

Drogas de abuso en las aguas subterráneas urbanas de Barcelona (España)

Enric Vazquez-Suñe¹, Anna Jurado^{1,2}, Jesús Carrera¹, Estanislao Pujades^{1,2}, Miren López de Alda³, Damià Barceló³

¹ GHS, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA), CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.

² Universitat Politècnica de Catalunya, UPC-Barcelona Tech, Jordi Girona 1-3, 08034, Barcelona, Spain.

³ Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA), CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain.

Mail de contacto: enric.vazquez@idaea.csic.es

RESUMEN

En este estudio se determinaron las concentraciones de drogas de abuso (DAS) y sus metabolitos en el agua subterránea urbana de Barcelona. Para este fin, se recogieron 37 muestras de aguas subterráneas en zonas urbanas y se analizaron 21 medicamentos incluyendo compuestos cocainicos, compuestos similares a la anfetamina, opioides, lisérgicos, cannabinoides y benzodiacepinas (con prescripción médica). Las mayores concentraciones en el agua subterránea (alrededor de 200 ng / L en SAP-4) y el mayor número de detectado el DAS se encuentran en zonas básicamente recargadas por un río que cruza la zona urbana recibe grandes cantidades de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR). En contraste, en el área urbana sin la influencia fluvial se encontraron concentraciones más bajas y un menor número de fármacos, lo que sugiere un origen local. De hecho, la cocaína y su metabolito fueron dominantes en los barrios más prósperos, mientras que el MDMA más barato era el fiscal dominante en los distritos más pobres. Las concentraciones medidas fueron siempre menores que los estimados a partir de la fracción de agua residual en las muestras de agua subterránea, lo que sugiere que el DAS se someten a procesos de eliminación, tanto en la reducción y condiciones oxidantes.

Palabras clave: Drogas de abuso, agua subterránea urbana, procesos de eliminación, Barcelona

ABSTRACT

This study is concerned with drugs of abuse (DAs) and their metabolites in Barcelona's urban groundwater. To this end, 37 urban groundwater samples were collected and 21 drugs were analyzed including cocaine, amphetamine-like compounds, opioids, lysergics and cannabinoids and the prescribed drugs benzodiazepines. The highest groundwater concentrations (around 200 ng/L in SAP-4) and the largest number of detected DAs were found in zones basically recharged by a river that receives large amounts of effluents from waste water treatment plants (WWTPs). In contrast, the urbanized areas yielded lower concentrations and a smaller number of drugs, which suggests a local origin. In fact, cocaine and its metabolite were dominant in more prosperous neighbourhoods, whereas the cheaper MDMA was the dominant DA in poorer districts. Measured concentrations were consistently smaller than those estimated from the waste water fraction in groundwater samples, suggesting that DAs undergo removal processes in both reducing and oxidizing conditions.

Keywords: Drugs abuse, Urban groundwater, removal processes, Barcelona

Introducción

Las drogas de abuso (DAs) y sus metabolitos han sido reconocidos como contaminantes ambientales. Estos compuestos se han convertido en un tema de preocupación debido a que su toxicidad y persistencia no son bien conocidas. A pesar de ser detectadas en concentraciones bajas, estas pueden producir efectos potencialmente nocivos sobre los ecosistemas y la salud humana (Jones-Lepp et

al., 2004, Postigo et al., 2008a). Por otra parte, su ineficiente eliminación durante el tratamiento convencional de aguas residuales, representa la principal fuente de contaminación en las aguas superficiales y subterráneas. Dado que estas aguas son frecuentemente utilizadas como agua de abastecimiento, las DAs y sus metabolitos se han convertido en tema de estudio.

En los últimos años se han publicado numerosos estudios sobre las DAs en el medio

ubicación de los pozos y los piezómetros y las profundidades del ranurado se muestran en la Figura 1. Las muestras fueron recogidas en tres zonas diferentes del área de estudio: (1) a lo largo de la calle Mallorca (MS) a medio camino entre la sierra de Collserola y el mar (una parte próspera de la ciudad), (2) Poble Sec (PS) y (3) en el delta del río Besòs (BRD), donde el agua subterránea proviene principalmente del río. Las muestras de las DAS se almacenan en botellas de tereftalato de polietileno (PET) de color ámbar para evitar la fotodegradación.

