



II Ciclo de 20 MasterClass

AGUASRESIDUALES.INFO

MasterClass 18



“Contaminantes emergentes en las aguas residuales urbanas y su eliminación en la EDAR”

Patrocinada por:

xylem
Let's Solve Water

Iñigo González

Responsable del Área de Control de Vertidos
del Consorcio de Aguas Bilbao-Bizkaia
Graduado en Ingeniería Química Industrial

II Ciclo de 20
MasterClass

AGUASRESIDUALES.INFO



Contaminantes emergentes en las aguas residuales urbanas y su eliminación en EDAR

INDICE

- El Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia (CABB)
- EDAR Galindo y otras depuradoras del CABB
- ¿Qué son los contaminantes emergentes?
- ¿Qué sabemos? Datos de estudios realizados en EDARs
- ¿Hacia dónde vamos?
- ¿Qué se puede hacer?
- Conclusiones

El Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia (CABB)

- Fundado en: 1967
- Lo integran: 97 municipios provincia de Bizkaia, Diputación Foral Bizkaia y Gobierno Vasco (Comunidad Autónoma País Vasco)
 - ✓ 1,1 Millón habitantes
 - ✓ 95,5% de la población de Bizkaia
 - ✓ 50,6% de la población del País Vasco
 - ✓ Presupuesto 2023: 217,8 millones de euros



www.consorciodeaguas.eus

Abastecimiento



Saneamiento



Gestión de Clientes

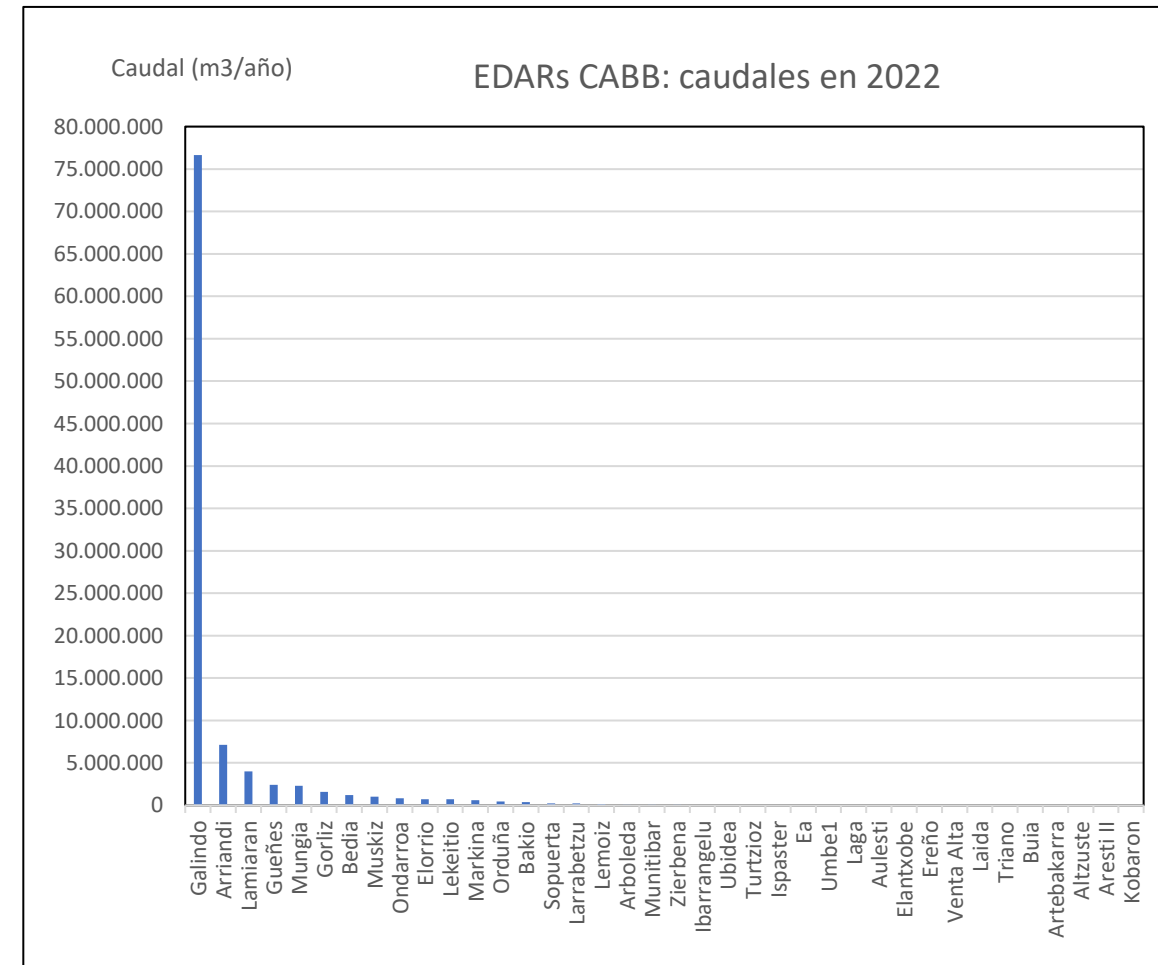


Control de Vertidos



EDAR Galindo y otras depuradoras del CABB

- N.º EDAR del CABB: 38
- Caudal tratado: 101.259.042 m³/año
- EDAR Galindo (Sestao): 76.658.612 m³/año (75,7%) – 1.300.000 h.e.
- EDAR Arriandi (Iurreta): 7.128.725 m³/año (7,0%) – 100.000 h.e.
- 6 EDAR > 1.000.000 m³/año
- 9 EDAR > 100.000 m³/año
- 21 EDAR < 100.000 m³/año



EDAR Galindo (Sestao - Bizkaia)



Línea tratamiento:

- Bombeo, desbaste grueso y fino
- Desarenado-desengrase
- Decantación primaria
- Tratamiento biológico con nitrificación-desnitrificación
- Tratamiento terciario: coagulación-floculación, decantación, filtración arena y desinfección (cloro y UV)

Línea de fangos:

- Espesamiento fango primario
- Flotación fango biológico
- Deshidratación filtros-prensa
- 3 hornos incineración

2022	TOTAL
Volumen de Agua Bruta (m ³)	76.658.612
Volumen Depurado (m ³)	72.105.507
Volumen de agua tratada con tratamiento terciario (m ³)	1.228.071
Fango incinerado (T)	72.243
Ceniza a valorización (T)	3.741
Residuo de desbaste a valorización (T)	1.237

- 28 municipios conectados
- 860.000 habitantes
- 1,3 Millones h.e.
- 126 km colectores Red Primaria
- 56 bombeos
- 121 aliviaderos
- 12 Tanques Tormentas
- Vertido industrial: 5 % caudal EDAR
- 11 hospitales vierten a Galindo: 0,5 % caudal EDAR

¿Qué son los contaminantes emergentes?

*“Un contaminante emergente es un material, un **elemento**, un compuesto, una especie química, e incluso un fenómeno físico desconocido o no reconocido **cuya presencia** en el medio ambiente, en alimentos, en cualquier producto natural o artificial, o en cualquier ser vivo, **no es necesariamente nueva pero sí lo son las posibles consecuencias perjudiciales de su existencia**. Además, **su control no está regulado** por las administraciones públicas **y la disponibilidad de técnicas y métodos para su análisis es nula o muy limitada**”*

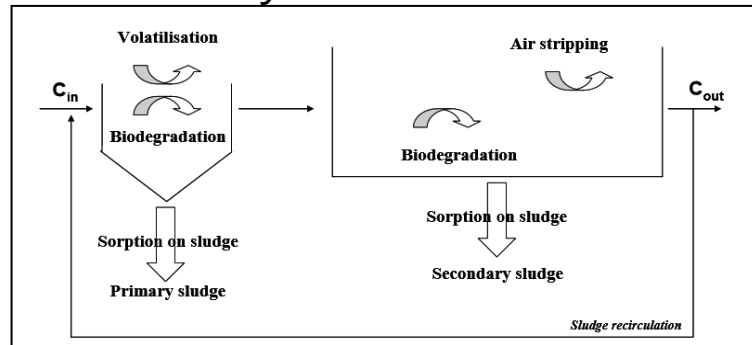
¿Qué sabemos?

