



Consell Superior d'Investigacions
Científiques.
Departament de Química Ambiental

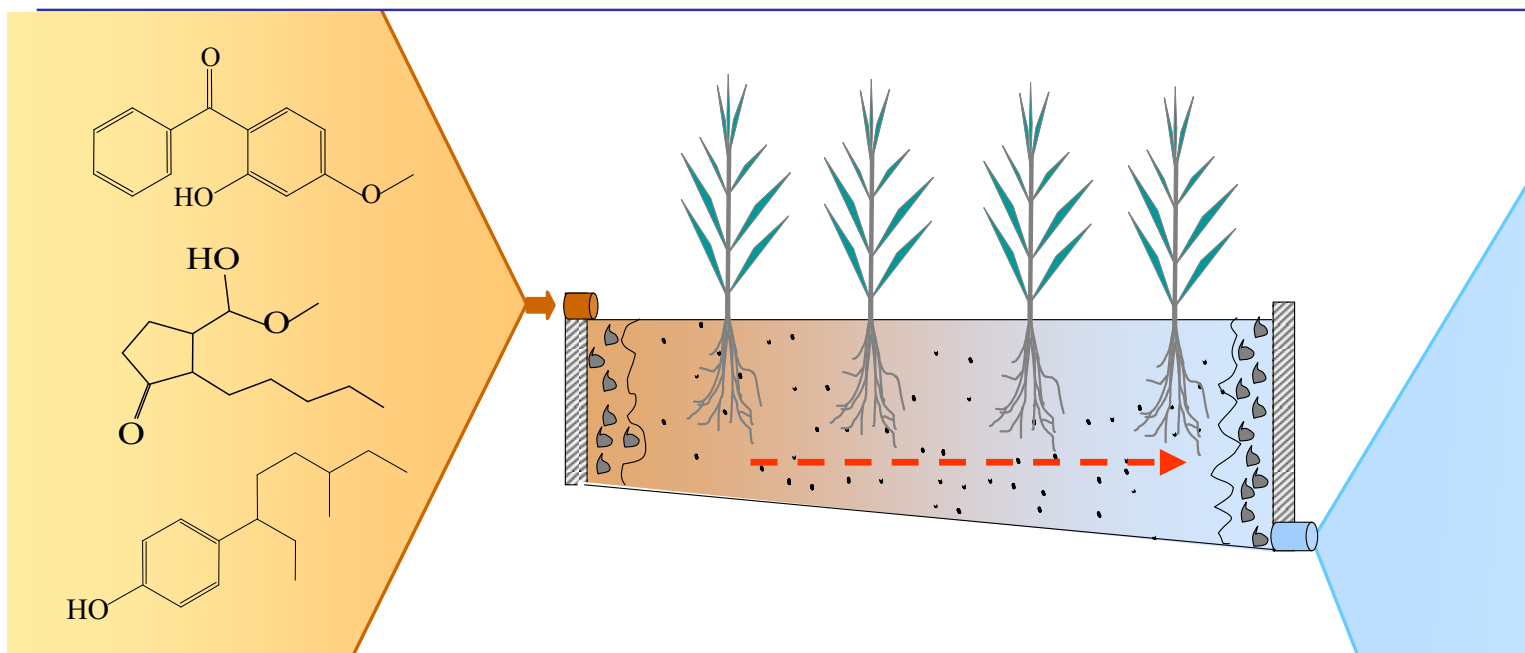


Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Analítica

COMPORTAMENT DE CONTAMINANTS ORGÀNICS EN AIGUAMOLLS CONSTRUÏTS

I

FORMACIÓ DE SUBPRODUCTES DE DESINFECCIÓ DURANT EL PROCÉS DE REGENERACIÓ D'AIGÜES RESIDUALS



Víctor Matamoros i Mercadal

Octubre del 2007

CAPÍTOL 1: Introducció

.....
Water is not a commercial product like any other, but, rather, a heritage which must be protected ...”

(EU Water Framework Directive)

.....

1. INTRODUCCIÓ

L'aigua constitueix les 7/10 parts de la superfície del planeta Terra. Tot i això, l'aigua requerida per a la vida de la major part dels organismes terrestres, dintre dels quals el humans ens incloem, és un recurs escàs, incrementant-se la seva demanda amb el creixement mundial de la població. De fet, una tercera part de la població mundial viu en zones sotmeses a períodes d'extrema o moderada sequera i una altra quarta part no té accés a aigua potable en condicions sanitàries garantides (Levine i Asano, 2004). A més, hom preveu que l'increment de la desertització associat al canvi climàtic així com la desaparició progressiva de les glaceres continentals empitjoraran encara més la situació actual (Oki i Kanae, 2006).

A fi i efecte d'assolir una aigua de qualitat, cal gestionar adequadament el seu cicle integral, essent el tractament de les aigües residuals abans del seu abocament al medi o la seva reutilització per diferents usos, eines claus per tal de garantir-ne la seva sostenibilitat i disponibilitat en un futur proper. A tall d'exemple, més del 10% de la població mundial consumeix actualment aliments que han estat possibles gràcies a l'ús d'aigües residuals sotmeses a diversos tipus de tractaments (WHO, 2006).

L'increment de les activitats urbanes i industrials, com a conseqüència de l'augment de la població i del desenvolupament tecnològic, ha provocat en les últimes dècades la introducció creixent de contaminants orgànics al medi a través de fonts de contaminació difosa (agricultura) o bé puntuals, com per exemple els abocadors, efluents industrials i les estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) (Daughthon et al., 2001; Ternes et al., 2004; Schwarzenbach et al., 2006). Tot i que el temps de semivida de la major part d'aquests compostos en el medi, principalment fàrmacs i productes d'higiene personal (*pharmaceutical and personal care products*, PPCPs) és baix, aquestes substàncies són considerades com a pseudo-persistents donat el seu continu abocament al medi. Per altra banda, els efectes que s'en deriven sobre els ecosistemes tot just ara es comencen a conèixer (vegi's secció 1.1.1.3). Així doncs, pel principi de precaució, s'haurien de limitar les seves emissions al medi, sobretot quan les aigües que els transporten estan destinades a una reutilització planificada o són abocades a un riu on pot produir-se una reutilització indirecte (vegi's capítol 3). Si és aquest el cas, existeix la possibilitat que aquests compostos entrin a les estacions de tractament d'aigües potables (ETAPs) situades aigües avall. En aquest sentit, els PPCPs s'han detectat en aigües de beguda proposant-se tota una sèrie de tècniques per tal reduir-ne la seva concentració (Heberer, 2002). Tot i que l'ozonització sembla ésser una tècnica efectiva

(Ternes et al., 2003), aquesta produeix tota una sèrie de productes d'oxidació que poden arribar a ser fins i tot més tòxics que els PPCPs dels quals provenen.

Així doncs, tot i que la major part de les aigües residuals dels països desenvolupats estan sotmeses a depuració mitjançant EDARs de fangs activats, quan l'efluent s'aboca a sistemes hídrics sensibles a la contaminació, s'apliquen tractaments terciaris per tal de disminuir les emissions de nutrients (nitrogen i fòsfor), fet que indirectament afavoreix l'eliminació parcial dels PPCPs. Aquestes EDARs constitueixen sistemes intensius que consumeixen molta energia i additius químics generant grans volums de fangs que cal gestionar tot incrementant els costos d'explotació. Per altra banda, existeixen unes altres tecnologies, denominades toves, que s'apliquen per al sanejament de nuclis de poblacions aïllades, generalment inferiors a 2000 habitants, on els requeriments de depuració no són tant exigents.