Compuestos analizados

Se analizaron un total de 21 DAs y metabolitos. Pertenecen a 6 clases químicas diferentes: cocaínicos, cannabinoides, opioides, anfetaminas, compuestos lisérgicos y benzodiazepinas (Tabla 1). Los compuestos cocaínicos estudiados han sido la cocaína (CO), su principal metabolito benzoilecgonina (BE), y cocaetileno (CE). Los cannabinoides analizados han sido el principal componente psicoactivo de la planta de cannabis, Δ^9 -tetrahidrocannabinol (THC), cannabinal (CBN), cannabidiol (CBD), y los dos subproductos metabólicos 11-nor-9-carboxi- Δ^9 -tetrahidrocannabinol (THC-COOH) y 11-hidroxi- Δ^9 -tetrahidrocannabinol (OH-THC). Los opioides morfina (MOR), heroína (HER), el producto metabólico de la heroína 6-acetilmorfina (6ACM), la metadona (METH), y su producto principal de excreción 2-etiliden-1,5-dimetil-3, 3-difenilpyrrolidina (EDDP). También se estudiaron la anfetamina (AM), la metanfetamina (MA), 3,4-metilendioximetanfetamina (MDMA o éxtasis), y la efedrina (EPH). El compuesto lisérgico estudiado fue el ácido lisérgico (LSD). Las benzodiazepinas incluyen alprazolam (ALP), diazepam (DIA) y el lorazepam (LOR).

Métodos analíticos

Las muestras de agua recogidas en mayo y diciembre de 2010, fueron analizadas para los parámetros físico-químicos generales en el laboratorio de ATLL (Aigües Ter Llobregat) y en el laboratorio de AMB (Àrea Metropolitana de Barcelona), respectivamente.

El análisis de DAs y sus metabolitos se llevó a cabo por extracción en fase sólida en línea (SPE)-cromatografía líquida-electrospray-espectrometría de masas en tándem (SPE-LC-ESI-MS/MS) siguiendo una metodología previamente descrita para el análisis de aguas residuales (Postigo et al., 2008b y 2011), fácilmente adaptado y validado para el presente

estudio para el análisis de matrices de agua subterránea. En este método, las muestras, las soluciones acuosas calibradas y los blancos se analizan de una manera completamente automatizada con la ayuda de un sistema de Symbiosis-Pico (Spark Holland, Emmen, Países Bajos) acoplado en línea con el sistema LC - MS/MS. Este método permite la determinación de los compuestos a concentraciones entre 0,4 a 9,2 ng/L (es decir, los límites de cuantificación del método) y 500 ng/L, con una precisión satisfactoria (desviaciones estándar relativas inferiores a 15%) y alta precisión (recuperaciones totales por encima de 80 %) para la mayoría de los compuestos.

Discusión

Distribución espacial de las muestras

Las concentraciones promedio y los niveles máximos de los compuestos estudiados en las muestras de agua subterránea así como su frecuencia de detección se resumen en la Tabla 1a. La Figura 2 muestra las concentraciones medidas. Diez de los 21 compuestos analizados, los 5 cannabinoides, LSD, HER, 6ACM, AM y MA, no se detectaron en ninguna muestra. Los compuestos más comúnmente detectados fueron la METH, el MDMA y el EDDP (metabolito de metadona), con frecuencias de detección de 86%, 64%, 45%, respectivamente. DIA y CO se detectaron en entre el 30% y el 40% de las muestras, y los compuestos restantes, CE, MOR, EPH, y las benzodiazepinas ALP y LOR, se detectaron en menos de 20% de las muestras. Las concentraciones más elevadas correspondían a METH (68,3 ng/L a SAP-4) y CO (60,2 ng/L a GRA-2).

El área de estudio se dividió en las tres zonas mencionadas (Zi). Las DAs varía radicalmente de una zona a otra en términos de concentraciones y compuestos detectados (Tabla 1b). Los resultados se detallan a continuación.

En las diez muestras de agua subterránea recogidas a lo largo de MS (Z₁), los compuestos identificados, ordenados en de más a menos detectados son METH > CO > EDDP > BE > MDMA > CE = EPH = DIA. A pesar que la METH se detectó más frecuentemente que los compuestos cocaínicos, está en concentraciones muy bajas en las aguas subterráneas, en promedio, 0.7 ng/L.

En las diez muestras de agua subterránea recogidas a lo largo de MS (Z₁), los compuestos identificados, ordenados en de más a menos detectados son METH > CO > EDDP > BE >

MDMA > CE = EPH = DIA. A pesar que la METH se detectó más frecuentemente que los compuestos cocainicos, está en concentraciones muy bajas en las aguas subterráneas, en promedio, 0.7ng/L.