Datos de estudios realizados en EDARs

1. Estudios de sustancias prioritarias y preferentes en EDAR Galindo
2. Emergentes en EDAR Galindo y vertido hospitalario
3. Incidencia del vertido hospitalario en la EDAR Galindo
4. Estudios de la UPV-EHU y FLUYTEC, S.A. sobre ultrafiltración y ozonización en EDAR Galindo
5. Estudio comparativo de rendimientos de eliminación entre el biológico convencional y un MBR en la EDAR de Galindo
6. Estudios red EPSAR sobre drogas ilícitas en la EDAR de Galindo
7. Estudios sobre influencia vertidos radiactivos hospitalarios en la EDAR de Galindo
8. Estudios del grupo de Vertidos de la Comisión V de AEAS en EDAR
9. Estudios indirectos que miden la toxicidad de los efluentes de las EDAR y buscan identificar los contaminantes que los originan

1. Estudios de sustancias prioritarias y preferentes en EDAR Galindo:

- Análisis en influentes, efluentes y fangos de EDARS del CABB desde 2006
- En 2020 se realizó TFM con estudio con datos de 2010 a 2018 de la EDAR de Galindo: "Contaminantes prioritarios y preferentes en la EDAR de Galindo: rendimientos y mecanismos de eliminación"



Mecanismos de eliminación de contaminantes:

1. Adsorción

- $\log(K_{ow}) < 2,5 \rightarrow$ Bajo Pad (Potencial Adsorción)
- $2,5 < \log(K_{ow}) < 4 \rightarrow$ PAd medio
- $\log(K_{ow}) > 4 \rightarrow$ Alto Pad

2. Volatilización

- $K_h < 1 \cdot 10^{-4}$ y $K_h / \log K_{ow} < 1 \cdot 10^{-9} \rightarrow$ Bajo PV (Potencial Volátil)
- $K_h > 1 \cdot 10^{-4}$ y $K_h / \log K_{ow} > 1 \cdot 10^{-9} \rightarrow$ Alto PV

3. Biodegradación

FAMILIA	Rendimiento (%)	MECANISMO DE ELIMINACIÓN		
		ADSORCIÓN	VOLATILIZACIÓN	BIODEGRADACIÓN
COV	64 - 100		+++	
Trihalometanos	57 - 84		+++	
BTEX's	71 - 100	++	+++	
HAP	56 - 100	+++		+
Fenoles	55 - 100	+		+++
Alquilfenoles	89 - 99			+++
Ftalatos	18 - 83	+++		+
Plaguicidas	0 - 8	+		+

<https://www.tecnoaqua.es/kiosco/revista47/visor>

Artículo Técnico

Contaminantes prioritarios y preferentes en la EDAR de Galindo: rendimientos y mecanismos de eliminación

En el presente trabajo se ha llevado a cabo una revisión de los resultados analíticos obtenidos durante varias campañas (2010-2018) en la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Galindo (Sestao, Bizkaia) de numerosos contaminantes de interés, centrándose en algunas sustancias prioritarias y preferentes. Se han estudiado los flujos y tasas de eliminación para el diclorometano, el cloroforno, el tolueno, el fluoranteno, el lindano y el diuron, estableciendo así los mecanismos de eliminación que predominan en cada caso y grupo químico. En los casos del diclorometano y del cloroforno, se eliminan por volatilización en la etapa de aireación del tratamiento biológico, mientras que el tolueno y otros hidrocarburos aromáticos también presentan una tasa de adsorción en fangos elevada. En cambio, los productos fitosanitarios como el lindano y el diuron se eliminan casi exclusivamente por la adsorción, aunque no se descarta que cierta fracción de estos contaminantes se biodegrade. Finalmente, en el caso del fluoranteno se ha observado una generación neta positiva en el tratamiento biológico de este contaminante, probablemente por biosíntesis durante el tratamiento biológico. Exceptuando el herbicida diuron, que no se elimina, los rendimientos de eliminación en la EDAR de las sustancias estudiadas tienen un valor medio del 82%.

Palabras clave
EDAR, sustancias prioritarias, sustancias preferentes, mecanismos de eliminación, flujos máxicos, rendimientos.

PRIORITY AND HIGH CONCERN POLLUTANTS IN THE GALINDO WWTP: YIELDS AND ELIMINATION MECHANISMS
In this work, a review of the analytical results obtained during several campaigns (2010-2018) at the Galindo WWTP (Sestao, Bizkaia, Spain) of numerous contaminants of interest has been carried out, focusing on some priority and preferred substances. The fluxes and elimination rates for dichloromethane, chloroform, toluene, fluoranthene, lindane and diuron have been studied, thus establishing the elimination mechanisms that predominate in each case and chemical group. In the case of dichloromethane and chloroform, they are removed by volatilization in the aeration stage of the biological treatment, while toluene and other aromatic hydrocarbons also have a high rate of adsorption in sludge. On the other hand, phytosanitary products such as lindane and diuron are eliminated almost exclusively by adsorption, although it is not ruled out that a certain fraction of these pollutants biodegrade. Finally, in the case of fluoranthene, a net positive generation has been observed in the biological treatment of this contaminant, possibly due to biosynthesis during biological treatment. Except for the herbicide diuron, which is not eliminated, the elimination yields in the WWTP of the substances studied have an average value of 82%.

Keywords
WWTP, priority substances, preferred substances, removal mechanisms, mass flows, yields.

Lleire García Oñarte-Ichevarría
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU)

Federico Mijangos Anton
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU)

Íñigo González Canal
Área de Control de Vertidos del Consorcio de Aguas de Bilbao-Bizkaia (CABB)

52 TECNQAUA

nº 47 - Enero-Febrero 2021

2. Emergentes en EDAR Galindo y vertido hospitalario:

- Estudios realizados por el Centro tecnológico [TEKNIKER](#) (subvencionados por la [Agencia Vasca del agua - URA](#)) de caracterización y detección de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y vertidos hospitalarios. Objetivos:
 1. Rendimientos de eliminación en EDAR. Efectividad de tratamiento terciario
 2. Tecnologías de Oxidación Avanzada (PAOs)
 3. Monitorización: técnicas instrumentales alternativas
- Fase I en 2010: Análisis influente y efluente biológico EDAR de Galindo
- Fase II en 2011: Análisis influente, efluente biológico y efluente terciario EDAR de Galindo y en vertido hospitalario
https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/documentacion/2011_tekniker_farmacos/es_def/adjuntos/Tekniker_Publicaci%C3%B3n%20en%20p%C3%A1gina%20URA%20del%20proyecto%202011.pdf
- Fase III en 2012: Análisis vertido hospitalario y del efluente de la EDAR de Galindo.
https://www.uragentzia.euskadi.eus/webura00-contents/es/contenidos/documentacion/2012_tekniker_terciarios/es_def/index.shtml

2. Emergentes en EDAR Galindo y vertido hospitalario:

RENDIMIENTOS ELIMINACIÓN POR FAMILIAS EN EDAR GALINDO

Familia	Principio Activo	2010	2011	
		Efluente Biológico Reducción %	Efluente Biológico Reducción %	Efluente T.Terciario Reducción %
β-bloqueante	Atenolol	55	87	100
	Bisoprolol	63	100	100
	Sotalol	0	12	100
Estimulante Drogas de abuso	Cafeína	98	100	100
	BE	100	82	92
	COD	44	100	100
Antiinflamatorio	Metadona	0	14	62
	Ibuprofeno	28	100	100
	Diclofenaco	0	1	100
Antibiótico	Paracetamol	100	100	100
	Sulfametoxazol	61	24	100
	Ciprofloxacino	n.a.	71	100
Desinfectante	Norfloxacina	n.a.	73	100
	PFBS	54	*	100
	PFOA	*	52	64
Anestésicos ICM	PFOS	72	55	68
	Propofol	n.a.	100	100
	Iomeprol	n.a.	73	74

n.a: no analizado

*: datos anormales

Conclusiones:

- Rendimiento medio tratamiento biológico > 65%
- Rendimiento biológico ≈ 100 % en varias familias
- Rendimiento medio tratamiento terciario > 92%

2. Emergentes en EDAR Galindo y vertido hospitalario:

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAOS) APLICADOS AL EFLUENTE BIOLÓGICO DE LA EDAR GALINDO

Contaminante	FOTOFENTON					FOTOCATÁLISIS	
	Concentración (µg/l)			Conc. (µg/l)		Conc. (µg/l)	
	Sin tratar	Trat. Homog.	Reducción (%)	Trat. Heterog.	Reducción (%)	Trat. Fotocat.	Reducción (%)
Diclofenaco	14	3,2	77	3,5	75	8,4	40
Ibuprofeno	35,1	< 0,1	100	< 0,1	100	4,2	88
Ketoprofeno	2,3	< 0,1	100	< 0,1	100	< 0,1	100
PFBS	52,8	1,5	97	< 0,1	100	26,4	50
PFOS	3,3	1,7	48	< 0,1	100	2,3	30
Progesterona	0,9	< 0,1	100	< 0,1	100	< 0,1	100
Diazepan	85	< 0,1	100	< 0,1	100	3,5	96
Carbamazepina	7,3	< 0,1	100	< 0,1	100	7,2	1
EDDP	7,2	< 0,1	100	< 0,1	100	< 0,1	100
Enalaprilol	2,8	< 0,1	100	< 0,1	100	< 0,1	100
Lassalocid A	0,8	0,6	25	0,2	99	0,9	0
Enrofloxacino	2,1	0,8	62	0,1	99	2,2	0
Eritromicina	0,4	< 0,1	100	< 0,1	100	< 0,1	100
Sulfametoxazol	9,1	< 0,1	100	< 0,1	100	7,9	13
TOTAL	223,1	7,8	97	3,8	98	63,0	72