Per una altra banda, i abastant també un tema conflictiu, quan l'aigua residual depurada té usos de reutilització s'empra generalment el clor com agent desinfectant, amb la consegüent generació de subproductes de desinfecció perjudicials per a la salut humana com són els trihalometans (THMs).

En aquest context, la present Tesi té com a finalitat estudiar l'eficiència dels sistemes tous de depuració d'aigües residuals urbanes a l'hora de reduir la descàrrega de PPCPs i d'altres contaminants orgànics al medi, emprant-los tant per a nuclis de poblacions aïllades, com per a tractaments terciaris després d'una EDAR convencional (**capítol 2**). Tanmateix es pretén avaluar els factors que incideixen sobre la formació de subproductes de desinfecció durant el procés de regeneració a escala real (**capítol 3**). Finalment, la present tesi recull un parell de treballs inclosos en l'apartat d'annexos, ambdós fan referència a l'estat del coneixement sobre l'eliminació de contaminants orgànics emprant aigües construïdes. El primer d'ells a escala global (**annex I**) i el segon a nivell del nostre país (**annex II**).

1.1. Contaminants orgànics

Els contaminants orgànics fan referència a tota una sèrie de compostos que apareixen en el medi degut a causes antropogèniques. En aquest sentit, aquesta Tesi es basa en l'estudi de tres grups d'ells; els anomenats PPCPs, els trihalometans i algunes de les substàncies considerades com a prioritàries per la Directiva Marc de l'Aigua (EU, 2001).

1.1.1. Fàrmacs i productes d'higiene personal

En les últimes dècades s'han començat a estudiar els efectes que els PPCPs poden tenir sobre el medi ambient. Aquesta aproximació ha estat possible gràcies a dues premisses. La primera d'elles és l'elevat consum que d'aquests compostos s'ha anat produint al llarg dels últims anys, i la segona, fa referència al desenvolupament de tècniques analítiques que han fet factible l'anàlisi d'aquests compostos a nivells traça en el medi aquàtic.

Tot i que la major part dels PPCPs són polars, amb una toxicitat baixa, un temps de semivida en el medi també baix i es detecten a nivells traça en el medi aquàtic, aquests compostos són considerats com pseudo-persistentes (Daughton, 2004; Barceló i Petrovic, 2007). Això es degut al fet que el seu abocament al medi és molt important, realitzat de manera continuada, principalment a través d'aigües residuals, tractades o no. A més, cal tenir en compte que aquests compostos han estat sintetitzats per tal de dur a terme un determinat efecte en els organismes, molts cops fent-los hàbils de travessar membranes lipídiques.

1.1.1.1. Descripció dels PPCPs estudiats

A la Taula 1.1 es presenten les propietats fisicoquímiques dels PPCPs estudiats en aquesta Tesi. Encara que els fàrmacs considerats corresponen a quatre grups (analgèsics/antiinflamatoris, estimulants, antilipídics i antiepilèptics), els analgèsics i antiinflamatoris són els més abundants degut a la seva elevada prescripció mèdica (Jones et al., 2002). Pel que fa als compostos d'higiene personal, tot i que hi ha més d'un miler de compostos diferents en el mercat (Ternes et al., 2004), la present Tesi s'ha centrat en un nombre reduït de fragàncies i filtres solars, escollits en base a la seva elevada freqüència de detecció.

Tal i com queda palès a la Figura 1.1, els PPCPs corresponen a una gran varietat d'estructures químiques, tot destacant la presència d'anells aromàtics així com grups funcionals hidroxil, carboxil, cetona i amina en algun d'aquests compostos.

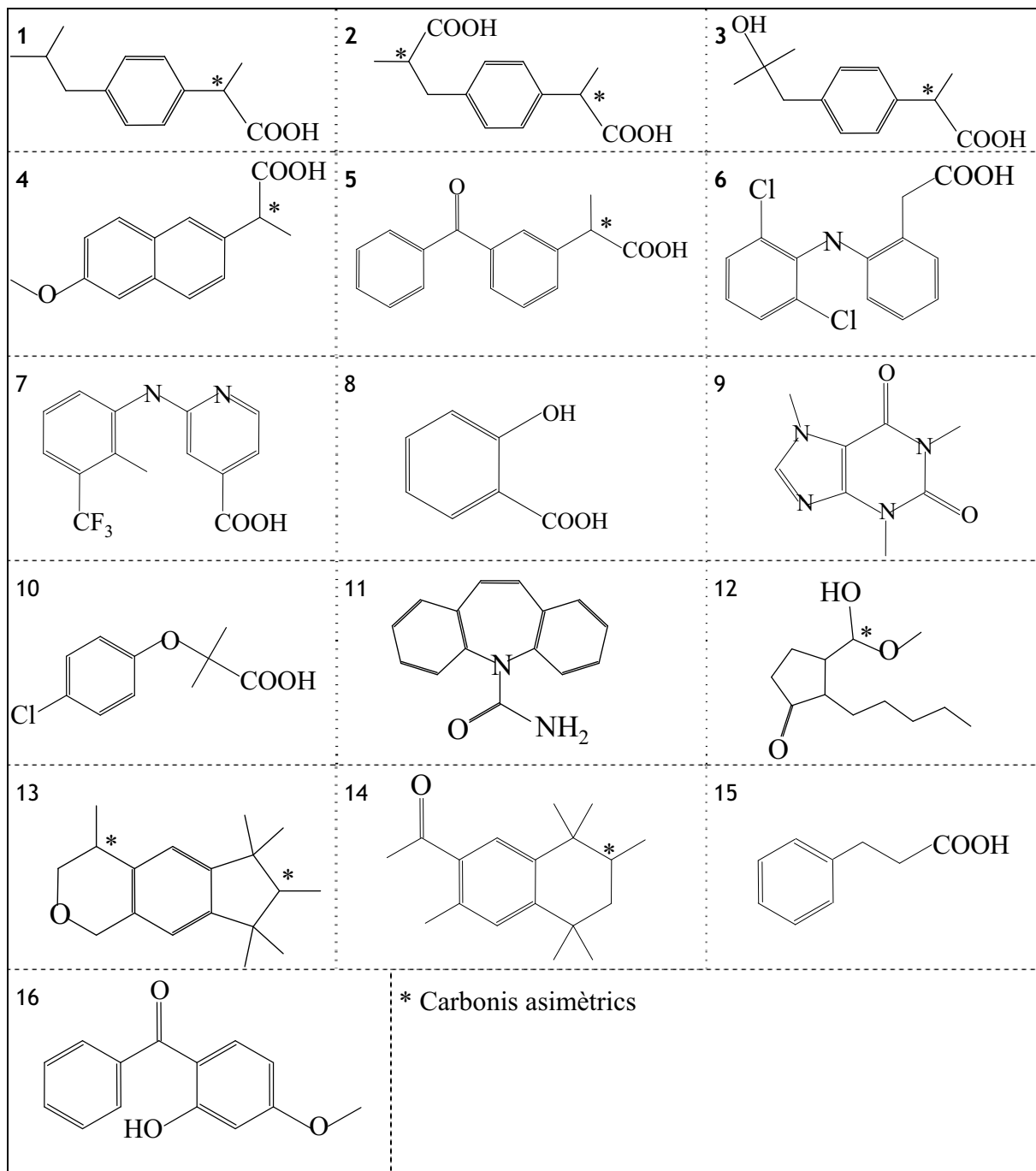


Figure 1.1. Estructures dels PPCPs estudiats. Seguint la numeració de la Taula 1.1 corresponen a: 1. Ibuprofèn, 2. CA-ibuprofèn, 3. OH-ibuprofèn, 4. Naproxèn, 5. Ketoprofèn, 6. Diclofenac, 7. Flunixin, 8. Àcid salicílic, 9. Cafeïna, 10. Àcid clofíbric, 11. Carbamazepina, 12. Metil dihidrojasmonat, 13. Galaxolida, 14. Tonalida, 15. Àcid hidrocinàmic, 16. Oxibenzona.