Tabla 1. Frecuencia de detección (%) y concentración media y máxima (ng/L) de las DAs y sus metabolitos medidos en (1a) las aguas subterráneas urbanas de Barcelona y (1b) en cada zona de estudio (MS, PS y BRD).

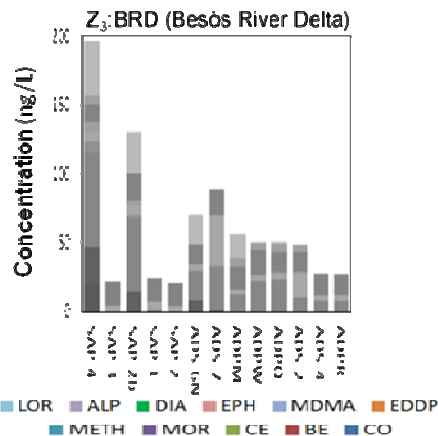
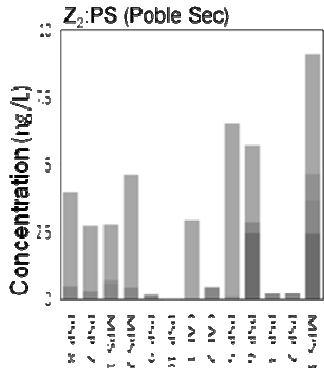
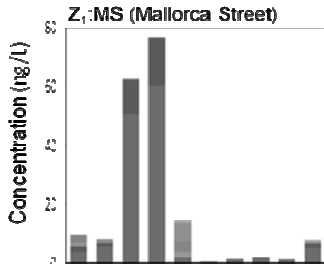


Figure 2. Niveles DAs (ng/L) en las tres zonas: (Z₁) MS, (Z₂) y PS (Z₃) BRD.

Table 1a

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=36	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	31	3.81±2.8	60.2
	BE	19	1.5±4.5	19.6
CANNABINOIDS	CE	3	0.65±0.3	1.8
	THC	0	-	-
	CBN	0	-	-
	CRD	0	-	-
	THC-COOH	0	-	-
OPIOIDS	MOR	8	1.4±5.2	27.2
	HER	0	-	-
	6ACM	0	-	-
	METH	86	7.4±15.3	68.3
	EDDP	44	0.7±1.7	8.2
AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS	AM	0	-	-
	MDMA	64	3.9±6.6	36.8
LYSERGIC COMPOUNDS BENZODIAZEPINES	EPH	8	0.3±1.3	7.3
	LSD	0	-	-
	DIA	39	5.9±7.9	19.4
	ALP	14	0.8±2.1	6.4
LOR	14	3.1±9.1	39.7	

Table 1b

Z1: MS

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=10	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	90	15.1±22.5	60.2
	BE	50	3.2±5.7	16.4
	CE	10	0.2±0.6	1.8
OPIOIDS	METH	100	0.7±1.1	3.8
	EDDP	60	0.8±1.9	6.1
AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS	MDMA	20	0.2±0.4	1.2
	EPH	10	0.02±0.06	0.2
BENZODIAZEPINES	DIA	10	0.3±0.9	2.9

Z2: PS

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=13	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	15	0.4±0.9	2.5
	METH	77	0.3±0.3	1.2
OPIOIDS	EDDP	23	0.1±0.3	1.0
AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS	MDMA	62	2.2±2.1	6.4

Z3: BRD

CHEMICAL CLASS	ANALYTE	FREQUENCY OF DETECTION (%) n=13	CONCENTRATION (ng/L)	
			AVERAGE ± STD	MAX
COCAINICS	CO	15	1.6±5.4	19.6
	BE	23	3.8±8.3	27.2
OPIOIDS	MOR	85	19.6±20.7	68.3
	EDDP	69	1.2±2.2	8.17
AMPHETAMINE LIKE COMPOUNDS	MDMA	100	8.4±9.3	36.8
	EPH	15	0.8±2.2	7.29
BENZODIAZEPINES	DIA	100	16.2±1.8	19.4
	ALP	38	2.3±3.1	6.38
LOR	38	8.5±13.9	39.7	

Z1: MS

Los niveles más altos se detectaron para los dos compuestos cocainicos, CO (de 50 a 60 ng/L) y su principal metabolito BE (comprendido entre 11 y 16 ng / L) en los puntos de muestreo GRA-1 y GRA-2, respectivamente, donde niveles de CO fueron más altos que los niveles de BE. Esto también ocurrió en los puntos de muestreo GRA-3, MODELO, ACO-1, ACO-2 y SL-17, pero en concentraciones más bajas para ambos compuestos (Figura 3). Este hallazgo contrasta con las concentraciones encontradas en la literatura, donde la BE es mayor que la CO en las aguas superficiales y de las aguas residuales (Postigo et al., 2008b). El CE, otro metabolito de la CO, se detectó en una muestra.