PAOS eficaces aunque económicamente inviables en EDAR: requieren pH ácido y gran consumo de reactivos

2. Emergentes en EDAR Galindo y vertido hospitalario:

CONCENTRACIONES PROMEDIO POR FAMILIAS EN VERTIDO HOSPITALARIO Y EN LA EDAR GALINDO


Promedio (µg/L)

FAMILIAS	Efluente Hospital	Influyente EDAR	Efluente Biológico	Efluente Terciario
Analgésico y antiinflamatorio	19,57	17,41	0,85	< 0,10
Anestésico	0,13	0,27	< 0,10	< 0,10
Antibiótico	26,07	4,71	1,58	< 0,10
Desinfectante	29,11	1,07	5,14	0,94
Droga ilícita	8,27	5,79	1,93	1,94
Estimulante	68,05	39,44	0,11	< 0,10
ICM <i>Contraste rayos X: precursor AOX</i>	817,35	27,32	7,40	7,01
Inhibidor ECA	0,61	0,37	< 0,10	< 0,10
Reductor Colesterol	3,90	2,88	< 0,10	< 0,10
Uso psiquiátrico	0,11	< 0,10	< 0,10	0,11
β-bloqueante	5,73	3,89	0,51	< 0,10

3. Incidencia del vertido hospitalario en la EDAR Galindo:

- Vertido hospitalario **sólo** representa el 0,5% caudal EDAR Galindo
Sin embargo...
- Vertido hospitalario representa entre el 4 y el 20% de la concentración en influente EDAR Galindo para algunos fármacos, alcanzando hasta el 63% en el caso del PFBS.
 - > 9% : paracetamol (analgésico), eritromicina (antibiótico), perfluoroalquilos PFBS, PFOA y PFOS (organofluorados), iomeprol (agente contraste de rayos X)
 - > 4 % : ciprofloxacino (antibiótico), sulfametoxazol (antibiótico), desketoprofeno (antiinflamatorio)
- Fármacos de origen externo a hospitales:
 - Antiinflamatorios: diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, etc.
 - Drogas: anfetamina, cocaína, codeína, metadona
 - Antibióticos: norfloxacin, trimetropina
 - Antiepilépticos: carbamezapina, fenitoina
 - Estimulantes como la cafeína

Artículo Técnico



Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios

Caracterización, rendimientos de eliminación en EDAR y estimación de la incidencia del vertido hospitalario en la EDAR de Galindo

Los análisis llevados a cabo en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) urbana con tratamiento convencional, sobre más de 100 contaminantes emergentes (farmacos, hormonas, desinfectantes, pesticidas, estimulantes y drogas), demuestran que, si bien, una gran parte se eliminan en el tratamiento, otros permanecen en el efluente final, acabando en el medio ambiente. La aplicación de un tratamiento terciario de coagulación-floculación, decantación, filtración en arena y desinfección consigue eliminar una gran parte de los compuestos detectados. El estudio realizado en el efluente de un vertido hospitalario demuestra que este es un foco importante de aporte de fármacos a la red de saneamiento. Por tanto, unas instalaciones adecuadas de depuración en origen, junto con el uso responsable de los medicamentos por parte de la población, mitigarían su llegada a las EDAR, reduciendo su vertido al medio y evitando o reduciendo tratamientos finales, más costosos y ambientalmente menos sostenibles, que pueden terminar siendo necesarios ante futuras regulaciones legales.

Palabras clave:
Contaminantes emergentes, aguas residuales, EDAR, vertidos hospitalarios, reducción en origen, legislación.

EMERGING CONTAMINANTS IN URBAN WASTEWATER AND HOSPITAL EFFLUENTS: CHARACTERIZATION, ELIMINATION YIELDS IN WWTP AND ESTIMATION OF THE INCIDENCE OF THE HOSPITAL WASTEWATER ON THE GALINDO WWTP

The analyses carried out in an urban wastewater treatment plant (WWTP) with conventional treatment, on more than 100 emerging pollutants (pharmaceutical products, hormones, disinfectants, pesticides, stimulants and drugs), show that, although a great part are eliminated in the treatment, others remain in the final effluent, ending up in the environment. The application of a tertiary treatment: coagulation-flocculation, decantation, sand filtration and disinfection manages to eliminate a large part of the detected compounds. The study conducted in the effluent of a hospital discharge shows that this is an important source of drugs supply to the sanitation network. Therefore, proper purification treatments at source, together with the responsible use of medicines by the population, would mitigate their arrival at WWTPs, reducing their discharge to the environment and avoiding or reducing final, more expensive and environmentally less sustainable treatments, which may end up being necessary in the face of future legal regulations.

Keywords:
Emerging pollutants, wastewater, WWTP, hospital discharge, reduction in origin, legislation.

Itigo González Canal
responsable del Área de Control de Vertidos del Consorcio de Aguas de Bilbao Bizkaia

Itziar Muga Balboa
técnica del Área de Control de Vertidos del Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia

José Rodríguez Medina
gestor de Transmembrana Tecnológica de IRI Teknira

Nerea Blanco Miguel
investigadora de la Unidad de Química de Superficies y Nanotecnología de IRI Teknira

42 TECNOAQUA #120 - Enero-Febrero 2018

4. Estudios de la UPV-EHU Y FLUYTEC, S.A. sobre Ultrafiltración y ozonización en EDAR Galindo:

- Planta piloto de ultrafiltración en continuo c-UF (nº patente: ES201431341A) colocada como terciario, tras el tratamiento biológico. Años 2016 y 2017.
- El 2% de rechazo de la ultrafiltración recibía un tratamiento de ozonización para eliminar los emergentes.
- Resultados publicados:

➤ <http://dx.doi.org/10.3390/su12020725>

➤ <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/2/322>

 sustainability 

Article
Contaminants of Emerging Concern Removal in an Effluent of Wastewater Treatment Plant under Biological and Continuous Mode Ultrafiltration Treatment

Cristian Ferreiro ^{1,*}, Iker Gómez-Motos ¹, José Ignacio Lombrana ¹, Ana de Luis ², Natalia Villota ³, Oihana Ros ⁴ and Nestor Etxebarria ⁴

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Bizkaia, Spain; igomez107@ikasle.ehu.es (I.G.-M.); j.lombrana@ehu.es (J.I.L.)
² Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering in Bilbao, University of the Basque Country UPV/EHU, Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1, 48013 Bilbao, Spain; ana.deluis@ehu.es
³ Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering Vitoria-Gasteiz, University of the Basque Country UPV/EHU, Nieves Cano 12, 01006 Vitoria-Gasteiz, Araba, Spain; natalia.villota@ehu.es
⁴ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Bizkaia, Spain; oihana.ros@ehu.es (O.R.); nestor.etxebarria@ehu.es (N.E.)
* Correspondence: cristian.ferreiro@ehu.es; Tel.: +34-9460-153-88

Received: 26 December 2019; Accepted: 16 January 2020; Published: 19 January 2020 

Abstract: This work presents a case study of a wastewater treatment plant (WWTP), located in Biscay (Spain), in which the removal of high-occurrence contaminants of emerging concern (CEC) was studied. The existing biological treatment in the WWTP was complemented with a continuous ultrafiltration (c-UF) pilot plant, as a tertiary treatment. Thus, the effect on CEC removal of both treatments could be analyzed globally and after each operation. A total of 39 CEC were monitored, including pharmaceutical products, industrial additives, food additives, herbicides and personal care products. For evaluation of the efficiencies, the removal rates of the biological and of the c-UF treatments, including their variability over a day and a week in relation to the ammonium content, were examined in the influent of the WWTP. In the biological treatment, a wide range of different removal rates was obtained due to the different CEC's biodegradability and concentration. In UF, lower, but more constant removal rates, were achieved. In addition, the reduction of the general toxicity by the UF treatment in terms of the Microtox[®] toxicity assay was also evaluated. After UF, all of the samples yielded values of TU₅₀ lower than 1, confirming this result the UF effectiveness for toxicity removal.