Taula 1.1. Propietats fisicoquímiques dels PPCPs objecte d'estudi.

	Nom comercial	Número CAS	pKa	log Kow ^a	log Dow ^b	Funció
1	Ibuprofèn	15687-27-1	4.31	3.97	0.28	Analgèsic /antiinflamatori
2	CA-ibuprofèn	-	n.d.	n.d.	n.d.	Metabòlit de l'ibuprofèn
3	OH-ibuprofèn	51146-55-5	n.d.	n.d.	n.d.	Metabòlit de l'ibuprofèn
4	Naproxèn	22204-53-1	4.2	3.18	-0.62	Analgèsic /antiinflamatori
5	Ketoprofèn	22071-15-4	4.45	3.17	-0.38	Analgèsic /antiinflamatori
6	Diclofenac	15307-86-5	4.2	4.51	0.70	Analgèsic /antiinflamatori
7	Flunixin	42461-84-7	n.d.	4.83	n.d.	Analgèsic /antiinflamatori
8	Àcid salicílic	69-72-7	3.5	2.26	-2.24	Metabòlit de l'àcid acetil salicílic
9	Cafeïna	58-08-2	10.4	0.16	0.16	Estimulant
10	Àcid clofíbric	882-09-7	2.84	2.84	-2.32	Antilipídic
11	Carbamazepina	298-46-4	-	2.45	-	Antiepilèptic
12	Metil dihidrojasmonat	24851-98-7	-	3.0	-	Fragància
13	Galaxolida	1506-02-1	-	5.7	-	Fragància
14	Tonalida	1222-05-5	-	5.9	-	Fragància
15	Àcid hidrocinnamic	201-52-0	4.66	1.84	-1.50	Filtre solar
16	Oxibenzona	131-57-7	-	3.79	-	Filtre solar

^a EPI suite software (2007); ^b calculat a pH 8 (equació 1); n.d. no disponible.

Així doncs, mentre algunes fragàncies com ara la galaxolida i tonalida es caracteritzen per posseir una hidrofobicitat elevada ($\log Kow > 4$), la resta de compostos d'higiene personal i els fàrmacs es caracteritzen per ser hidrofílics ($\log Kow < 4$). Malgrat això, tal i com s'assenyala a la Taula 1.1 una gran part dels fàrmacs estudiats tenen un $\log Kow$ comprès entre 3 i 4, fet que els hi conferiria certa hidrofobicitat. No obstant, la presència de grups carboxílics ionitzables provoca que tinguin un comportament altament hidrofílicitat (Figura 1.1). D'aquesta manera apareix el model de partició que té en compte l'estat de protonació

dels compostos atenent al seu pKa i al pH de la solució en la que es trobin (*equació 1*) (Stuer-Lauridsen et al., 2000; Jones et al., 2001)

$$Dow = \frac{Kow}{1 + 10^{pH - pKa}} \quad (\text{equació 1})$$

Així doncs, es pot simular la interacció que un compost ionitzable pot tenir amb la matèria orgànica present en el medi aquàtic a un determinat pH. La sorció del compost al sediment depèn de la fracció de carboni orgànic (*foc*) que contingui i de la hidrofobicitat del compost en qüestió mesurada a partir de la *Kow*. L'equació 2 defineix aquest model tot aplicant la fracció de carboni orgànic present en la mostra i un factor corrector.

$$\log Kd_1 = foc \times 0.41 \times \log Kow \quad (\text{equació 2})$$

Donat que les constants descrites anteriorment són aproximacions teòriques, per tal d'estudiar la compartimentació ambiental, cal afegir-hi les constants de distribució aparents (*Kd'*) mesurades experimentalment (*equació 3*), tot fent referència a la partició aigua-sediment o aigua-sòlids suspesos existents en el medi aquàtic objecte d'estudi (Ternes et al., 2004).

$$K'd = \frac{C_{i, sed.}}{C_{i, aigua}} \quad (\text{equació 3})$$

a on $C_{i, sed}$ fa referència a la concentració del compost *i* al sediment ($\mu\text{g kg}^{-1}$), mentre $C_{i, aigua}$ correspon a la concentració del compost *i* a l'aigua ($\mu\text{g L}^{-1}$). Finalment, si es divideix aquesta constant per la fracció de carboni orgànic present en el sediment s'obté la *Koc* (*equació 4*). Aquesta constant dóna una relació entre la quantitat de compost adsorbit per unitat de massa de carboni orgànic present al sòl o al sediment i la concentració del compost existent en la fase aquosa en condicions d'equilibri (Jones, 2002).

$$K'oc = \frac{K'd}{foc} \quad (\text{equació 4})$$

1.1.1.2. Origen i destí final en el medi

La presència d'aquests compostos en el medi prové del seu ús elevat, degut a que són substàncies d'ús bàsic, ja sigui per mesures de salut o d'ús personal. Així doncs, el consum d'analgèsics, com ara l'ibuprofèn està al voltant del centenar de tones per any tant en Alemanya com Anglaterra (Ternes, 1998; Jones et al., 2002). Per altra banda, l'ús de productes d'higiene personal és molt més elevat, de l'ordre de 550.000 tones cúbiques anuals només a Alemanya (Ternes et al., 2004).

Com queda palès a la Figura 1.2, tant la indústria farmacèutica, l'agricultura, les aplicacions veterinàries, l'aqüicultura i la ruta biomèdica són les principals vies d'entrada de fàrmacs al medi. Entre totes aquestes vies, l'ús individual és el motiu principal dels abocaments de fàrmacs al medi via les aigües residuals. Per altra banda, pel que fa als compostos d'higiene personal l'ús domèstic i industrial en són els principals orígens.

