Hidrogeólogos Grupo Español*, 1998.
- Cabrera MC, Muñoz Carpena R, Poncela R, González G, Rodríguez Socorro A. Estudio de la contaminación por plaguicidas en la zona no saturada y el acuífero de Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias). 1997.
- Cabrera MC, Palacios-Díaz MP, Estévez E, Cruz T, Hernández-Moreno J, Fernández-Vera J. La reutilización de aguas regeneradas para riego de un campo de golf: evolución geoquímica y probable afección a un acuífero volcánico (Islas Canarias). *Boletín Geológico y Minero* 2009; 120 (4): 543-552.
- Cabrera MC, Custodio E. Groundwater flow in a volcanic-sedimentary coastal aquifer: Telde area, Gran Canaria, Canary Islands, Spain. *Hydrogeology Journal* 2004; 12: 305-320.
- Cabrera MC, Custodio E. Hidrogeología y terrenos volcánicos. In: Santamarta JC, editor. *Hidrología y recursos hídricos en islas y terrenos volcánicos*. . Colegio de Ingenieros de Montes, 2013, pp. 65-92.
- Carracedo JC, Pérez-Torrado FJ, Ancochea E, Meco J, Hernán F, Cu-bas CR, et al. Cenozoic volcanism II: the Canary Islands. In: Gibbons W, Moreno T, editors. *The Geology of Spain*. Geological Society of London, 2002, pp. 439-472.
- Caviglioli G, Valeria P, Brunella P, Sergio C, Attilia A, Gaetano B. Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2002; 30: 499-509.
- Chang TW, Wang MK. Assessment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments. *Chemosphere* 2002; 48: 419-426.
- Chefetz B, Mualem T, Ben-Ari J. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 2008; 73: 1335-1343.
- Chen Z, Pavelic P, Dillon P, Naidu R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research* 2002; 36: 4830-4838.
- Christensen AM, Markussen B, Baun A, Halling-Sørensen B. Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges. *Chemosphere* 2009; 77: 351-358.
- Christian G D. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review* 2004; 24: 711-732.
- CIAGC. Las aguas del 2000: Plan Hidrológico de Gran Canaria. Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria. 1995. 1-219.
- CIAGC. Plan Hidrológico de Gran Canaria. In: Canaria CIdAdG, editor. *Boletín Oficial de Canarias* Nº 073 del 8 de Junio de 1999, Las Palmas de Gran Canaria, 1999.