Keywords: emerging contaminants; ultrafiltration; wastewater treatment plant; ammonium; toxicity; Microtox

1. Introduction
The presence of contaminants of emerging concern (CEC) in the effluents of wastewater treatment plants (WWTPs) is a matter of growing concern [1]. Emerging contaminants are chemical compounds that, though they are still unregulated, could be candidates for future regulation, depending on the research results on their potential health effects and occurrence. These include pesticides, pharmaceuticals, drugs of abuse, hormones, other endocrine disruptors, surfactants,

Sustainability 2020, 12, 725; doi:10.3390/su12020725 www.mdpi.com/journal/sustainability

 agronomy 

Article
Water Reuse Study from Urban WWTPs via c-Ultrafiltration and Ozonation Technologies: Basis for Resilient Cities and Agriculture

Cristian Ferreiro ^{1,*}, Natalia Villota ², Ana de Luis ³, José Ignacio Lombrana ¹, Nestor Etxebarria ⁴ and Jose Maria Lomas ⁵

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain; j.lombrana@ehu.es
² Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering Vitoria-Gasteiz, University of the Basque Country UPV/EHU, Nieves Cano 12, 01006 Vitoria-Gasteiz, Spain; natalia.villota@ehu.es (N.V.); jomaria.lomas@ehu.es (J.M.L.)
³ Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering in Bilbao, University of the Basque Country UPV/EHU, Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1, 48013 Bilbao, Spain; ana.deluis@ehu.es
⁴ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain; nestor.etxebarria@ehu.es
* Correspondence: cristian.ferreiro@ehu.es; Tel.: +34-9460-153-88

Abstract: The water–development nexus is essential for the advancement and progress of cities in the face of problems such as climate change, water security and increasing environmental stress in the agricultural sector. Aiming for a circular economy and, at the same time, improving the resilience of water supply alternatives and achieving a goal of zero waste, this work presents a technical–economic study of a novel continuous ultrafiltration (c-UF) system with self-cleaning capacity coupled to an ozonation process, for the treatment of urban WWTP effluent. The removal efficiencies achieved were analysed both through macroscopic parameters (suspended solids, turbidity) and for the most frequently occurring contaminants of emerging concern (CECs). Consequently, an effluent suitable for irrigation was obtained, with a total recovery factor of 97.92%, a concentration of suspended solids (SS) below 1 mg L⁻¹, 0.06 NTU turbidity and toxicity free, complying with the new European Regulation on Water Reuse (EU 2020/741). A comparative analysis of the proposed process with regard to conventional tertiary treatment revealed that the proposed process was 39.1% more economic, with a cost of 0.0325 € m⁻³. This alternative treatment will be of great interest because of its favourable technical–economic characteristics, being postulated as a basic process for implementation in modern water reuse plants.

Keywords: urban wastewater treatment; water reuse; sustainable agriculture; ozonation; continuous ultrafiltration; compounds of emerging concern; safety food; sustainable process; new water resources; sustainable city

1. Introduction
Urbanization is one of the most significant trends of the 21st century. By 2050, it is expected that more than 68% of the world's population will reside in large cities, which will mean a movement of more than 4000 million people migrating from rural areas to large population centres [1]. Currently, many of these cities are experiencing rapid and uncontrolled growth, largely by people with low per capita income to which the government is not able to provide infrastructures consistent with those of a developed city. Authors such as Luthy et al. [2] concluded in their study of cities in California that most people living in newly developed residential areas were living in areas with limited water availability, and more than 68% of these new settlements in large cities lacked an

Citation: Ferreiro, C.; Villota, N.; de Luis, A.; Lombrana, J.I.; Etxebarria, N.; Lomas, J.M. Water Reuse Study from Urban WWTPs via c-Ultrafiltration and Ozonation Technologies: Basis for Resilient Cities and Agriculture. *Agronomy* 2021, 11, 322. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020322>

Academic Editor: Youssef Rouphael
Received: 14 December 2020
Accepted: 09 February 2021
Published: 12 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



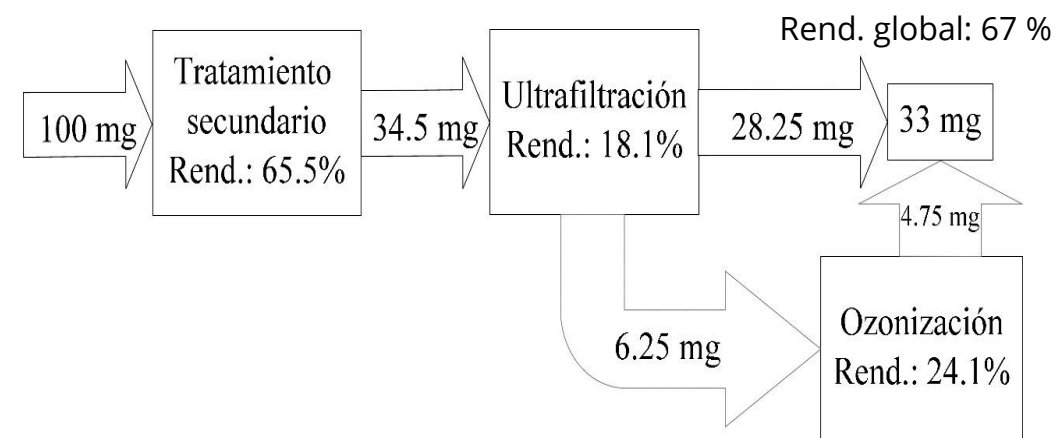
Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Agronomy 2021, 11, 322. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020322> www.mdpi.com/journal/agronomy

4. Estudios de la UPV-EHU Y FLUYTEC, S.A. sobre Ultrafiltración y ozonización en EDAR Galindo:

Microcontaminante	Familia	Rendimiento medio del tto. secundario (%)	Rendimiento medio de la ultrafiltración (%)	Rendimiento medio de la ozonización (%)	Rendimiento medio de eliminación global (%)
2-hidroxibenzotriazol	Inhibidor corrosión	65,5%	18,1%	24,1%	67,0%
Acesulfamo	Edulcorante	95,7%	19,3%	100,0%	96,5%
Amitriptilina	Antidepresivo	34,6%	62,9%	100,0%	75,7%
Bezafibrato	Reducción triglicéridos y colesterol	76,8%	34,4%	100,0%	84,8%
Cafeína	Estimulante	99,8%	16,8%	40,8%	99,8%
Carbamazepina	Antiepiléptico	13,6%	25,1%	100,0%	35,2%
Ciprofloxacino	Antibiótico	41,6%	17,1%	100,0%	51,6%
Diclofenaco	Antiinflamatorio	57,4%	26,9%	94,9%	68,3%
Diuron	Plaguicida (Sustancia prioritaria)	14,9%	23,6%	100,0%	35,0%
Eprosartan mesilato	Antihipertensivo	67,0%	18,1%	100,0%	73,0%
Fenitoína	Antiepiléptico	16,9%	26,1%	100,0%	38,6%
Irbesartan	Antihipertensivo	11,8%	15,3%	100,0%	25,3%
Ketoprofeno	Antiinflamatorio	88,1%	41,4%	100,0%	93,0%
Losartán	Antihipertensivo	75,2%	19,4%	100,0%	80,0%
Norfloxacina	Antibiótico	50,7%	25,9%	100,0%	63,5%
Paracetamol	Analgésico	99,6%	22,9%	100,0%	99,7%
PFOSA	Compuesto organofluorado	22,6%	41,9%	100,0%	55,0%
Propranolol	Beta bloqueante	23,6%	18,6%	100,0%	37,9%
Sulfametoxazol	Antibiótico	72,9%	18,1%	100,0%	77,8%
Telmisartán	Antihipertensivo	33,4%	26,5%	100,0%	51,1%
Trimetoprima	Antibiótico	76,9%	23,7%	98,2%	82,2%
Valsartán	Antihipertensivo	95,5%	19,8%	100,0%	96,4%
MEDIAS		56,1%	25,5%	93,5%	67,6%

Particularizando en el para el compuesto 2-hidroxibenzotriazol

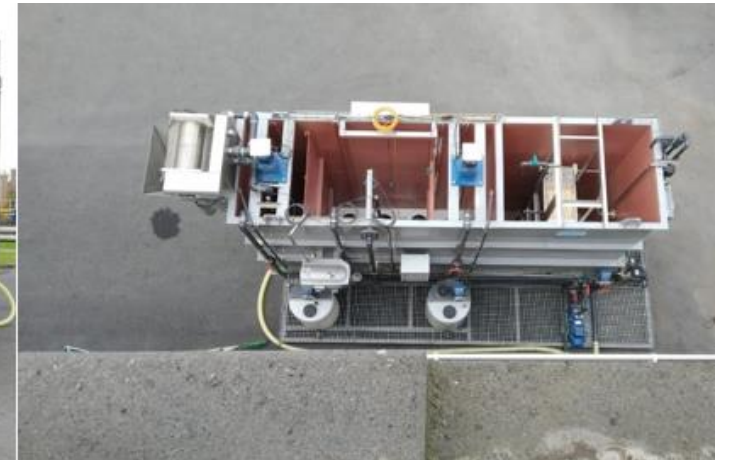
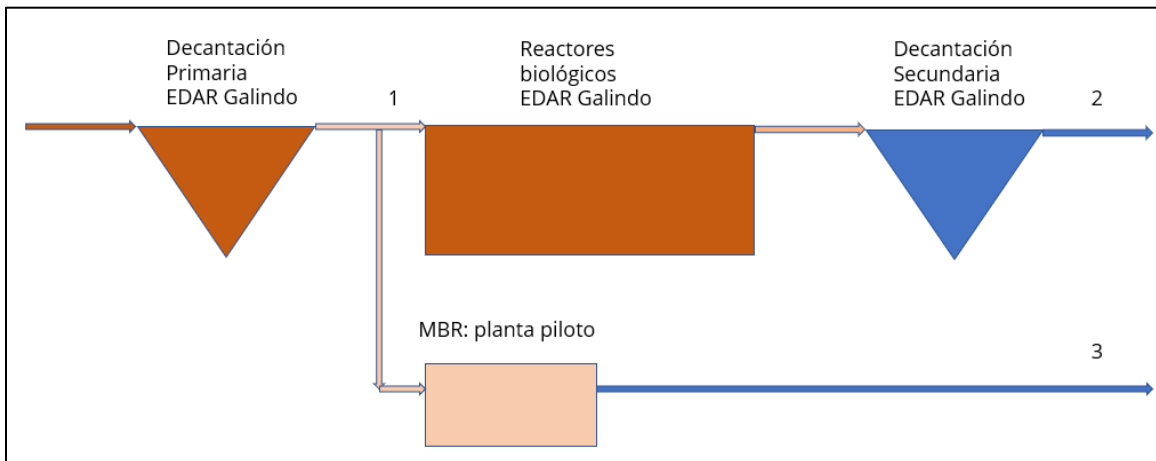