Z2: PS

Poble Sec es el área que presenta la menor cantidad de compuestos encontrados en las aguas subterráneas. La droga más detectada fue la METH (10 de las 13 muestras), pero las mayores concentraciones correspondieron al

compuesto MDMA (o éxtasis) detectado en un nivel medio de 2,2 ng/L. La CO y el EDDP también se encontraron, pero en menos de 25% de las muestras de aguas subterráneas con una concentración media de 0,4 ng/L y 0,1 ng/L, respectivamente.

Z₃: BRD

Debido a que el río Besòs contiene una gran proporción de los efluentes de las EDAR, se han detectado un gran número de las DAs estudiadas tanto en el río como en muestras de agua subterránea. Los compuestos identificados en orden descendente fueron MDMA = DIA > METH > EDDP > ALP = LOR > MOR > EPH = BE. En contraste con la Z₁, los compuestos cocaínicos estaban ausentes (CO y CE) o se encuentran sólo en dos muestras (BE). El MDMA se detecta con frecuencia en una concentración media de 8,4 ng/L y la EPH se encontró en el 15% de las muestras. El DIA se detectó en todas las muestras recogidas y sus concentraciones no varían significativamente en el acuífero (desde 12,9 hasta 19,4 ng/L). Sin embargo, el ALP y el LOR han sido menos detectados. Mientras que los niveles de ALP se mantuvieron prácticamente constante (2,3 ng/L de media), los niveles de LOR fueron significativamente diferentes, desde 1,6 hasta 39,7 ng/L. La METH y el EDDP, fueron comúnmente detectados. Los niveles de METH han sido especialmente elevados en los piezómetros poco profundos situados cerca del río (entre 53 y 68 ng/L) pero insignificantes en los piezómetros profundos situados a la misma distancia de la río. La MOR sólo se encontró en 20% de las muestras, con una concentración media de 3,8 ng/L.

Perfil de las DAs según la profundidad de las aguas subterráneas

Las concentraciones de la mayoría de DAs disminuyen con la profundidad a la que se tomó la muestra. Esto sugiere que algún proceso puede afectar las DAs en profundidad, un mayor tiempo de residencia que generalmente aumenta con la profundidad, o una proporción cada vez mayor libre de DAs como el agua de la sierra de Collserola. Esta tendencia es evidente en los piezómetros de las tres zonas a excepción de los compuestos cocaínicos en la Z₁. Las concentraciones de BE y CO son mayores cuanto más profundo es el tramo ranurado del piezómetro donde se tomaron las muestras (Figura 3). Esto se observa en los siguientes piezómetros: (1) GRA-1, GRA-2 y GRA-3, (2) ACO-1 y ACO-2 y (3) SL-17 y SO-

30. Esta observación no tiene una explicación fácil dado que sólo un pequeño porcentaje de una dosis de CO en los seres humanos se excreta en la orina como fármaco original (5%), mientras que una gran cantidad se excreta como BE (45%) (Baselt, 2004). Además, los altos niveles de CO y puede encontrados en los piezómetros GRA-1 y GRA-2 podrían indicar que un vertido accidental o intencional de CO se produjo en un lugar específico (Zuccato et al., 2005) o bien que la BE se degrada a una velocidad más alta que la CO en el acuífero.

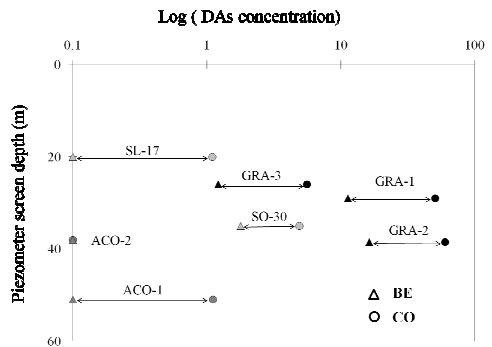


Figure 3. Niveles de CO (círculos) y BE (triángulos) para multinivel de la Z₁. En negro: GRA-1, 2 y GRA-3, gris oscuro: ACO-1 y ACO-2 y de color gris claro: SO-30 y SL-17.