- CIAGC. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de Gran Canaria. Fase de aprobación inicial, 2015.
- CIAGC. Contribución al Esquema de Temas Importantes de la Demarcación Hidrográfica de Gran Canaria. In: Canaria) CIdAdG, editor, Las Palmas de Gran Canaria, 2009, pp. 89.
- CIAT. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de Tenerife. BOC Nº 85. Miércoles 6 de Mayo de 2015.
- Collado N, Buttiglieri G, Ferrando-Climent L, Rodríguez-Mozaz S, Barceló D, Comas J, et al. Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies. *Science of The Total Environment* 2012; 433: 296-301.
- Collier KJ. Spectrophotometric determination of dissolved organic carbon in some South Island streams and rivers (note). *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 1987; 21: 349-351.
- Curt MD, Aguado P, Sánchez G, Bigeriego M, Fernández J. Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 2004; 151:135–142.
- Custodio E. Geohidrología de terrenos e islas volcánicas. Madrid: Centro de Estudios Hidrográficos, 1978.
- Custodio E. Groundwater in volcanic hard rocks. in: Krásný, J., Sharp, J. (Eds.). *Groundwater in fractured rocks*, International Conference International Association of Hydrogeologists, Prague, 2003, pp. 95-108.
- Custodio E. Hydrogeology of volcanic rocks. In: Kovalvensky VS, Kruseman GP, Rushton KR, editors. *Groundwater studies. An international guide for hydrogeological investigations*. 3. UNESCO, 2004, pp. 395-425.
- Custodio E, Cabrera M. Synthesis of the Canary Islands hydrogeology. *Hydrogeology of volcanic rocks, SIHD-2008, Djibouti* 2008: 51-56.
- Custodio E, Cabrera MC. ¿Cómo convivir con la escasez de agua? El caso de las Islas Canarias. *Boletín Geológico y Minero* 2002; 113: 243-258.
- Daughton CG. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review* 2004; 24:711-732. doi:10.1016/j.eiar.2004.06.003.
- Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives Supplements* 1999; 107: 907.
- Delgado S, Díaz F, Alvarez M, Rodríguez J, Yanes A, Peñate B, et al. Present and perspective of treated wastewater reuse in the Canary Islands (Spain). . IWA Regional Symposium on Water Recycling in the Mediterranean Region, Iraklio, Greece, , 2002.
- Delgado S, Rodríguez-Gómez L, Vera L, Díaz F, Rodríguez J, Álvarez M, et al. La reutilización del agua depurada en Canarias. ¿Expansión o estancamiento? *Anuario del Instituto de Estudios Canarios* 2006-2007 2008; II: 819-827.
- Di Toro DM. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 1985; 14: 1503-1538.
- Dobor J, Varga M, Záray G. Biofilm controlled sorption of selected acidic drugs on river sediments characterized by different organic carbon content. *Chemosphere* 2012; 87: 105-110.
- Dordio AV, Estêvão Candeias AJ, Pinto AP, Teixeira da Costa C, Palace Carvalho AJ. Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands. *Ecological Engineering* 2009; 35: 290-302.
- Drillia P, Stamatelatou K, Lyberatos G. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 2005; 60: 1034-1044.
- Eisler R, Fish US, Service W. Diazinon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review: U.S. Dept. of the Interior, Fish and Wildlife Service, 1986.
- Energía Mdly. Prospección de la energía geotérmica en Gran Canaria. 1979.

- EPA. Reregistration Eligibility Science Chapter for Chlorpyrifos Fate and Environmental Risk Assessment Chapter; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, Environmental Fate and Effects Division, U.S. Government Printing Office: Washington, DC. 1999
- EPA. Draft List of Initial Pesticide Active Ingredients and Pesticide Inerts to be Considered for Screening Under the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act; U.S. Environmental Protection Agency. Federal Register 1999; Vol. 74, No. 71 /Wednesday, April 15, 2009 /Notices. URL: http://www.epa.gov/scipoly/oscpendo/pubs/final_list_frn_041509.pdf (accessed March 2013).
- EPA. Endocrine Disruptor Screening Program; Second List of Chemicals for Tier 1 Screening. Federal Register 2010; Vol. 75, No. 221 /Wednesday, November 17, 2010/ Notices. URL: <http://www.epa.gov/endo/pubs/prioritysetting/list2facts.htm>
- Esponda SM, Padrón MET, Ferrera ZS, Rodríguez JJS. Solid-phase microextraction with micellar desorption and HPLC-fluorescence detection for the analysis of fluoroquinolones residues in water samples. *Anal Bioanal Chem* 2009; 394: 927-935.
- Estevez E, Cabrera MC, Fernandez-Vera JR, Hernandez-Moreno JM, Mendoza-Grimon V, Palacios-Díaz MP. Twenty-five years using reclaimed water to irrigate a golf course in Gran Canaria. *Spanish Journal of Agricultural Research* 2010; 8(S): 95-101.
- Estevez E, Cabrera MC, Molina-Díaz A, Robles-Molina J, Palacios-Díaz MP. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Science of The Total Environment* 2012; 433: 538-546. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.031.
- Estevez E, Palacios-Díaz MP, Molina-Díaz A, Robles-Molina J; Cabrera MC. Los contaminantes emergentes en las aguas subterráneas: el caso del NE de Gran Canaria. In N. González, E. E. Kruse; M.M Trovatto, y P. Laurencena (Eds.): *Temas actuales de la Hidrología Subterránea*, Ed. International Association of Hydrogeologist-Argentine Group 2013. p. 247-254.
- European Commission (EC). Report from the Commission to the European parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, 2012, pp. 6.
- Fent K, Weston AA, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 2006; 76: 122-159.
- Ferrando-Climent L, Collado N, Buttiglieri G, Gros M, Rodriguez-Roda I, Rodriguez-Mozaz S, et al. Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment. *Science of The Total Environment* 2012; 438: 404-413.
- Gagnon C, Lajeunesse A, Zamorano M, Brebbia C, Kungolos A, Popov V, et al. Persistence and fate of highly soluble pharmaceutical products in various types of municipal wastewater treatment plants. *Waste management and the environment IV. International Conference on Waste Management and the Environment, Granada, Spain, 2008*. WIT Press, 2008, pp. 799-807.
- Gallert C, Fund K, Winter J. Antibiotic resistance of bacteria in raw and biologically treated sewage and in groundwater below leaking sewers. *Appl Microbiol Biotechnol* 2005; 69: 106-112.
- González-Curbelo MÁ, Herrera-Herrera AV, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ. Analysis of pesticides residues in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes dispersive solid-phase extraction *Journal of Separation Science* 2013 36: 556-563.