Resumen de resultados:

- Rendimiento medio tratamiento biológico: $\approx 56\%$
- Rendimiento medio ultrafiltración: $\approx 26\%$
- Rendimiento medio biológico + UF: $\approx 68\%$
- Rendimiento ozonización: $\approx 94\%$

5. Estudio comparativo de rendimientos de eliminación entre el biológico convencional y un MBR en la EDAR de Galindo:

- Instalación de planta piloto (6 m³/día) de [PROSIMED, S.L.](#) con tratamiento biológico por membranas (MBR) en 2021 para tratar el efluente primario (1) de la EDAR de Galindo
- Objetivos:
 1. Comparar rendimientos de eliminación entre el biológico actual (2) y el MBR (3):
 - Contaminantes físico-químicos y microbiológicos
 - Contaminantes emergentes: analíticas realizadas por laboratorios de química analítica de la UPV-EHU
 2. Comparar costes de explotación



5. Estudio comparativo de rendimientos de eliminación entre el biológico convencional y un MBR en la EDAR de Galindo:

- El CABB seleccionó 5 emergentes “diana” según criterio de estrategia Suiza (antibiótico, antiinflamatorio, plaguicida, inhibidor corrosión y antiepiléptico) y 3 de interés en Galindo (lindano, PFOS y PFBS)

Resultados de emergentes seleccionados: **el MBR no incrementa significativamente la eliminación**

Compuestos	Familias	Efluente tratamiento primario (ng/L)	Efluente tratamiento biológico (ng/L)	Efluente MBR (ng/L)	Rendimiento eliminación tratamiento biológico	Rendimiento eliminación MBR
Sulfametoxazol	Antibiótico	706	576	306	44%	57%
Diclofenaco	Antiinflamatorio	1.671	632	374	60%	76%
Mecoprop	Plaguicida	113	102	74	No eliminación (concentraciones muy bajas)	
1H-Benzotriazole-BP	Inhibidor corrosión	7.258	3.975	2.615	36%	57%
Carbamezapina	Antiepiléptico	45	61	75	No eliminación (concentraciones muy bajas)	
Diurón	Plaguicida (Sustancia prioritaria)	125	132	113	No eliminación (concentraciones muy bajas)	

5. Estudio comparativo de rendimientos de eliminación entre el biológico convencional y un MBR en la EDAR de Galindo:

- La UPV-EHU ha realizado otro estudio: pendiente de publicación
 - Detectados 96 compuestos
 - Objetivos: determinar eficiencia en términos de remoción de contaminantes y toxicidad potencial de los compuestos detectados
- Resultados preliminares:
 - MBR presenta mayor eliminación de solo 16 microcontaminantes adicionales, mientras que el riesgo ambiental que representan los compuestos no eliminados después de ambos tratamientos se mantuvo similar
 - MBR no incrementa significativamente la eliminación de emergentes

6. Estudios red EPSAR sobre drogas ilícitas en la EDAR de Galindo:

- [ESAR-Net](#) es una Red de 14 grupos de investigación españoles con el fin de contribuir al avance científico en el campo de la “Epidemiología de las Aguas Residuales” (WBE, Wastewater-Based Epidemiology) en España
- EDAR Galindo proporciona muestras del influente desde 2018
- En 2019: campaña de muestreo y análisis de drogas ilícitas en el influente y efluente del tratamiento biológico de la EDAR de Galindo, con el objetivo de ver el rendimiento de eliminación
- Resultados publicados:
 - <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135421009131>
 - <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720383273>
- Análisis de aguas residuales con fines epidemiológicos, información en: <https://digital.csic.es/handle/10261/222944>

Science of the Total Environment 772 (2021) 144794

Contents lists available at ScienceDirect
Science of the Total Environment
journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

The embodiment of wastewater data for the estimation of illicit drug consumption in Spain

Hubertus Bijlma^{a,*}, Yolanda Picó^b, Vicente Andreu^b, Alberto Celma^a, Andrea Estévez-Danta^c, Iria González-Mariño^{c,d}, Félix Hernández^e, Miren López de Alda^f, Ester López-García^g, Rosa María Marro^h, Manuel Miró^h, Rosa Montesⁱ, Unai Pérez de San Román-Landa^h, Elena Pitarch^h, Eva Pocerullⁱ, Cristina Postigo^j, Ailette Prieto^k, Andreu Rico^l, Rosario Rodil^l, Yolanda Valcárcel^h, Mireia Ventura^h, José Benito Quintana^{h,m}

^a Environmental and Public Health Analytical Chemistry, Research Institute for Products and Water, University Jaume I, Castellón, Spain
^b Food and Environmental Safety Research Group (SAFE-IV), Descontaminación Research Centre (CDC) and Research Centre Universidad de Valencia, Valencia, Spain
^c Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research in Chemical and Biological Analysis (IACBA), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain
^d Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research in Chemical and Biological Analysis (IACBA), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain
^e Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research in Chemical and Biological Analysis (IACBA), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain
^f Water, Environmental and Food Chemistry Unit (ENFOCHEM), Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), Spanish National Research Council (CSIC), Barcelona, Spain
^g Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain
^h IIS-Balear Group, Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Palma de Mallorca, Spain
ⁱ Asociación Al Llabori i l'Anàlisi, Marratxí, Spain
^j Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Balearic Islands, Mallorca, Spain
^k IMA Water Institute, Science and Technology Campus of the University of Almería, Almería, Spain
^l Grupo de Investigación de Drogas en Salud y Medio Ambiente (GIDSA), Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Spain
^m Energy Centre, Asociación Ilustrar y Desarrollar, Barcelona, Spain

HIGHLIGHTS

- First national wastewater campaign to estimate illicit drug consumption in Spain
- Methamphetamine and MDMA positively correlated to population size
- NPS were only detected sporadically at low concentrations in wastewater
- Agreement between WBE consumption estimates and other indicators for several drugs
- Size of the retail drug market and contribution to gross domestic product estimated

GRAPHICAL ABSTRACT

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 October 2020
Revised in revised form 18 December 2020
Accepted 20 December 2020
Available online 26 January 2021

Editor: Paul Velichko

Keywords:
Drug abuse
Class drugs
Enantiomers
Stereoisomers
Wastewater based epidemiology
Prescription

ABSTRACT

Data obtained from wastewater analysis can provide rapid and complementary insights in illicit drug consumption at community level. Within Europe, Spain is an important country of transit of both cocaine and cannabis. The quantity of seized drugs and prevalence of their use rank Spain at the top of Europe. Hence, the implementation of a wastewater monitoring program at national level would help to get better understanding of spatial differences and trends in use of illicit drugs. In this study, a national wastewater campaign was performed for the first time to get more insight on the consumption of illicit drugs within Spain. The 13 Spanish cities monitored cover approximately 5 million inhabitants (12.8% of the Spanish population). Untreated wastewater samples

Water Research 206 (2021) 117719

Contents lists available at ScienceDirect
Water Research
journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Source identification of amphetamine-like stimulants in Spanish wastewater through enantiomeric profiling

Andrea Estévez-Danta^{a,*}, Rosa Montes^{a,b}, Hubertus Bijlma^a, Rafael Cela^a, Alberto Celma^a, Iria González-Mariño^{a,c}, Manuel Miró^{a,c}, Vanessa Gutmann^a, Unai Pérez de San Román-Landa^a, Ailette Prieto^a, Mireia Ventura^a, Rosario Rodil^a, José Benito Quintana^{a,b}