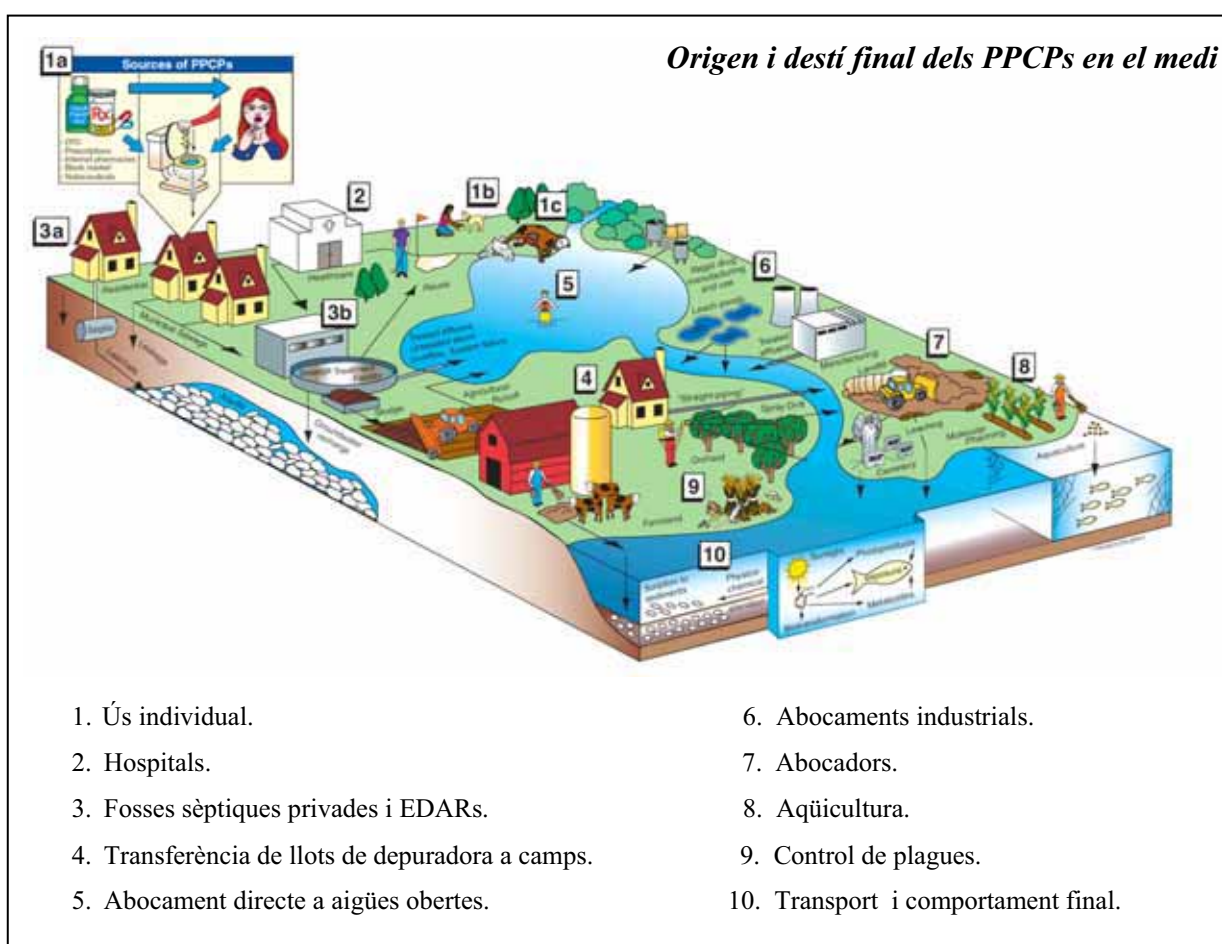


Figura 1.2. Fonts de fàrmacs i productes d'higiene personal en el medi (modificat a partir de USEPA, 2007).

Un cop els fàrmacs són ingerits i desenvolupen la seva funció a l'organisme, aquests són eliminats, ja sigui directament sense cap modificació, o a través de l'òrgan de detoxificació per excel·lència, el fetge. En ell es produeix la biotransformació d'una part dels fàrmacs, bé sigui per oxidació, reducció, hidròlisi o conjugació (àcid glucurònic, sulfats d'èter, acetilacions, conjugació amb glicocols o metilacions). Les vies d'eliminació poden ser bé pulmonars (en el cas dels fàrmacs més volàtils), renals, o a través del tub digestiu (Litter, 1980).

En el cas dels productes d'higiene personal, tot i que normalment la seva acció és exògena a l'organisme (fragàncies), amb elevada freqüència s'han trobat aquests compostos en mostres de sang degut a la seva absorció a través de la pell, aquest és el cas dels perfums (Hutter et al., 2005) o bé degut a la seva ingesta, fent referència als antisèptics com ara el triclosan emprat en pastes dentífriques i sopes envasades (Allmyr et al., 2006).

Finalment, resultat de les diferents vies d'entrada, aquests compostos acaben al clavegueram i d'aquí a les EDARs i al medi on romandran més o menys temps en funció de la seva recalcitrància (Ternes et al., 2004). Les concentracions varien entre desenes de parts per bilió ($\mu\text{g L}^{-1}$) en l'aigua residual fresca (Ternes, 1998; Carballa et al., 2004) fins a centenars o desenes de parts per trilió (ng L^{-1}) en rius i rieres (Ternes, 1998; Heberer, 2002; Moldovan, 2006; Cuderman i Heath, 2007) (Taula 1.2). Cal destacar la detecció d'aquests compostos en aigües de beguda (Heberer, 2002), així com la seva presència en estuaris i oceans (Gatermann et al., 1995; Buser i Müller, 1998; Thomas i Hilton, 2004).

Donat que les EDARs, normalment amb un tractament primari seguit d'un reactor de fangs activats, no han estat dissenyades per eliminar aquests compostos, l'eficiència d'eliminació d'aquestes substàncies pot arribar a ésser negligible. Per tal de pal·liar aquesta mancança, s'han emprat tecnologies avançades de tractament com ara l'ozonització (Ternes et al., 2003), l'ultrafiltració i la nanofiltració (Yoon et al., 2007) o l'ús de bioreactors de membranes (MBRs) (Kimura et al., 2005). Tot i que els percentatges d'eliminació queden incrementats, el cost del tractament també s'incrementa de forma considerable. En aquest sentit, les tecnologies de baix cost, com ara els sistemes tous de tractament, poden ser de gran utilitat a fi i efecte de millorar la qualitat dels efluent de les EDARs i d'aquesta manera poder obtenir aigua susceptible de ser reutilitzada amb les garanties sanitàries necessàries.

Taula 1.2. Concentracions mitjanes i percentatges d'eliminació de PPCPs en EDARs de fangs activats així com la seva presència en aigües continentals (rius, rieres o llacs).