- González-Naranjo V, Boltes K, Biel M. Mobility of ibuprofen, a persistent active drug, in soils irrigated with reclaimed water. *Plant, soil and environment* 2013; 59: 68-73.
- Graber E. Effect of irrigation with secondary sewage effluent on the transport of soil-borne pesticides. In: Rosen D, Tel-Or E, Hadar Y, Chen Y, editors. *Modern Agriculture and the Environment*. 71. Springer Netherlands, 1997, pp. 317-322.
- Graetz DA, Nair VD. Phosphorus sorption isotherm determination. In: Pierzynski GM, editor. *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and water*, North Carolina State University, Manhattan, 2000, pp. 35-38.
- Gros M, Petrović M, Barceló D. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 2006; 70: 678-690.
- Grover R, Hance RJ. Effect of Ratio of Soil to Water on Adsorption of Linuron and Atrazine. *Soil Science* 1970; 109: 136-138.
- Guedes-Alonso R, Afonso-Olivares C, Montesdeoca-Esponda S, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. An assessment of the concentrations of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plants on the island of Gran Canaria (Spain). *SpringerPlus* 2013; 2: 24.
- Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten Lützhøft HC, Jørgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 1998; 36: 357-393.
- Han S, Choi K, Kim J, Ji K, Kim S, Ahn B, et al. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquat Toxicol* 2010.
- Hansen A, Moreno C. *El Gran Volcán. La Caldera y el Pico de Bandama*. Ediciones Consejería de Medio Ambiente y Aguas del Cabildo de Gran Canaria ed. Cabildo de Gran Canaria, Las Palmas de Gran Canaria. 2008
- Hayashi Y, Heckmann L-H, Callaghan A, Sibly R. Reproduction recovery of the crustacean <i>Daphnia magna</i> after chronic exposure to ibuprofen. *Ecotoxicology* 2008; 17: 246-251.
- Heberer T, Dünnbier U, Reilich C, Stan H-J. Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius Environmental Bulletin* 1997; 6: 438-443.
- Hernández-Moreno JM, Palacios-Díaz MP. Calidad de las aguas de riego en zonas volcánicas para un manejo integrado de los recursos hídricos. In: Montes Cld, editor. *Avances en la investigación de los recursos hídricos en islas y terrenos volcánicos*, ULL, Tenerife, Spain, 2012, pp. 143-152.
- Hernandez F, Beltran J, Forcada M, Lopez FJ, Morell I. Experimental Approach for Pesticide Mobility Studies in the Unsaturated Zone. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1998; 71: 87-103.
- Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba AR, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 2006; 69: 334-342.
- Hillebrand O, Nödler K, Licha T, Sauter M, Geyer T. Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. *Water Research* 2012; 46: 395-402.
- Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz K-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment* 1999; 225: 109-118.
- IUSS Working Group W. *World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication*. World Soil Resources Reports. 103. FAO, Rome, Italy, 2006.