^a Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research on Chemical and Biological Analysis (IACBA), Universidade de Santiago de Compostela, Consello Sacerdotal S/N, Santiago de Compostela 15782, Spain
^b Environmental and Public Health Analytical Chemistry, Research Institute for Products and Water, University Jaume I, Castellón, Spain
^c Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Faculty of Chemical Sciences, University of Salamanca, Salamanca, Spain
^d IIS-Balear Group, Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Palma de Mallorca, Spain
^e Asociación Al Llabori i l'Anàlisi, Marratxí, Spain
^f Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Balearic Islands, Mallorca, Spain
^g Research Centre for Experimental Marine Biology and Biotechnology, University of the Balearic Islands (IIEB-UBI), Pollença, Balearic Islands, Spain
^h Energy Centre, Asociación Ilustrar y Desarrollar, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Amphetamine (AMP), methamphetamine (MAMP) and 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) occur in wastewater not only as a result of illicit consumption, but also, in some cases, from prescription drug use or by direct drug disposal into the sewage system. Enantiomeric profiling of these chiral drugs could give more insight into the origin of their occurrence. In this manuscript, a new analytical methodology for the enantiomeric analysis of amphetamine-like substances in wastewater has been developed. The method consists of a solid phase extraction (SPE) followed by liquid chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), which showed low quantification limits in the 2.4–5.5 ng L⁻¹ range. The LC-MS/MS method was first applied to characterize a total of 58 solid street drug samples anonymously provided by consumers. The results of these analysis showed that AMP and MDMA trafficked into Spain are synthesized as racemate, while MAMP is exclusively produced as the (S)-enantiomer. Then, the analytical method was employed to analyse urban wastewater samples collected from the wastewater treatment plants (WWTPs) of five different cities in 2018 and 2019. Consumption estimated through normalized population loads in wastewater showed an increased pattern of AMP use in the Balearic Country. Furthermore, the enantiomeric profiling of wastewater samples was compared to hydroxamphetamine (HS) and seligline (SEL) prescription figures, two pharmaceuticals which metabolite to (S)-AMP, and to (R)-AMP and (R)-MAMP, respectively. From this analysis, and considering uncertainties derived from metabolism and adherence to treatment, it was concluded that LRI is a relevant source of AMP in those cases with low wastewater loads, i.e. up to a maximum of 60% of AMP detected in wastewater in some samples could originate from LRI prescription, while SEL does not represent a significant source of AMP nor MAMP. Finally, removal efficiencies could be evaluated for the WWTP (serving ca. 800,000 inhabitants) with higher AMP highest concentrations. The removal of AMP was satisfactory with rates higher than 99%, whereas MDMA showed an average removal of approximately 60%, accompanied by an enrichment of (R)-MDMA.

1. Introduction

Amphetamine (AMP), methamphetamine (MAMP) and 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) are synthetic derivatives of phenylethylamine that were used in the past to treat anorexia and spastic states of the gastrointestinal tract (Myerson, 1959). However,

Corresponding authors at: Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research on Chemical and Biological Analysis (IACBA), Universidade de Santiago de Compostela, Consello Sacerdotal S/N, Santiago de Compostela 15782, Spain.
E-mail addresses: rosamonte@uc.es (R. Montes), jbenito@uc.es (J.B. Quintana).

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117719>
Received 29 April 2021; Received in revised form 22 September 2021; Accepted 24 September 2021
Available online 29 September 2021
0043-1354/© 2021 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

6. Estudios red EPSAR sobre drogas ilícitas en la EDAR de Galindo:

- Resultados analíticos (ng/L) de drogas ilícitas en el influyente de la EDAR de Galindo.

FECHA	Día de la semana	Anfetamina	Metanfetamina	MDMA (éxtasis)	Benzoilecgonina	Cocaína	Carboxi-THC
11-jun-19	Martes	423	<LOQ	23	561	371	130
12-jun-19	Miércoles	604	<LOQ	20	694	250	114
13-jun-19	Jueves	1.293	<LOQ	40	3.918	653	221
14-jun-19	Viernes	1.521	<LOQ	43	3.620	950	172
15-jun-19	Sábado	1.962	<LOQ	76	5.760	666	250
16-jun-19	Domingo	3.624	<LOQ	302	6.375	2.467	191
17-jun-19	Lunes	2.699	<LOQ	169	6.293	1.219	218

- Resultados analíticos (ng/L) de drogas ilícitas en el efluente de la EDAR de Galindo.

FECHA	Día de la semana	Anfetamina	Metanfetamina	MDMA (éxtasis)	Benzoilecgonina	Cocaína	Carboxi-THC
12-jun-19	Miércoles	<LOQ	<LOQ	59	16	5	<LOQ
13-jun-19	Jueves	<LOQ	<LOQ	35	5	3	<LOQ
14-jun-19	Viernes	<LOQ	<LOQ	31	4	3	<LOQ
15-jun-19	Sábado	<LOQ	<LOQ	28	6	3	<LOQ
16-jun-19	Domingo	<LOQ	<LOQ	59	9	4	<LOQ
17-jun-19	Lunes	<LOQ	<LOQ	99	7	<LOQ	<LOQ
18-jun-19	Martes	<LOQ	<LOQ	95	5	3	<LOQ

- Rendimiento EDAR > 99 % para: anfetamina, benzoilecgonina (metabolito de la cocaína), cocaína y carboxi-THC
- Rendimiento EDAR para el MDMA (éxtasis) muy variable: aproximadamente el 60% (usando el promedio semanal)

LOQ: límite de cuantificación

7. Estudios sobre influencia vertidos radiactivos hospitalarios en la EDAR de Galindo:

- En 2019 se realizó un TFM en el [Aula del Agua "CABB/BBUP"](#) de la Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV-EHU): *"Influencia de los vertidos radiactivos hospitalarios en las estaciones depuradoras de aguas residuales"*
- Resultados publicados:
 - <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/influencia-de-los-vertidos-radiactivos-hospitalarios-en-las-estaciones-depuradoras-de-aguas-residuales>
- Determinación (espectrometría gamma) de las actividades de los 5 radionucleidos más utilizados en medicina nuclear, ^{131}I , ^{123}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{67}Ga y ^{111}In :

Influente EDAR Galindo		
Radionucleido	Rango de actividades	Limitaciones
^{131}I	0,87 - 11,19 Bq/L	75 Bq/L
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	0 - 27,19 Bq/L	$7,5 \times 10^4$ Bq/L

Fango deshidratado EDAR Galindo		
Radionucleido	Rango de actividades	Limitaciones
^{131}I	177,4 - 251,5 Bq/kg	$1,0 \times 10^5$ Bq/kg
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	75,77 - 177,2 Bq/kg	$1,0 \times 10^4$ Bq/kg
^{67}Ga	18,49 - 24,92 Bq/kg	$1,0 \times 10^5$ Bq/kg

- Niveles muy alejados de las limitaciones del Consejo Seguridad Nuclear

8. Estudios del grupo de Vertidos de la Comisión V de AEAS en EDAR:

Algunos antibióticos, fármacos y hormonas candidatos a Sustancias prioritarias con Normas de Calidad Ambiental

Actividad	Compuestos	Lista de observación 2008/105/CEE	Directiva
Antibiótica	Amoxicilina y Ciprofloxacina	2018	
	Macrólidos (Azitromicina, Claritromicina y Eritromicina)	2015 y 2018	
	Sulfametoxazol y Trimetoprim	2020	
Antimicóticos	Clotrimazol, Fluconazol y Miconazol	2020	
Fármacos	Diclofenaco	2015	
	Venlafaxina y O'desmetilvenlafaxina	2020	
Hormonas	Estrógenos (17- α -Ethinilestradiol (EE2), 17- β -Estradiol (E2) y Estrona (E1))	2015 y 2018	

8. Estudios del grupo de Vertidos de la Comisión V de AEAS en EDAR:

Resultados de concentraciones y rendimientos de emergentes presentes en aguas españolas desde 2016, (datos estudio de 2022):

Compuestos	Familias	Influyente (ng/L)		Efluente (ng/L)		Lodos (ng/g PS)		Rendimientos eliminación EDAR (%)	
		Media	Máx.	Media	Máx.	Media	Máx.	Media	Máx.
Amoxicilina	Antibiótico	1.070	3.140	3.488	13.100	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.
Azitromicina	Antibiótico	1.126	2.899	922	19.460	314	923	59	100
Ciprofloxacina	Antibiótico	14.698	149.700	519	3.640	s.d.	3.100	75	83
Claritromicina	Antibiótico	159	1.500	102	630	5	9	59	97
Eritromicina	Antibiótico	39	138	71	657	17	165	73	100
Sulfametoxazol	Antibiótico	423	5.706	171	2.256	57	137	65	69
Trimetoprima	Antibiótico	299	5.000	112	1.993	3	7	75	90
Fluconazol	Antimicótico	n.a.	n.a.	20.930	109.480	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Diclofenaco	Antiinflamatorio	596	3.749	553	4.684	146	401	38	53
Venlafaxina y O'desmetilvenlafaxina	Antidepresivo	556	1.462	442	1.280	38	50	16	20
17-β-Estradiol (E2)	Hormona	26	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.
Estrona (E1)	Hormona	24	70	26	231	n.a.	n.a.	50	100

n.d.: no detectado; n.a.: no analizado; s.d.: sin datos

Medias de rendimientos: 57% 79%

9. Estudios indirectos que miden la toxicidad de los efluentes de las EDAR y buscan identificar los contaminantes que los originan

Proyecto de investigación *AQUASOME*: "Evaluación del exposoma de contaminantes emergentes en ambientes acuáticos.