Nom comercial	Afluent EDAR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Efluent EDAR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eliminació (%)	País (referència)	Aigües continentals ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ibuprofèn	(2.6-5.7) 3.7	(0.9-2.1) 1.3	60-70	Espanya ⁽¹⁾	(n.d.-2.7) 0.8 ⁽⁸⁾
	(1.5-2.7) 2.2	0.02	99	Espanya ⁽²⁾	-
Naproxèn	(1.8-4.6) 3.28	(0.8-2.6) 1.8	40-55	Espanya ⁽¹⁾	(n.d.-2.0) 0.7 ⁽⁸⁾
	0.44	0.08	82	Alemanya ⁽³⁾	-
Ketoprofèn	(0.74-1.22) 0.98	(0.33-0.57) 0.45	54	Japó ⁽⁴⁾	(n.d.-0.3) 0.1 ⁽⁸⁾
Diclofenac	(7.1) 3.0	(4.7) 2.5	17	Alemanya ⁽³⁾	(n.d.-0.6) 0.2 ⁽⁸⁾
Àcid salicílic	(50-64) 57	(0.03-0.07) 0.05	99	Alemanya ⁽⁴⁾	(0.02-8.80) 1.25 ⁽⁸⁾
	0.34	0.04	88	Alemanya ⁽³⁾	-
Cafeïna	(640) 230	(3.0)0.18	99	Alemanya ⁽³⁾	(5.7) 0.1 ⁽⁹⁾
Àcid clofíbric	(0.95) 0.46	(0.73)0.48	n.e.	Alemanya ⁽³⁾	(0.55) 0.05 ⁽¹⁰⁾
Carbamazepina	(3.80) 1.78	(5.00) 1.63	8	Alemanya ⁽³⁾	(1.10) 0.25 ⁽¹⁰⁾
Metil dihidrojasmonat	(6.6-17.2) 11.9	26	98	Europa ⁽⁵⁾	-
Galaxolida	(2.1-3.2) 2.9	(0.5-0.6)0.5	70-85	Espanya ⁽¹⁾	(0.02-12.5) 2.49 ⁽¹¹⁾
Tonalida	(0.9-1.7) 1.4	(0.1-0.2)0.2	75-90	Espanya ⁽¹⁾	(0.03-6.7) 1.34 ⁽¹¹⁾
Àcid hidrocinnàmic	(5.0-20.3) 12.7	-	-	EUA ⁽⁶⁾	-
Oxibenzona	(0.7-7.8) 2.9	(0.01-0.70) 0.24	68-99	Suïssa ⁽⁷⁾	(0.002-0.03) ⁽⁷⁾

Entre parèntesis, mínima i màxima concentració seguida per la seva mitjana, n.d. no detectat, n.e. no eliminació, 1. (Carballa et al., 2004), 2. (Clara et al., 2005), 3. (Heberer, 2002), 4.(Ternes et al., 2004), 5. (Simonich et al., 2002), 6. (Loraine i Pettigrove, 2006), 7. (Balmer et al., 2005), 8.(Farre et al., 2001), 9.(Kolpin et al., 2002) , 10.(Ternes, 1998), 11.(Rimkus, 1999).

1.1.1.3. Toxicologia i valoració del risc associada als PPCPs

El conjunt d'aquestes molècules s'inclouen dintre del grup dels contaminants emergents i són objecte d'un estudi exhaustiu degut, no tant a la seva toxicitat que, en general, és baixa, sinó a la seva aportació continuada al medi. De fet, en els cas dels analgèsics, els nivells de toxicitat EC_{50} (concentració a la qual es dona el 50% de la resposta màxima) en *Daphnia magna* es situen mil cops per sobre de la seva concentració a l'entrada de les EDARs (Cleuvers et al.,

2004). Tot plegat fa que se'ls consideri com a compostos pseudo-persistents, podent arribar a causar efectes en el medi que tot just ara es comencen a conèixer. Per exemple, l'efecte disruptor endocrí d'alguns PPCPs ja ha estat demostrat, a nivells de ng L^{-1} , per compostos com ara l'etinilestradiol contingut en els anticonceptius orals (Routeledge et al., 1998). A més, s'han de considerar els possibles efectes interactius - incloent additivitat, antagonisme i sinergia - que poden incrementar o fer decreïxer els efectes potencials dels PPCPs en el medi ambient (Ternes et al., 2004). Per exemple, un estudi dut a terme per Cleuvers *et al.* demostra que la toxicitat causada per una mescla de diferents analgèsics (mitjançant el test de toxicitat de *Daphnia magna*) és més elevada que la que s'esperaria per la simple addició dels efectes dels fàrmacs antiinflamatoris individuals (Cleuvers et al., 2004).

En relació als productes d'higiene personal, aquests efectes adversos han estat demostrats per les fragàncies abans descrites (galaxolida i tonalida), produint la inhibició dels mecanismes de resistència a xenobiòtics (*multixenobiotic resistance*, MXR) (Smital et al., 2004). Així doncs, els organismes que viuen exposats a altes concentracions de fragàncies podrien ser més sensibles a la presència de tòxics que no els que no hi estan sotmesos. També s'ha demostrat certa estrogenicitat per a algun dels filtres solars estudiats, aquest és el cas de l'oxibenzona (Schlumpf et al., 2001).

Un altre aspecte important a considerar és el factor de bioacumulació (*bioaccumulation factor*, BAF), tot i que la major part dels PPCPs són poc hidrofòbics i presenten un valor del BAF baix (Mimeault et al., 2005). Les fragàncies (galaxolida i tonalida) presenten un elevat BAF degut a la seva elevada hidrofobicitat (Balk i Ford, 1999). Tanmateix, el BAF, apart del contingut en lípids, també és funció de l'espècie tal i com es demostra en estudis duts a terme en peixos i musclos (Gaterman et al., 2002).

Gràcies a les dades toxicològiques i de bioacumulació, conjuntament amb d'altra informació, es realitzen els estudis de valoració de risc de les substàncies químiques. Per a aquesta finalitat generalment s'empra la relació PEC/PNEC, on PEC representa la concentració ambiental estimada per un determinat compost (*predicted environmental concentration*, PEC) i PNEC la concentració a la qual no s'espera efecte toxicològic en el medi ambient (*predicted non effect environmental concentration*, PNEC). Si aquesta relació és superior a 1, es considera que un efecte advers sobre el medi és possible. En aquest sentit, l'ibuprofèn, l'àcid acetil salicílic i el paracetamol, donat el seu elevat ús, han superat aquest llindar en efluent d'EDARs (Stuer-Lauridsen et al., 2000; Santosa et al., 2006).

1.1.1.4. Determinació de PPCPs en mostres ambientals

La metodologia emprada per tal d'analitzar fàrmacs i compostos d'higiene personal en mostres ambientals depèn tant de les propietats fisicoquímiques dels compostos a analitzar com de la complexitat de les matrius a analitzar. Donat que aquests compostos es troben normalment a concentracions molt baixes en el medi aquàtic (en parts per bilió o trilió), el seu anàlisi requereix d'una etapa de preconcentració prèvia a la seva separació cromatogràfica i detecció. En els següents apartats es descriuen aquestes tres etapes analítiques bàsiques, fent especial esment a les emprades en el decurs d'aquesta Tesi.

1.1.1.4.1. Preparació de mostra

Extracció i preconcentració dels PPCPs en aigües

L'etapa de concentració o extracció mitjançant cartutxos en fase sòlida (*solid-phase extraction*, SPE), ha desplaçat l'extracció líquid-líquid (*liquid-liquid extraction*, LLE) degut a la possibilitat de realitzar l'extracció i la neteja (*clean-up*) de la mostra simultàniament, tot i que aquesta tècnica encara es continua emprant per compostos més apolars com algunes fragàncies (Gatermann et al., 1998). Els cartutxos de SPE empaquetats amb diferents sorbents (fases no polars com ara C-18, fases de bescanvi iònic i fases polimèriques) han obert la possibilitat d'extreure compostos amb diferents propietats fisicoquímiques. Concretament les fases polimèriques, amb característiques tant hidrofòbiques com hidrofíliques, són les més emprades en gran quantitat d'estudis degut a la seva capacitat d'extreure compostos tant polars com apolars (Kosjek et al., 2005; Gomez et al., 2006; Mutavdzic et al., 2006).