- Jensen P, Matsuno Y, van der Hoek W, Cairncross S. Limitations of Irrigation Water Quality Guidelines from a Multiple Use Perspective. *Irrigation and Drainage Systems* 2001; 15: 117-128.
- Jjemba PK. *Pharma-ecology: the occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in the environment*: Wiley, 2008.
- Jurado A, Vázquez-Suñé E, Carrera J, de Alda ML, Pujades E, Barceló D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of The Total Environment* 2012; 440: 82-94.
- Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 1979; 13: 241-248.
- Kinney CA, Furlong ET, Werner SL, Cahill JD. PRESENCE AND DISTRIBUTION OF WASTEWATER-DERIVED PHARMACEUTICALS IN SOIL IRRIGATED WITH RECLAIMED WATER. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006; 25: 317-26.
- Klaus K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 2001; 45: 957-969.
- Knee KL, Gossett R, Boehm AB, Paytan A. Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Marine Pollution Bulletin* 2010; 60: 1376-1382.
- Kumar K, C. Gupta S, Chander Y, Singh AK. Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment. In: Donald LS, editor. *Advances in Agronomy*. Volume 87. Academic Press, 2005, pp. 1-54.
- Kümmerer K. *Pharmaceuticals In The Environment: Sources, Fate, Effects And Risks*: Springer London, Limited, 2004.
- Kurwadkar S, Venkataraman K. Reconnaissance of Groundwater Quality Impact. *Water Environment Research* 2013; 85: 1700-1714.
- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids I. Part I Solids. *Journal of the American Chemical Society* 1916; 38: 2221-2295.
- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids II. Part 2 Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 1917; 39: 1848-1906.
- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918; 40: 1361-1403.
- Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 2012; 163: 287-303.
- Lapworth DJ, Goody D, Harrison I, Hookey J. Pesticides and their metabolites in groundwater: diuron in the Isle of Thanet aquifer of southeast England. British Geological Survey. *Groundwater Systems and Water Quality Programme Internal Report IR/05/049*. 2005.
- Létolle R. Nitrogen-15 in the natural environment. In P.Fritz & J.Ch. Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier. 1980. p. 407-434.
- Liang B, Yang C, Gong M, Zhao Y, Zhang J, Zhu C, et al. Adsorption and degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China. *Journal of Environmental Management* 2011; 92: 2229-2234.
- Lin K, Gan J. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 2011; 83: 240-246.
- Löffler D, Römbke J, Meller M, Ternes TA. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 5209-5218.
- Loos R, Locoro G, Comero S, Contini S, Schwesig D, Werres F, et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* 2010; 44: 4115-4126.