Resultados publicados:

➤ <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c01504>



- Ensayo de embrión de erizo de mar para evaluar toxicidad efluentes de EDAR
- Se aplicó el análisis dirigido por efectos para identificar los compuestos causantes de la toxicidad para el tratamiento secundario de EDAR Galindo
- 2 pesticidas (mexacarbato, 17 ng/L, y fenpropidina, 23 ng/L), 2 antidepresivos (amitriptilina, 304 ng/L y paroxetina, 26 ng/L) y 2 agentes antihelmínticos (mebendazol, 65 ng/L, y albendazol, 48 ng/L) pudieron identificarse en las dos fracciones tóxicas
- La mezcla artificial de los 6 compuestos podrían explicar el 79 % del efecto tóxico observado sobre la actividad embriogénica del erizo de mar. Albendazol y paroxetina como contribuyentes predominantes (49% y 49%, respectivamente)




ENVIRONMENTAL
Science & Technology

pubs.acs.org/est Article

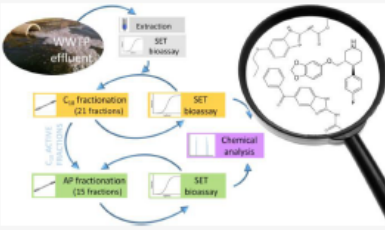
Application of the Sea Urchin Embryo Test in Toxicity Evaluation and Effect-Directed Analysis of Wastewater Treatment Plant Effluents

Leire Mijangos,* Martin Krauss, Laura de Miguel, Haizea Ziarrusta, Maitane Olivares, Olatz Zuloaga, Urtzi Izagirre, Tobias Schulze, Werner Brack, Ailette Prieto, and Nestor Etxebarria

 Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acsest.0c01504>  Read Online

ACCESS |  Metrics & More |  Article Recommendations |  Supporting Information

ABSTRACT: Sea urchin embryo assay was used to assess general toxicity at four wastewater treatment plant effluents of Biscay (Gorliz, Mungia, Gernika, and Galindo), and within the tested range, all the extracts showed embryo growth inhibition and skeleton malformation activities with EC₅₀ values, in relative enrichment factor units, between 1.1–16.8 and 1.1–8.8, respectively. To identify the causative compounds, effect-directed analysis was successfully applied for the first time using a sea urchin embryo test to the secondary treatment of the Galindo effluent. To this end, two subsequent fractionation steps were performed using C18 (21 fractions) and aminopropyl columns (15 fractions). By this fractionation, the number of features detected by LC–HRMS in the raw sample was drastically reduced from 1500 to 9, and among them, two pesticides (mexacarbate, 17 ng/L, and fenpropidin, 23 ng/L), two antidepressants (amitriptyline, 304 ng/L, and paroxetine, 26 ng/L), and two anthelmintic agents (mebendazole, 65 ng/L, and albendazole, 48 ng/L) could be identified in the two toxic fractions. The artificial mixture of the identified six compounds could explain 79% of the observed effect, with albendazole and paroxetine as the predominant contributors (49% and 49%, respectively) affecting the sea urchin embryogenesis activity.



9. Estudios indirectos que miden la toxicidad de los efluentes de las EDAR y buscan identificar los contaminantes que los originan

Proyecto de investigación del UFZ (Helmholtz-Centre for Environmental Research), Leipzig, Alemania.

Resultados publicados:

- "A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents"
 - <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107234>
 - 366 sustancias químicas detectadas en 56 efluentes de EDAR europeas de <1 ng/L a >100 µg/L
 - 293 componentes de la mezcla de interés superaron el umbral de riesgo
 - Se identificaron 32 contribuyentes de riesgo de mezcla de consenso de alta preocupación
 - Los tratamientos de **carbón activado y ozonización** redujeron los riesgos tóxicos por debajo de los umbrales
- "Endocrine disrupting chemicals entering European rivers: Occurrence and adverse mixture effects in treated wastewater"
 - <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107608>

Environment International 164 (2022) 107234

Contents lists available at ScienceDirect

Environment International

ELSEVIER

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

Full length article

A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents

Saskia Finckh^{a,b,*}, Liza-Marie Beckers^c, Wibke Busch^d, Eric Carmona^a, Valeria Dulio^e, Lena Kramer^d, Martin Krauss^a, Leo Posthuma^{f,g}, Tobias Schulze^a, Jaap Slootweg^f, Peter C. Von der Ohe^h, Werner Brack^{a,b}

^a Department of Effect-Directed Analysis, UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Leipzig, Germany
^b Institute of Ecology, Evolution and Diversity – Goethe University, Frankfurt am Main, Germany
^c Department of Aquatic Chemistry, BfG – Federal Institute of Hydrology, Koblenz, Germany
^d Department of Bioanalytical Ecotoxicology, UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Leipzig, Germany
^e Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil-en-Halatte, France
^f RIVM, National Institute for Public Health and the Environment, P.O. Box 1, 3720 BA Bilthoven, the Netherlands
^g Department of Environmental Science, Faculty of Science, Radboud University, Nijmegen, the Netherlands
^h German Environment Agency (UBA), Dessau-Roßlau, Germany

ARTICLE INFO

Handling Editor: Adrian Covaci

Keywords:
Emerging contaminants (ECs)
Wastewater treatment plant (WWTP) effluents
Wide-scope chemical target screening
Environmental risk assessment
Risk metrics (risk quotients, toxic units, hazard units)
Advanced treatment technologies

ABSTRACT

In this study, 56 effluent samples from 52 European wastewater treatment plants (WWTPs) were investigated for the occurrence of 499 emerging chemicals (ECs) and their associated potential risks to the environment. The two main objectives were (i) to extend our knowledge on chemicals occurring in treated wastewater, and (ii) to identify and prioritize compounds of concern based on three different risk assessment approaches for the identification of consensus mixture risk drivers of concern. Approaches include (i) PNEC and BQG-based regulatory risk quotients (RQs), (ii) species sensitivity distribution (SSD)-based hazard units (HUs) and (iii) toxic units (TUs) for three biological quality elements (BQEs) algae, crustacean, and fish.

For this purpose, solid-phase extracts were analysed with wide-scope chemical target screening via liquid chromatography high-resolution mass spectrometry (LC-HRMS), resulting in 366 detected compounds, with concentrations ranging from < 1 ng/L to > 100 µg/L. The detected chemicals were categorized with respect to critical information relevant for risk assessment and management prioritization including: (1) frequency of occurrence, (2) measured concentrations, (3) use groups, (4) persistence & bioaccumulation, and (5) modes of action. A comprehensive assessment using RQ, HU and TU indicated exceedance of risk thresholds for the majority of effluents with RQ being the most sensitive metric. In total, 299 out of the 366 compounds were identified as mixture risk contributors in one of the approaches, while 32 chemicals were established as consensus mixture risk contributors of high concern, including a high percentage (66%) of pesticides and biocides. For samples which have passed an advanced treatment using ozonation or activated carbon (AC), consistently much lower risks were estimated.

¿Hacia dónde vamos?



- Borrador de la revisión de la Directiva 91/271/CEE
- La CE propone normas para unas aguas más limpias, con especial atención a los nuevos contaminantes
- Tratamientos cuaternarios

¿Hacia dónde vamos?

- Artículo 8. Tratamiento cuaternario (nuevo): Obligación de aplicar un tratamiento adicional a las aguas residuales urbanas con el fin de eliminar el espectro más amplio posible de microcontaminantes.
 - Diciembre 2030: 50% de EDARs > 100.000 he deberán tener tratamiento cuaternario
 - Diciembre 2035: 100% de EDARs > 100.000 he deberán tener tratamiento cuaternario
 - Obligaciones para EDARS entre 10.000 y 100.000 h.e.
 - 80 % eliminación para, al menos, 6 sustancias (el doble de categoría 1 que de categoría 2)

(a) Category 1 (substances that can be very easily treated):

	Familia
(i) Amisulprid (CAS No 71675-85-9),	Antipsicótico
(ii) Carbamazepine (CAS No 298-46-4),	Analgésico
(iii) Citalopram (CAS No 59729-33-8),	Antidepresivo
(iv) Clarithromycin (CAS No 81103-11-9),	Antibiótico
(v) Diclofenac (CAS No 15307-86-5),	Antiinflamatorio
(vi) Hydrochlorothiazide (CAS No 58-93-5),	Diurético
(vii) Metoprolol (CAS No 37350-58-6),	β-bloqueante
(viii) Venlafaxine (CAS No 93413-69-5);	Antidepresivo

(b) Category 2 (substances that can be easily disposed of):

	Familia
(i) Benzotriazole (CAS No 95-14-7),	Inhibidor corrosión
(ii) Candesartan (CAS No 139481-59-7),	Antidepresivo
(iii) Irbesartan (CAS No 138402-11-6),	Antihipertensión
(iv) mixture of 4-Methylbenzotriazole (CAS No 29878-31-7) and 6-methyl- benzotriazole (CAS No 136-85-6).	Inhibidor corrosión

- Artículo 9. Responsabilidad productor extendida

¿Hacia dónde vamos?