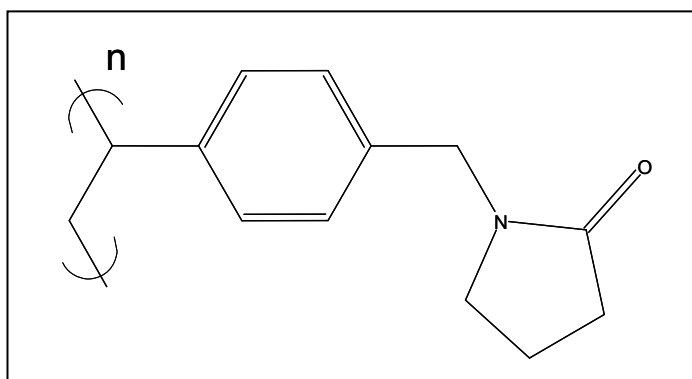


Figura 1.3. Estructura del polímer STRATA X (Phenomenex, USA).

En aquest sentit, en la present Tesi s'han emprat els cartutxos STRATA X formats per una superfície copolimèrica de divinilbenzè-pirrolidona (Figura 1.3) amb una àrea superficial d'entre 760 i 820 m²/g i una grandària de porus d'entre 81 i 91 Å. En general, aquestes característiques són molt similars als cartutxos OASIS HLB (Waters, USA).

Per tal d'introduir més selectivitat a l'hora de l'extracció, es poden emprar fases d'accés molecular restringit (*restricted access material*, RAM), on s'extreuen específicament els compostos polars de mida petita. Malgrat això, donat que la major part de la complexitat de la matriu de les mostres ambientals és degut a molècules menors de 1 kDa, aquest tipus de fase estacionària no ha resultat de molta utilitat (Kloepfer et al., 2005). Finalment, el desenvolupament de polímers d'impressió molecular (*molecular imprinted polymers*, MIP), on es selecciona un compost químic o famílies d'ells mitjançant les impressions moleculars dels mateixos, comporta un increment dràstic de la selectivitat del mètode analític (Farrington i Regan, 2007).

Per altra banda, la microextracció en fase sòlida (*solid-phase microextraction*, SPME) extensament emprada per compostos semivolàtils com ara les fragàncies (García-Jares et al., 2002), també ha estat utilitzada per analitzar fàrmacs prèvia derivatització dels mateixos (Rodríguez et al., 2004). Tot i que els límits de detecció poden no ser del tot competitiu en relació a les altres tècniques d'extracció, la metodologia de SPME comporta l'avantatge de no requerir dissolvents i ésser una tècnica comparativament més ràpida i econòmica,

Lixiviació de PPCPs en sediments i llots de depuradores

L'anàlisi d'aquests compostos en llots de depuradores o en sediments es realitza generalment mitjançant l'extracció sòlid-líquid, l'extracció en solvents a alta pressió (pressurized solvent extraction, PSE) (Diaz-Cruz et al., 2006), l'extracció en solvent mitjançant ultrasons (Loffler i Ternes, 2003), l'extracció amb solvent assistida per microones (Morales et al., 2005; Rice i Mitra, 2007) o l'extracció en fluids supercrítics (Smyth et al., 2007). Les mostres extretes amb solvent requereixen una neteja addicional, essent l'extracció en fase sòlida el mètode escollit per excel·lència (Loffler i Ternes, 2003; Ternes et al., 2005). En aquesta Tesi s'ha emprat el PSE com a eina extractiva d'anàlits en mostres de graves d'aiguamolls. En canvi s'ha emprat l'extracció sòlid-líquid mitjançant ultrasons per tal d'analitzar els anàlits presents en els sòlids suspesos de l'aigua, degut a la disponibilitat instrumental i coneixements previs en aquest camp per part del grup de recerca.

1.1.1.4.2. Separació cromatogràfica

Un cop els anàlits han estat extrets de la mostra, es procedeix a la injecció en un cromatògraf on es realitzarà la separació dels diferents anàlits en qüestió. Tot i que la cromatografia de gasos (*gas chromatography*, GC) va ser la primera tècnica separativa emprada per a la determinació de fàrmacs en aigües domèstiques l'any 1976, amb la identificació de l'àcid clofibrí (Garrison et al., 1976). Actualment, la presència de fàrmacs termolàbils i poc volàtils ha fet que s'incrementi la tendència per la cromatografia líquida (*liquid chromatography*, LC). Per altra banda, recentment han sorgit gran nombre d'estudis que fan servir l'electroforesi capil·lar en qualsevol de les seves modalitats, incrementat així les possibilitats separatives. A continuació s'explicaran breument les principals característiques de cadascuna d'aquestes tècniques en l'anàlisi de PPCPs.

Cromatografia de gasos.

Donat que la majoria dels PPCPs són polars i poc volàtils, aquests requereixen d'una derivatització abans de la seva injecció en un cromatògraf de gasos. Aquesta derivatització té com a objectiu canviar les propietats fisicoquímiques dels anàlits, fent-los menys polars i més volàtils. Així doncs, a la Taula 1.3 es presenta un recull general dels agents derivatitzants més emprats per tal d'analitzar PPCPs en mostres ambientals.

Taula 1.3. Resum dels reactius de derivatització més comuns emprats en PPCPs.

Tipus de reactiu	Reactiu ¹	Grups funcionals derivatitzables	Exemples
Alquilant/ Esterificant	Diazometà	-COOH, -OH àcids i grups NH	(Ollers et al., 2001)
	PFBBr	-COOH, -OH àcids i grups NH	(Koutsouba et al., 2003)
	TMSH	-COOH, -OH àcids	(Zwiener et al., 2002)
	TBA-HSO ₄	-COOH, -OH àcids i grups NH	(Lin et al., 2005)
Acilant	Hidrogen carbonat potàssic i anhídrid acètic,	-OH àcids i grups NH	(Pablo Lamas et al., 2004)
Sililant	BSTFA, MSTFA	-COOH, -OH àcids i bàsics i grups NH	(Thomas i Foster, 2004)
	MTBSTFA	-COOH, -OH àcids i grups NH	(Rodríguez et al., 2003)

¹ Hidrogen sulfat de tetrabutilamoni (TBA-HSO₄); bromur de pentafluorobenzil (PFBBr); hidròxid de trimetilsulfoni (TMSH); N,O-bis-trimetilsilil-trifluoroacetamida (BSTFA); N-metil, N-trimetilsilil-trifluoroacetamida (MSTFA); N-tert-butildimetilsilil-trifluoroacetamida (MTBSTFA)

S'ha observat com dins dels agents sililants, el MTBSFA ha mostrat ser més eficient que el BSTFA, tant per l'anàlisi de fàrmacs àcids com pels fàrmacs neutres (Yu et al., 2007). Malgrat això, la gran mida molecular d'aquests agents sililants fa que molts cops no siguin capaços de derivatitzar grups localitzats en zones que presentin impediment estèric. Aquest és el cas de l'herbicida fenoprop, a on la presència de tres clors en la seva estructura química impedeix l'accés d'aquests agents sililants al grup carboxílic de la molècula. Per tal de resoldre aquest problema i derivatitzar compostos d'aquestes característiques, s'empren reactius més petits, com ara el TMSH.