- MAAM (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). Subdirección General de Planificación y Uso Sostenible del Agua Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Estrela, Teodoro. Diagnóstico de la reutilización. Estrategias. Semana Temática 10 (Nuevas Fuentes de agua: desalación y reutilización) de la Expo 2008, Zaragoza.
- MAAM (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). Secretaría General de Gestión Integrada del DPH. Dirección General del Agua. Puig Infante, Alejandra. Exposición Entre ríos anda el Juego: Presentación “La Reutilización de las Aguas Residuales”.2012.
- Marrero A, Palacios MP. Depuración y reutilización de aguas en Gran Canaria. Ed. Consorcio Insular de Aprovechamiento de Aguas Depuradas de Gran Canaria. 1996. Martínez Bueno MJ, Gómez MJ, Herrera S, Hernando MD, Agüera A, Fernández-Alba AR. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* 2012; 164: 267-273.
- McDonald LM, Evangelou VP. Optimal Solid-to-Solution Ratios for Organic Chemical Sorption Experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997; 61: 1655-1659.
- Meffe R, de Bustamante I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of The Total Environment* 2014; 481: 280-295.
- Mesiter R. *Farm Chemicals Handbook'94*. Willoughby, OH, USA: Meister Publishing Company, 1994.
- Mendoza-Grimón V. Reutilización de aguas depuradas para el riego localizado de especies forrajeras: el ciclo del fósforo en el medio ambiente rural. ULPGC, 2005.
- Mestre AS, Pires J, Nogueira JMF, Parra JB, Carvalho AP, Ania CO. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology* 2009; 100: 1720-1726.
- Meylan WM, Howard PH, Boethling RS. Improved method for estimating water solubility from octanol/water partition coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1996; 15: 100-106.
- Mook WG. *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications*. IHP-V Technical Documents in Hydrology, nº 39. UNESCO-IAEA. Translation and adaptation into Spanish E. Custodio: Instituto Geológico y Minero de España, Guías y Manuales nº 1. 2001.
- Mujeriego R. La Reutilización planificada del agua. Aspectos reglamentarios, sanitarios, técnicos y de gestión. Universitat Politècnica de Catalunya, ETS d'Enginyers de Camins, Canals i Ports, 2008, pp. 17.
- Muñoz Carpena R, Cabrera M, Socorro A, González G, Poncela R, MORENO JMH, et al. Contaminación por plaguicidas en acuíferos y suelos en las Islas Canarias. Comparación de métodos de muestreo. *Plaguicidas. Aspectos Ambientales, Analíticos y Toxicológicos, Col-lecció Summa. Ciències Experimentals* 1998; 5: 75-96.
- Naranjo G, Cabrera MC, Cruz-Fuentes T, Martín LF, Custodio E. Estimating natural recharge by means of chloride mass balance in a volcanic aquifer: Northeastern Gran Canaria (Canary Islands, Spain). *Water Research* 2015; 7: 2555-2574.
- Neely B, Blau GE. *Environmental exposure from chemicals*, 1985.
- O'Connor DJ, Connolly JP. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research* 1980; 14: 1517-1523.
- OECD. Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method: OECD Publishing, 2000.
- Pal A, Gin KY-H, Lin AY-C, Reinhard M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment* 2010; 408: 6062-6069.

- Palacios MP, Del-Nero E, Rodríguez F. La reutilización de aguas depuradas en la producción de alfalfa en Canarias. Seep, Logroño, 1996
- Palacios MP, ejedor MT, Hernández-Moreno JM. Recomendaciones para el riego con aguas depuradas en la Macaronesia. In: Lanzarote IyCd, editor. Técnicas y métodos para la gestión sostenible del agua en la Macaronesia,, 2005, pp. 229-256.
- Palacios MP, Fernandez-Vera, J.R., Fernández-Pinazo, F., Echevarria, F., Hernandez- Moreno, J.M. Desalination versus Reclaimed water reuse under sustainability criteria: the energy point of view. UNESCO UCI International Conference on Water Scarcity, Global Changes, and Groundwater Management, Irvine, California, 2008.
- Palacios MP, D; Del-Nero, E.; Pardo, A.; Pavón, N. . Banana production irrigated with treated effluent in Canary Islands. Transaction of the ASABE 2000; 43: 309-314.
- Parolini M, Binelli A, Provini A. Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. Ecotoxicology and Environmental Safety 2011; 74: 1586-1594.
- Pearson FJ, Rightmire CT. Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In P.Fritz & J.Ch. Fontes (Eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier. 1980. p 227-258.
- Peeler KA, Opsahl SP, Chanton JP. Tracking Anthropogenic Inputs Using Caffeine, Indicator Bacteria, and Nutrients in Rural Freshwater and Urban Marine Systems. Environmental Science & Technology 2006; 40: 7616-7622.
- Petrovic M, Eljarrat E, Lopez de Alda MJ, Barceló D. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. Anal Bioanal Chem 2004; 378: 549-562.
- Petrović M, Gonzalez S, Barceló D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2003; 22: 685-696.
- Pignatello JJ, Xing B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environmental Science & Technology 1995; 30: 1-11.
- Pomati F, Castiglioni S, Zuccato E, Fanelli R, Vigetti D, Rossetti C, et al. Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells. Environmental Science & Technology 2006; 40: 2442-2447.
- Postigo C, Barceló D. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. Science of The Total Environment 2015; 503-504: 32-47.
- Quintana JB, Weiss S, Reemtsma T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. Water Research 2005; 39: 2654-2664.
- Ràfols C, Rosés M, Bosch E. A comparison between different approaches to estimate the aqueous pKa values of several non-steroidal anti-inflammatory drugs. Analytica Chimica Acta 1997; 338: 127-134.
- Ragunetti M, Adams M, Guimarães AB, Sponchiado G, Vasconcelos E, Oliveira C. Ibuprofen Genotoxicity in Aquatic Environment: An Experimental Model Using *Oreochromis niloticus*. Water, Air, & Soil Pollution 2011; 218: 361-364.
- Richardson ML, Bowron JM. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Journal of Pharmacy and Pharmacology 1985; 37: 1-12.
- Richardson SD. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2003; 22: 666-684.
- Roberts TR, Hutson DH. Metabolic Pathways of Agrochemicals - Part 2: Insecticides and Fungicides; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK; 1999. p. 235-242.
- Robles-Molina J, Gilbert-López B, García-Reyes JF, Molina-Díaz A. Determination of organic priority pollutants in sewage treatment plant effluents by gas chromatography high-resolution mass spectrometry. Talanta 2010; 82: 1318-1324.