“El consumo de medicamentos en España no para de crecer en la primera mitad de 2022...”
https://www.consalud.es/pacientes/consumo-medicamentos-en-espana-no-crecer-78-en-primera-mitad-2022_122731_102.html#google_vignette
(14.11.22)

El **Ministerio de Sanidad** ha publicado recientemente la actualización de las [estadísticas correspondientes al consumo de medicamentos](#) financiados por el sistema públicos, aquellas recetas que son prescritas por profesionales del Sistema Nacional de Salud y que son dispensadas en oficinas de farmacia. Según los últimos datos, correspondientes al **primer semestre del 2022**, los españoles cada vez toman más fármacos.

¿Qué se puede hacer?

Estrategia Suiza para reducir la contaminación por microcontaminantes.

<http://www.eawag.ch/en/research/water-for-ecosystem/pollutants/ecoimpact/>

- Problemas de calidad en agua por microcontaminantes: diclofenaco, estrógenos y antibióticos
- Objetivo: 80 % reducción de microcontaminantes. Fármacos indicadores: diclofenaco, carbamacepina, sulfometoxazol
- Medidas a tomar:
 - Control en origen: opción a largo plazo y complicada de realizar por el elevado número de sustancias a controlar
 - Tratamiento en EDAR (End of pipe): tratamientos de **ozonización y carbón activo** en 100 de las 700 EDARs. (Inversión 1.000 M€ 2015-2035)
 - EDAR > 80.000 he
 - EDAR > 24.000 he con vertido a lagos
 - EDAR > 8.000 he con un bajo coeficiente de dilución en el medio receptor
 - Incremento previstos:
 - Costes explotación EDAR > 80.000 he: 10 – 20%
 - Costes explotación EDAR 80.000 a 8.000 he: 20 - 50%
 - Coste anual del tratamiento en Suiza: 6%
 - Consumo energía eléctrica EDAR: 5 – 30 %
 - Consumo Nacional energía eléctrica: 0,1 %
 - Consumo de energía para ozonización (5 g/m³) con filtración con arena: 0,10 kWh/m³. (EDAR Galindo supondría 16% incremento consumo eléctrico)

¿Qué se puede hacer?

Estrategia de Dinamarca: tratamiento in situ en hospitales

http://2013.cleanmedeurope.org/images/pdf/Case_Anne%20Marie%20Jacobsen_Hospital%20Wastewater%20in%20the%20capital%20region%20of%20Denmark.pdf

Debate: Centralization vs decentralization + (Third alternative)

Amount of micropollutants generated at the hospitals: **5-20%**



Essen-Kettwig WWTP - DE

CENTRALIZED

Implementation of appropriate tertiary treatment

High cost

Possibility to remove **100%**
of the micropollutants discharged to water bodies



Herlev Hospital WWTP - DK

DECENTRALIZED

Implementation of appropriate technology

Lower cost + enables water reuse

Removal of micropollutants at the source:
high concentrations at discharge points

Max. removal of **20%**
of all micropollutants discharged to water bodies

Conclusiones

1. Legislación va a terminar estableciendo NCAs para contaminantes emergentes
2. Reducción en origen: largo plazo y complicada
 - Prescripción médica de dosis necesarias
 - Cambios de hábitos ciudadanos
 - Tratamiento in situ en hospitales
3. Rendimientos medios de eliminación de emergentes en EDAR por tratamientos:
 - Tratamiento secundario convencional sin desinfección $\approx 55 - 60 \%$ ($< 80\%$ propuesta Directiva)
 - Tratamiento terciario convencional con desinfección (cloro + UV) $\approx 92 \%$
 - Tratamiento secundario convencional + ultrafiltración sin desinfección $\approx 68 \%$
 - Tratamiento secundario en MBR: $\approx 70 \%$
 - Ozonización $\approx 94 \%$
4. Tratamientos en EDAR: inversión + incremento costes
 - Tratamiento secundario + Ozono/Carbón activo (Estrategia Suiza): 95%

Reflexión final sobre las EDAR y los contaminantes emergentes

- Las EDAR no aportan contaminación al medio, ya que **no** es un proceso donde se producen los contaminantes. Aunque puede producir un efecto de concentración, ya que recoge todas las aguas residuales de las poblaciones situadas aguas arriba y las vierte, una vez tratadas con mayor o menor rendimiento, en un único punto, eso sí: cumpliendo la legislación vigente.
- Los que contaminamos el medio ambiente somos las personas con nuestras actividades y el agua residual que generamos. Las EDAR minimizan el impacto sobre el medio, ya que, depuran los contaminantes convencionales (DQO, DBO, SST, N, P, etc.) y también en mayor o menor medida los de preocupación emergente (fármacos, drogas, etc.), metales, pesticidas, fungicidas, etc.
- Donde no hay EDAR, las aguas residuales contaminan mucho más.
- No dejen de leer la reflexión de D. Rafael Marín (EMACSA) que refleja el sentir del operador de una EDAR: <https://www.aguasresiduales.info/expertos/tribuna-opinion/a-vueltas-con-las-malditas-depuradoras-Pk6uO>

Referencias Bibliográficas:

- 1) García, L., Mijangos, F., González, I. (2021). "Contaminantes prioritarios y preferentes en la EDAR de Galindo: rendimientos y mecanismos de eliminación". *TECNOAQUA* 47, 52-59
- 2) González, I., Muga, I., Rodríguez, J., Blanco, M. (2018). "Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios". *TECNOAQUA* 29, 42-54
- 3) Gómez-Motos, I., Lombraña, J.I., De Luis, A., Villota, N., Ros, O., Etxebarria, N. (2020). "Contaminants of Emerging Concern Removal in an Effluent of Wastewater Treatment Plant under Biological and Continuous Mode Ultrafiltration Treatment". *Sustainability* 12, 725
- 4) Ferreira, C., Villota, N., De Luis, A., Lombraña, J.I., Etxebarria, N., Lomas, J.M. (2021). "Water Reuse Study from Urban WWTPs via c-Ultrafiltration and Ozonation Technologies: Basis for Resilient Cities and Agriculture". *Agronomy* 11, 322
- 5) Bijlsma, L., Picó, Y., Andreu, V., Celma, A., Estévez-Danta, A., González-Mariño, I., Hernández, F., López de Alda, M., López-García, E., Marcé, R., Miró, M., Montes, R., Pérez de San Román-Landa, U., Pitarch, E., Pocurull, E., Postigo, C., Prieto, A., Rico, A., Rodil, R., Valcárcel, Y., Ventura, M., Quintana, J.B. (2021). "The embodiment of wastewater data for the estimation of illicit drug consumption in Spain". *Science of the Total Environment* 772, 144794
- 6) Estévez-Danta, A., Montes, R., Bijlsma, L., Cela, R.I., Celma, A., González-Mariño, I., Miró, M., Gutmann, V., Pérez de San Román-Landa, U., Prieto, A., Ventura, M., Rodil, R., Quintana, J.B. (2021). "Source identification of amphetamine-like stimulants in Spanish wastewater through enantiomeric profiling". *Water Research* 206, 117719
- 7) Marín, G.R, Ripollés, P.F., Santateresa, F.E., Lahora, C.A., González, C.I., Mantecón, P.R., Rodríguez, A.R., (2009). "Contaminación convencional, sustancias prioritarias y contaminantes emergentes en saneamientos públicos españoles". *Tecnología del Agua*, 313, 40-54.
- 8) Marín, R., Lahora, A., Doval, M., Martínez-Alcalá, I., González, I., Ripollés, F., Santateresa, E., Escribano, F. (2022). "Actualización de la presencia de compuestos de preocupación emergente a los saneamientos españoles". *TECNOAQUA* 57, 44-56
- 9) Mijangos, L., Krauss, M., De Miguel, L., Ziarrusta, H., Olivares, M., Zuloaga, O., Izagirre, U., Schulze, T., Brack, W., Prieto, A., Etxebarria, N. (2020) "Application of the Sea Urchin Embryo Test in Toxicity Evaluation and Effect-Directed Analysis of Wastewater Treatment Plant Effluents". *Environ. Science & Technology* 54, 8890–8899
- 10) Saskia Finckh, Liza-Marie Beckers, Wibke Busch, Eric Carmona, Valeria Dulio, Lena Kramer, Martin Krauss, Leo Posthuma, Tobias Schulze, Jaap Slootweg, Peter C. Von der Ohe, Werner Brack. (2022). "A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents". *Environment International* 164, 107234

**Gracias por
vuestra atención.**



II Ciclo de 20 MasterClass

AGUASRESIDUALES.INFO