Las DAs en las fuentes de recarga

Identificación de las fuentes de recarga

Varias fuentes de recarga se han identificado en los acuíferos de Barcelona (Vázquez-Suñe et al., 2010). Las precipitaciones que se recargan directamente en la zona no urbanizada de la Sierra Collserola. La intrusión de agua de mar y agua de río Besòs muy contaminadas deben ser considerados fuentes de recarga potenciales en áreas bajas. Otras fuentes de recarga de los acuíferos se puede atribuir a actividades humanas relacionadas con el desarrollo de la ciudad incluyendo la pérdida de la red de abastecimiento de agua potable. Barcelona, se abastece de agua de los ríos Ter y Llobregat. Esto da lugar a una división de la ciudad en dos zonas con una calidad de agua diferente y por lo tanto, dos composiciones químicas diferentes que se pueden encontrar en las aguas residuales. Por último, en las zonas pavimentadas, el agua de escorrentía recarga los acuíferos por infiltración directa o bien pérdidas de alcantarillado. En resumen, se han

identificado hasta ocho fuentes de recarga diferentes en Barcelona: (1) Río Besòs (RIV), (2) las precipitaciones recarga en la zona norte no urbana (R_R), (3) suministro de agua del río Ter (TER), (4) suministro de agua del río Llobregat (LLOB), (5) aguas residuales del río Ter (SW_T), (6) aguas residuales del río Llobregat (SW_LL), (7) Escorrentía (RUNOFF) y (8) la intrusión de agua de mar (SEA).

Para calcular las proporciones de mezcla de estas fuentes de recarga en las muestras de las aguas subterráneas se utilizó la metodología propuesta por Carrera et al., (2004). Esta metodología identifica las relaciones de mezcla en el caso de fuentes de recarga inciertas mediante la concentración de las muestras mezcladas para reducir la incertidumbre, suponiendo que las muestras son una mezcla de las fuentes de recarga en una proporción desconocida. La distribución espacial de las relaciones de mezcla se ilustra en la Figura 4.

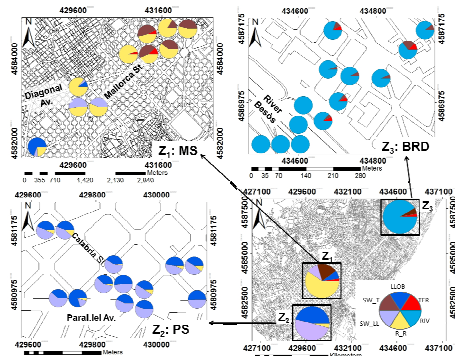


Figure 4. Proporciones de mezcla evaluadas en 36 pozos considerando 6 fuentes de recarga. Se muestran las proporciones de mezcla en cada punto de observación y la media en cada una de las zonas (Z_1 , Z_2 y Z_3)

De acuerdo con las fuentes identificadas, en la Z_1 el principal contribuyente a la recarga total fue R_R (60%), especialmente en los piezómetros más profundos tales como ACOPIO-1 y GRA-2, seguido por la pérdida de la red de aguas residuales (31%) y pérdidas en la red de agua de abastecimiento (9%). En la Z_2 , los principales contribuyentes fueron pérdidas en red de alcantarillado (SW_LL) y pérdidas en la red de agua de abastecimiento (LL), que representan el 96%. El 4% restante correspondió a R_R. En cuanto a Z_3 , RIV (río Besòs) fue el mayor contribuyente a la recarga total, representa el 91%. El 9% restante

corresponde a pérdidas en la red de abastecimiento y alcantarillado (T y SW_T, respectivamente). Al considerar las 3 zonas en su conjunto, las proporciones medias de las fuentes de recarga fueron las siguientes: 21% de las pérdidas del sistema de agua de abastecimiento, 28% de pérdidas en la red de alcantarillado, 18% debido a la infiltración en zonas no urbanizadas y 33% del río Besòs.