- Rodríguez D, Martín LF, Cabrera MC. Hidrogeología y recursos hídricos en Gran Canaria. In: España SGd, editor. Geo-Guías, 2008, pp. 57-71.
- Roy W, Krapac I, Chou S, Simmons F. PESTICIDE STORAGE AND RELEASE IN UNSATURATED SOIL IN ILLINOIS, USA*. *Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes* 2001; 36: 245.
- Rütters H, Höllrigl-Rosta A, Kreuzig R, Bahadir M. Sorption behavior of prochloraz in different soils. *Journal of agricultural and food chemistry* 1999; 47: 1242-1246.
- Scheytt T, Mersmann P, Lindstädt R, Heberer T. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 2005; 60: 245-253.
- Schulthess CP, Dey DK. Estimation of Langmuir Constants using Linear and Nonlinear least squares regression analyses. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996; 60: 433-442.
- Sedlak DL, Gray JL, Pinkston KE. Peer Reviewed: Understanding Microcontaminants in Recycled Water. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 508A-515A.
- Sedlak DL, Pinkston KE. Factors Affecting the Concentrations of Pharmaceuticals Released to the Aquatic Environment *Journal of Contemporary Water Research and Education* 2001; 120: 9.
- Seiler RL, Zaugg SD, Thomas JM, Howcroft DL. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water* 1999; 37: 405-405.
- Siegener R, Chen RF. Caffeine in Boston Harbor seawater. *Marine Pollution Bulletin* 2002; 44: 383-387.
- Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 2007; 202: 156-181.
- Soil Survey Staff. *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Washington DC, USA: Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture, 1999.
- Solomons IA. Antibiotics in animal feeds--human and animal safety issues. *Journal of animal science* 1978; 46: 9.
- Sontheimer H, Cornel P, Seym M. Untersuchungen zur Sorption von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen durch Böden aus Grundwasserleitern (Investigations on the sorption of aliphatic chlorinated organic compounds in soils from aquifers. *Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie der Universität Karlsruhe* 1983.
- SPA-15. Estudio científico de los recursos de agua en las Islas Canarias (SPA/69/515). Ministerio de Obras Públicas. Dirección General de Obras Hídricas. UNESCO, Las Palmas de Gran Canaria-Madrid. 1975.
- Sposito G. *The surface chemistry of soils*: Oxford University Press, 1984.
- Sposito G. *The Chemistry of Soils*: Oxford University Press, 1989.
- Sposito G. *The chemistry of soils*: Oxford University Press, USA, 2008.
- Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment* 2012; 416: 1-21.
- Stumpe B, Marschner B. Long-term sewage sludge application and wastewater irrigation on the mineralization and sorption of 17 β -estradiol and testosterone in soils. *Science of The Total Environment* 2007; 374: 282-291.
- Teijon G, Candela L, Tamoh K, Molina-Díaz A, Fernández-Alba AR. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment* 2010; 408: 3584-3595.
- Tejedor M, Jiménez C, Armas-Espinel S, Hernández-Moreno JM. Classification of Anthropogenic Soils with Andic Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2009; 73: 170-175.

- Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers¹. *Water Research* 1998; 32: 3245-3260.
- Tolls J. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 3397-3406.
- Vasallo JR, Fernandopulle D, La Moneda E. Microelementos en agua subterránea. Isla de Gran Canaria. In Simposio Internacional sobre Hidrología de Terrenos Volcánicos. Ed. Centro de estudios y experimentación de obras públicas and Gobierno de Canarias; 1974. p. 593-616.
- Vo PT, Ngo HH, Guo W, Zhou JL, Hguyen PD, Listowski A, Wang XC. A mini-review on the impacts of climate change on wastewater reclamation and reuse. *Science of the Total Environment* 2014; 494-495:9-17. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.090.
- Vera LGMMMJG. Situación y retos actuales de la reutilización de aguas depuradas en el Archipiélago Canario. Conferencia Nacional sobre la reutilización del agua, ADECAGUA (Asociación para la Defensa de la Calidad de las Aguas), Madrid, 2009.
- Weigel S, Kuhlmann J, Hühnerfuss H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Science of The Total Environment* 2002; 295: 131-141.
- Wells MJM. Log DOW: Key to Understanding and Regulating Wastewater-Derived Contaminants. *Environmental Chemistry* 2006; 3: 439-449.
- Winkler M, Lawrence JR, Neu TR. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research* 2001; 35: 3197-3205.
- Xu J, Wu L, Chang AC. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere* 2009; 77: 1299-1305.
- Yalkowsky S, Dannenfelser R. *Aquasol Database of Aqueous Solubility*, AZ. 1992. In: College of Pharmacy UoA, editor, Tucson, Arizona, 1992.
- Yamamoto H, Nakamura Y, Moriguchi S, Nakamura Y, Honda Y, Tamura I, et al. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* 2009; 43: 351-362.
- You S-J, Yin Y, Allen HE. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *Science of The Total Environment* 1999; 227: 155-160.
- Zwiener C, Seeger S, Glauner T, Frimmel F. Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiments. *Anal Bioanal Chem* 2002; 372: 569-575.

R.D. 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. (BOE nº 219 de 12 de diciembre de 2015)

Decisión de ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo notificada con el número C(2015) 1756 (DOUE 78/40 de 24 de marzo del 2015)

- RD 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro (BOE nº 255, de 22 de octubre de 2009)
- DIR 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE (DOUE 348/84, de 24 de diciembre de 2008)
- RD 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (BOE nº 294, de 8 de diciembre de 2007)
- RD 907/2007 de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica (BOE nº 162, de 7 de julio de 2007)
- DIR 2006/118/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro (DOUE nº 372, de 27 de diciembre de 2006)
- DIR 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (DOUE nº 327, de 22 de diciembre de 2000)
- RD 49/2000 del Gobierno de Canarias, de 10 de abril (BOC nº 48, de 19.4.00), por el que se determinan las masas de agua afectadas por la contaminación de nitratos de origen agrario y se designan las zonas vulnerables por dicha contaminación (BOC nº 048 de 19 de abril del 2000)
- RD 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el RD 509/1996, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas (BOE nº 251, de 20 de octubre de 1998)
- RD 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto- Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas (BOE nº 77, de 29 de marzo de 1996)
- RD 261/1996 del Gobierno de España, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias (BOE nº 61, de 11 de marzo de 1996).
- RD 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas (BOE nº 312, de 30 de diciembre de 1995)

<http://www.aguasgrancanaria.com/ciagcweb/web2007.nsf/fdma00?openform> (último acceso: octubre 2015)

<http://www.eea.europa.eu/themes/water> (último acceso: octubre 2015)

http://www.epa.gov/endo/pubs/edsp_orders_status.pdf (último acceso: marzo2013).

http://www.magrama.gob.es/es/agua/temas/delimitacion-y-restauracion-del-dominio-publico-hidraulico/estrategia-nacional-restauracion-rios/programa-voluntariado/Exposicion_2012.aspx (último acceso: octubre 2015)