Per altra banda, per tal d'incrementar la reactivitat dels agents derivatitzants, es solen emprar catalitzadors. Per exemple, Ternes *et al.* (Ternes et al., 1999) fan servir el TMSI (*trimetilsilil d'imidazole*) i el DTE (*ditioeritrol*) per tal d'incrementar el rendiment de derivatització del MSTFA en els estrògens.

La separació cromatogràfica d'anàlits no polars o anàlits polars derivatitzats es realitza normalment en columnes no polars, tipus DB-1 (100% dimetilpolisiloxà) o DB-5 (5% fenil, dimetilpolisiloxà). Malgrat això, donat que gran part dels fàrmacs són quirals, sobretot els analgèsics (Figura 1.1), també es solen emprar columnes de ciclodextrines modificades per tal de dur a terme la separació dels enantiòmers.

Cromatografia líquida

L'ús de la cromatografia líquida s'ha incrementat en detriment de la cromatografia de gasos, sobretot en el cas dels antibiòtics, degut a què la LC no requereix d'una derivatització prèvia per a l'estudi de compostos polars o poc volàtils, sobretot considerant que determinats compostos no es poden derivatitzar.

A la cromatografia líquida, les columnes més emprades són les de fase invertida, apolars, amb diferent nombre d'àtoms de carboni, entre 4 i 18, atenent a la hidrofobicitat dels compostos a cromatografiar. D'aquesta manera, el pH es pot ajustar en funció de les característiques bàsiques o àcides dels compostos, tot fent-los més apolars. A part, també es pot fer servir la cromatografia iònica o la de parells iònics mitjançant la cromatografia en fase invertida per a compostos fortament àcids o bàsics (Reemtsma et al., 2006).

Finalment, la LC té l'avantatge de poder realitzar el pas d'extracció dels anàlits de la mostra en línia en el moment de l'injecció (Mutavdzic et al., 2006) o altrament anomenat en anglès *SPE on-line*, a més de poder injectar directament mostres aquoses. A part, mitjançant la cromatografia líquida d'ultra resolució (*Ultra Performance Liquid Chromatography*, UPLC) poder aconseguir temps d'anàlisis molt més curts.

Electroforesi capil·lar

Tot i que les dues tècniques cromatogràfiques anteriors són les més emprades per tal d'analitzar PPCPs en matrius ambientals, des que el potencial d'aquesta tècnica fou descrit per primera volta l'any 1993, l'electroforesi capil·lar ha esdevingut una nova alternativa, sobretot en el cas dels analgèsics i antiinflamatoris, (Donato et al., 1993).

Els límits de detecció (*limit of detection*, LOD) per a la major part de les modalitats de cromatografia d'electroforesi capil·lar són lleugerament superiors als que es troben en GC i LC (Macia et al., 2007). Malgrat això, el possible acoblament de detectors d'espectrometria de masses en tàndem podria permetre aconseguir LOD més competitius. Així mateix, tal i com passa amb la LC, aquesta tècnica també permet realitzar l'etapa d'extracció en línia (*SPE on-line*).

En aquest sentit, en la present Tesi s'ha optat tant per emprar la GC com la LC, depenent de l'aplicació en cada moment.

1.1.1.4.3. Detecció

Pel que fa a la detecció dels anàlits, aquesta es feia inicialment mitjançant detectors d'ultraviolat (UV) o de fluorescència, tant per a la cromatografia líquida com per l'electroforesi capil·lar. Malgrat això, ràpidament es va optar per l'espectrometria de masses (*mass spectrometry*, MS) com a eina de detecció tant en cromatografia líquida com de gasos. Pel que fa a la cromatografia de gasos, els detectors de nitrogen i fòsfor (NPD) o de captura d'electrons (*electron capture detector*, ECD) encara són en ús, donada la seva elevada sensibilitat i selectivitat. Tot i això, l'increment dels requeriments de sensibilitat i selectivitat per a la identificació de nous compostos en matrius ambientals complexes, ha fet que la MS en qualsevol de les seves modalitats d'ionització (per exemple impacte o ionització química) i d'analitzadors (per exemple triple quadrupol, trampa d'ions o temps de vol) sigui la més emprada.

La supressió o l'increment de la ionització dels anàlits degut a l'efecte matriu, és una de les principals problemàtiques de la cromatografia líquida acoblada a l'espectrometria de masses. Aquest fet fa que les mostres requereixin un processat diferencial, ja sigui mitjançant una purificació addicional, una extracció selectiva dels compostos a analitzar, una bona separació cromatogràfica o una dilució de la mostra (Mallet et al., 2004). Els compostos marcats isotòpicament i l'addició estàndard són algunes de les mesures que es poden prendre quan el procés de purificació no dona resultats satisfactoris (Reemtsma et al., 2006).

1.1.2. Els trihalometans

1.1.2.1. Introducció

El procés de desinfecció més habitual per a la regeneració d'aigües residuals depurades és l'addició de clor. El clor lliure reacciona amb l'aigua per formar àcid hipocloròs (HOCl), i en el cas que hi hagi bromur en l'aigua, aquest s'oxida per formar àcid hipobromós (HOBr). Tot i que els dos àcids són forts agents oxidants, capaços de reaccionar amb la matèria orgànica present a l'aigua i generar subproductes de desinfecció (*disinfection byproducts*, DBPs), l'àcid bromós té una capacitat d'halogenació major que l'àcid hipocloròs (Rook i Gras, 1978).

El terme trihalometans (THMs) comprèn els compostos; cloroform, bromodiclorometà, dibromoclorometà i bromoform. Aquests compostos, identificats per primer cop l'any 1974 (Bellar et al., 1974; Rook, 1974), constitueixen els subproductes de desinfecció més abundants generats durant el procés de cloració d'aigües potables. En aquest sentit, els THMs han estat prioritaris en relació al seu estudi degut al seu efecte carcinogen, demostrat per primer cop l'any 1976 en rates (N.C.I., 1976). Actualment el cloroform i el dibromoclorometà estan classificats com a possibles carcinògens (categoria 2B) per l'Agència Internacional de Recerca sobre el Càncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC). De fet, el cloroform està inclòs dintre de la llista dels 33 contaminants prioritaris de la Directiva Marc de l'Aigua (EU, 2001).

A part de la seva ingesta a través de l'aigua de beguda, la inhalació i l'absorció a través de la pell són rutes potencials d'exposició a THMs. De fet, estudis recents han mostrat nivells més alts de THMs en plasma i en l'aire alveolar de nedadors professionals en piscines cobertes (llocs amb alta càrrega de THMs) que no pas en no nedadors (Aggazzotti et al., 1998). A part, el fet de nedar, dutxar-se o banyar-se en aigües clorades s'ha associat amb un increment del risc de càncer de bufeta, considerat com un dels càncers estretament lligats a la presència d'aquests compostos. Fins i tot, els nens, iniciats de petits a la natació en piscines cobertes, incrementen el risc de desenvolupar asma i infeccions del tracte respiratori i auditiu en el futur (Zwiener et al., 2007).