Niveles bibliográficos de DAs en las fuentes de recarga

La presencia de DAs en algunas de las fuentes de recarga antes mencionados ha sido ampliamente estudiadas en la literatura. Los compuestos cocaínicos son los más ubicuos y abundantes en los influentes de la EDAR (Huerta-Fontela et al., 2007 y 2008a; Postigo et al., 2008b) sobre todo la BE, que alcanza niveles superiores a 7 µg/L (Huerta-Fontela et al., 2008a). Algunos estudios también han confirmado la ubicuidad de los opioides MOR, METH y EDDP en los niveles relevantes (ng/L) en las aguas residuales. Sin embargo, HER y 6ACM son poco frecuentes. Los compuestos anfetamínicos se encuentran en concentraciones relativamente más bajas que cocaínicos con concentraciones máximas de 688 ng/L para la AM, 277ng/L para la MA, 598 ng/L para el MDMA y 591,9 ng/L para la EPH (Huerta-Fontela et al., 2007 y 2008a; Postigo et al., 2008b). Los compuestos lisérgicos, los cannabinoides y las benzodiazepinas han sido menos estudiados y se encuentran en concentraciones relativamente bajas.

Se han realizado pocos estudios sobre la presencia de DAs en aguas de consumo. Sólo la CO y la BE y la METH y el EDDP se han detectado en de ETAP y en niveles traza (Boleda et al., 2011a, 2011b y 2009 y Huerta-Fontela et al., 2008b).

Otra fuente de recarga es el río Besòs, pero, por desgracia, no hay datos sobre las DAs. Sólo se tiene una muestra de este río, pero se cree que no es representativa porque el régimen de flujo del río Besòs, al igual que otros ríos mediterráneos, se caracteriza por su variabilidad, controlada por la lluvia. Dada esta variabilidad y la calidad del agua del río Besòs no es suficiente considerar sólo un agua extremo del río Besòs. En su lugar, se utilizaron tres para tener en cuenta la variabilidad temporal. Con este fin, se calculó la concentración de DAs en estas tres aguas extremo con el caudal del río usando un factor de dilución (f) que se calcula de la siguiente manera:

$$f = Q_s / Q_{EM} \quad (1)$$

donde Q_s es el caudal en el día de la toma de muestra y Q_{EM} es el caudal de las tres aguas extremos antes mencionadas.

Las concentraciones de DAs adoptadas para todas las fuentes en base a la revisión bibliográfica se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Niveles de DAs en las fuentes de recarga (ng/L) "–": No incluido en el análisis. W1: período húmedo, D1 y D2: períodos secos.

End-members	CO	BE	MOR	METH	EDDP	MDMA	EPH	DIA	LOR
W1	-	21.4	2.6	6.4	11.8	3.0	40.2	2.1	13.0
Besós River(Riv)									
D1	-	131.9	15.8	39.4	72.9	18.3	225.0	12.9	80.1
D2	-	172.1	20.6	51.5	95.1	23.8	319.0	16.8	104.6
Water Supply									
TER									
LLOB	0.4	0.4	-	0.4	2.5	0	-	-	-
Sewage water									
SW_TER		50	500	-	7.5	12	50	-	50
SW_LLOB									
Rainfall recharge									
non-urban	R_R	0	0	0	0	0	0	0	0

Evaluación del comportamiento de las DAs en el acuífero

Una vez que las proporciones de mezcla se han evaluado y determinados los niveles de DAs en las fuentes de recarga, es posible evaluar el comportamiento de las DAs en el acuífero.

Z₁: MS

Sólo los compuestos más comúnmente detectados a lo largo de la calle Mallorca se analizan en este estudio (CO, BE, METH y EDDP). Estos compuestos se comportaron de manera similar (Figura 5). Las concentraciones estimadas son superiores a los medidas, lo que sugiere la existencia de procesos de eliminación de las DAs en las aguas subterráneas. La presencia de especies tales como el nitrato y los niveles de oxígeno disuelto indican condiciones oxidantes en esta zona. Independientemente del proceso de eliminación real, la figura 5 muestra una reducción dramática en las concentraciones del acuífero en comparación con la derivada de una simple mezcla de las fuentes de recarga.

Z₂: PS

Al igual que en Z₁, se analizan sólo los compuestos más comúnmente detectados, que son la METH, EDDP, MDMA y CO. Las aguas residuales son la principal fuente de recarga que ha contribuido a la presencia de DAs en las agua subterráneas. Pero, de nuevo, las concentraciones medidas fueron mucho más bajas que las estimadas a partir de relaciones de mezcla (Figura 5). Esta observación apoya la opinión de que las DAs son susceptibles a los procesos químicos que dan lugar a su eliminación. Al igual que en la Z₁, especies

oxidantes y la ausencia de amonio indican condiciones oxidantes.

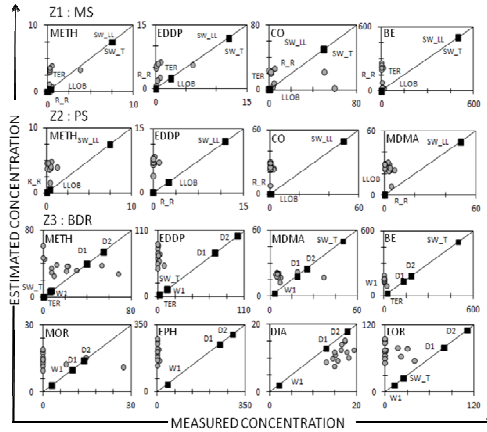


Figura 5. Concentraciones medidas de DAs en (Z₁) MS, (Z₂) PS y (Z₃) BRD frente a la concentración estimada a partir de las fuentes de recarga (cuadrados) con las proporciones de mezcla de la figura 4. Las concentraciones medidas son siempre muy inferiores a las calculadas.

Z₃: BRD

La Figura 5 muestra las concentraciones medidas y estimadas para BE, MOR, METH, EDDP, MDMA, EPH, DIA y LOR. Todos las DAs, excepto DIA, se comportan de una manera similar. Estos compuestos son poco presentes en el acuífero, lo que sugiere de nuevo los procesos de eliminación. La biodegradación, la adsorción y los procesos de mezcla pueden reducir los niveles de DAs cuando el agua del río se infiltra al acuífero. Sólo los niveles DIA caen cerca de la línea 1:1, lo que indica que el DIA está menos afectado por estos procesos de eliminación o bien que la concentración de DIA en las fuentes de recarga es superior a las consideradas (Tabla 2).

Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este estudio son:

- (1) Las DAs más comúnmente observadas han sido: CO, BE, METH, EDDP, MDMA, DIA, MOR, EPH, DIA y LOR, dependiendo de la zona.
- (2) Las DAs identificadas parecen reflejar patrones de consumo distintos en las diferentes áreas y un vertido intencional o accidental de

drogas en algunos casos. Los compuestos cocaínicos muestran concentraciones más altas en los distritos ricos mientras que la MDMA es la droga dominante en los barrios de clase trabajadora.

(3) Las concentraciones en el acuífero son generalmente mucho más bajas que las esperadas debido a la dilución, calculada a partir de las relaciones de mezcla de las fuentes de recarga. Esto sugiere una eliminación significativa de las DAs en el acuífero.

(4) Estos resultados, junto con la limitada capacidad de sorción de los sedimentos, sugieren la degradación de las DAs en el acuífero bajo diferentes condiciones redox: condiciones oxidantes en Z_1 y Z_2 y condiciones reductoras en Z_3 .

Referencias

- Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon, T., Shockley, J., Hoagland, K. (2009). The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 157 (3), 786-791.
- Baselt R.C. Disposition of toxic drugs and chemicals in man. 7th ed. Foster City, CA: Biomedical Publications; 2004.
- Berset, J.D., Brenneisen, R., Mathieu, C. (2010). Analysis of licit and illicit drugs in waste, surface and lake water samples using large volume direct injection high performance liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). *Chemosphere*, 81 (7), 859-866.
- Boleda, M. R., Galceran, M. T., Ventura, F. (2007). Trace determination of cannabinoids and opiates in wastewater and surface waters by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1175 (1), 38-48.
- Boleda, M. R., Galceran, M. T., Ventura, F. (2009). Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain. *Water Research*, 43 (4), 1126-1136.
- Boleda, M. R., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011a). Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental Pollution*, 159 (6), 1584-1591.
- Boleda, M. R., Huerta-Fontela, M., Ventura, F., Galceran, M. T. (2011b). Evaluation of the presence of drugs of abuse in tap waters. *Chemosphere* 84, 1601-1607.
- Bones, J., Thomas, K.V., Paull, B. (2007). Using environmental analytical data to estimate levels of community consumption of illicit drugs and abused pharmaceuticals, *J Environ Monit* 9 (7), pp. 701-707.
- Carrera, J. Vazquez-Sune, E. Castillo, O., and Sanchez-Vila, X. (2004). A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members, *Water Resour Res* 40, p. W12101.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M., Panawennage, D., Chiarelli, P., Fanelli, R., Zuccato, E. (2011). Identification of cocaine and its metabolites in urban wastewater and comparison with the human excretion profile in urine. *Water Research* 45, 5141-5150.
- Chiaia A.C., Banta-Green C., Field, J. (2008). Eliminating solid phase extraction with large-volume injection LC/MS/MS: analysis of illicit and legal drugs and human urine indicators in US wastewaters. *Environ Sci Technol*;42(23):8841-8.
- Daughton, C.G. (2001). Illicit drugs in municipal sewage in pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues. In: C.G. Daughton and T.L. Jones-Lepp, Editors, *ACS Symposium Series 791*, Washington DC, The American Chemical Society.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2007). Ultraperformance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Analysis of Stimulatory Drugs of Abuse in Wastewater and Surface Waters. *Anal. Chem.*, 79, 3821-3829.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Martín-Alonso, J., Ventura, F. (2008a). Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. *Science of The Total Environment*, 397 (1-3), 31-40.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2008b). Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol*; 42: 6809-16.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2010). Fast liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources. *Journal of Chromatography A*, 1217 :4212-4222.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45 (3), 1432-1442.
- Irvine, R. J., Kostakis, C., Felgate, P. D., Jaehne, E. J., Chen, C., White, J. M. (2011). Population drug use in Australia: A

- wastewater analysis. *Forensic Science International* , 210 (1-3), 69-73.
- Jones-Lepp, T. L., Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N. (2004). Polar Organic Chemical Integrative Sampling and Liquid Chromatography–Electrospray/Ion-Trap Mass Spectrometry for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 427-439.
- Karolak, S., Nefau, T., Bailly, E., Solgadi, A., Levi, Y. (2010). Estimation of illicit drugs consumption by wastewater analysis in Paris area (France). *Forensic Science International* , 200 (1-3), 153-160.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009). Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment - Forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. *Environmental Pollution* , 157 (6), 1773-1777.
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., López-Serna, R., Pérez, S., Brix, R., Llorca, M., López de Alda, M., Petrovic, M., Munné, A., Tirapu, LL., Barceló, D. (2011). Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). *Chemosphere* , 82 (5), 670-678.
- Mari, F., Politi, L., Biggeri, A., Accetta, G., Trignano, C., Padua, M. D., Bertol.,E. (2009). Cocaine and heroin in waste water plants: A 1-year study in the city of Florence, Italy. *Forensic Science International* , 189 (1-3), 88-92.
- Metcalfe, C., Tindale, K., Li, H., Rodayan, A., Yargeau, V. (2010). Illicit drugs in Canadian municipal wastewater and estimates of community drug use. *Environmental Pollution* , 158 (10), 3179-3185.
- Postigo, C., Lopez de Alda, M. J., Barceló, D. (2008a). Analysis of drugs of abuse and their human metabolites in water by LC-MS2: A non-intrusive tool for drug abuse estimation at the community level. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* , 27 (11), 1053-1069.
- Postigo, C., Lopez de Alda, M.J., Barceló, D. (2008b). Fully automated determination in the low nanogram per liter level of different classes of drugs of abuse in sewage water by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry. *Anal Chem* 80:3123–3134
- Postigo, C., López de Alda, M. J., Barceló, D. (2010). Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: Occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation. *Environment International* , 36 (1), 75-84.
- Postigo, C., Lopez de Alda, M.J., Barceló, D.(2011). Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis. *Environment International* , 37 (1), 49-55.
- Terzic, S., Senta, I., Ahel, M. (2010). Illicit drugs in wastewater of the city of Zagreb (Croatia) - Estimation of drug abuse in a transition country. *Environmental Pollution* , 158 (8), 2686-2693.
- van Nuijs A.L., Mougel J.F., Tarcomnicu I., Bervoets L., Blust R., Jorens P.G., Neels H., Covaci A. (2011). Sewage epidemiology -a real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium. *Environ Int.* 37(3):612-21.
- Vazquez-Suñe, E. ,Carrera, J., Tubau, I.,Sánchez-Vila, X., and Soler, A.(2010): An approach to identify urban groundwater recharge. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 7(2), pp.2543-2576.
- Zuccato, E., Chiabrando, C., Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Schiarea, S., Fanelli, R. (2005). Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environ Health Glob Access Sci Source* 2005;4:1–7.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Chiabrando, C., Grassi, P., Fanelli, R. (2008). Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water Research*, 42 (4-5), 961-968.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Tettamanti, M., Olandese, R., Bagnati, R., Melis, M., Fanelli, R. (2011). Changes in illicit drug consumption patterns in 2009 detected by wastewater analysis. *Drug and Alcohol Dependence*, 118, 464–469.