Per tal de pal·liar la seva presència en aigües de beguda, diferents organitzacions mundials han donat unes concentracions líndar a partir de les quals es considera que no és segur per a la salut humana, aquest és el cas de l'Organització Mundial de la Salut (OMS) ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, per al cloroform, $60 \mu\text{g L}^{-1}$ per al bromodiclorometà i $100 \mu\text{g L}^{-1}$ per al dibromoclorometà i el

bromoform) (WHO, 1993), de l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) ($80 \mu\text{g L}^{-1}$ per a la suma de tots els THMs) (USEPA, 1998) i de la UE ($150 \mu\text{g L}^{-1}$ per a la suma de tots els THMs) (EU, 1998). Malgrat això, quan es tracta de controlar la reutilització d'aigües residuals tractades les normatives són molt escasses. Actualment, les poques recomanacions que existeixen han estat realitzades per part de l'OMS, en relació a la reutilització de fangs procedents d'EDARs. Curiosament altres països, com és el cas d'Itàlia, han establert límits molt exigents ($30 \mu\text{g L}^{-1}$ per a la suma de tots els THMs), fins i tot superiors als requerits per a les aigües de beguda (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, 2003).

Tot i això, durant el procés de cloració d'aigües residuals tractades, la formació de cloramines sobrepasa a la de THMs, ja sigui en la seva forma inorgànica com orgànica (Fayyad i Al-Sheikh, 2001). Això és, principalment degut a la major reactivitat dels compostos nitrogenats presents en aquestes aigües, ja que la formació de trihalometans es du a terme quan finalitza la de les cloramines (Luong et al., 1982). La Figura 1.4 mostra el punt de ruptura de la cloració on s'inicia la formació dels THMs. Es coneix que per tal d'arribar a aquest punt de ruptura o inici de formació de THMs es requereix una relació clor actiu (Cl_2), nitrogen amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) aproximadament de 10 (White, 1999).

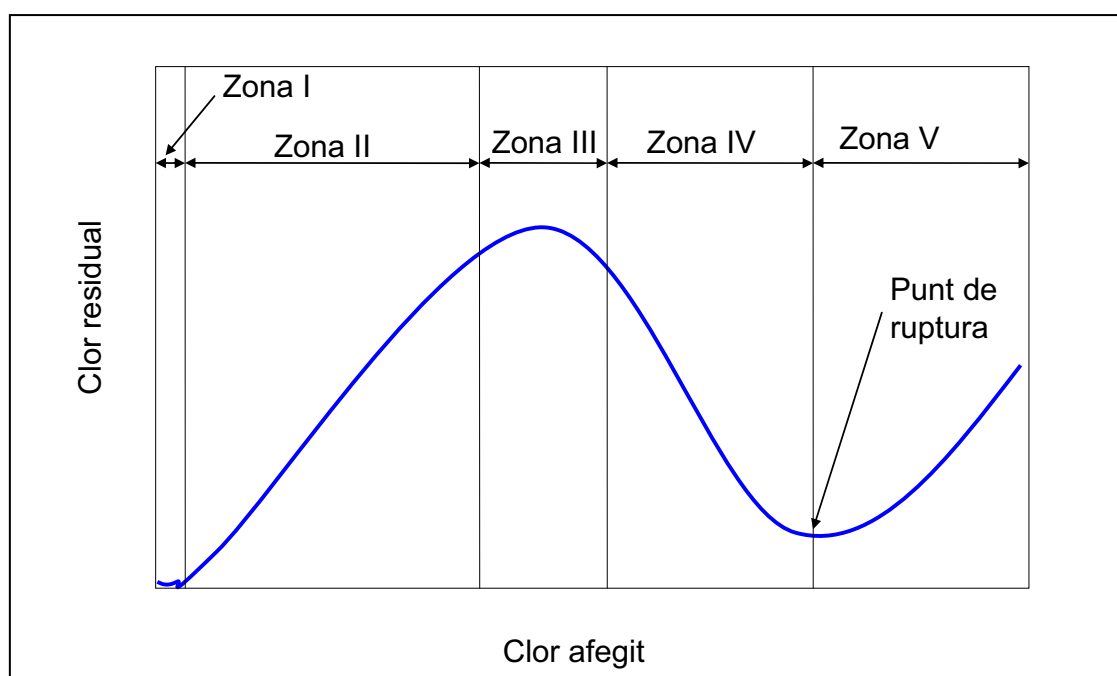


Figura 1.4. Corba del punt de ruptura de la cloració. Zona I: El clor es redueix per compostos fàcilment oxidables (H_2S , Fe^{+2} ...); Zona II: Es formen monocloramines; zona III: predomina la formació de dicloroamines; zona IV: es forma el triclorur de nitrogen, que es descompon ràpidament; zona V: s'arriba al punt de ruptura i s'inicia la ràpida formació de THMs. (AWWA, 2006).

A part de la presència de nitrogen amoniacal descrita anteriorment, existeixen altres factors que afecten a la formació de THMs. Es coneix que la quantitat de matèria orgànica dissolta, així com la seva composició afecten a la formació de THMs, concretament els àcids húmics són uns dels principals precursors en la formació de THMs (Nikolaou i Lekkas, 2001). La temperatura, afecta incrementant la cinètica de la reacció de formació de THMs (García-Villanova et al., 1997). La presència de bromurs provoca també un increment dels halogenats bromats. En referència al pH, s'han documentat uns increments de fins a tres vegades la concentració de THMs per unitat de pH reduïda, degut a la prevalença de l'àcid hipocloròs en forma no ionitzada amb major reactivitat (Kavanaugh et al., 1980). A més, el temps de contacte amb el clor també ha estat designat com a factor clau, ja que quan aquest s'incrementa també ho fa la formació de THMs (Nikolaou et al., 2002).

1.1.2.2. Determinació de THMs en mostres aquoses

L'anàlisi dels THMs, donat el seu elevat grau d'halogenació, es du a terme generalment mitjançant cromatografia de gasos acoblada a un detector de captura d'electrons, encara que també es pot realitzar per GC-MS (Culea et al., 2006). Per altra banda, existeixen diferents maneres de realitzar el pretractament de mostra o l'extracció dels anàlits, ja sigui per LLE (Nikolaou et al., 2002), extracció en espai de cap (*headspace*, HS) (Gallard i von Gunten, 2002; Lin et al., 2005), SPME (Cho et al., 2003) o per extracció mitjançant el sistema de purga i captura (*purge and trap*, PT) (Zoccolillo et al., 2005). Les tres últimes tècniques es basen en el baix punt d'ebullició que presenten els THMs (entre 60 i 150 °C).

Taula 1.4. Volum de mostra i LOD de les tècniques més emprades.

	Volum de mostra (mL)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
LLE-GC-MS(Nikolaou et al., 2002)	8	0.010-0.030
PT-GC-MS(Nikolaou et al., 2002)	10	0.010-0.050
HS-GC-MS(Nikolaou et al., 2002)	10	0.050-0.200
SPME-GC-MS(San Juan et al., 2007)	10	0.002-0.006

La Taula 1.4 resumeix aquestes metodologies, així com els seus LODs. D'aquesta manera, tot i que, la SPME i el sistema de purga i captura presenten els límits de detecció més baixos, eviten l'ús de dissolvents i permeten l'automatització, el HS és la tècnica més emprada, degut

a la seva senzillesa i fàcil automatització (Culea et al., 2006). Pel que fa a l'extracció líquid-líquid, encara que és ràpida i senzilla, té com a desavantatge l'ús de dissolvents i la impossibilitat de concentrar la mostra, donat el baix punt d'ebullició del THMs. En el mostreig d'aigües regenerades dut a terme en aquesta Tesi es va emprar la tècnica de SPME donada la seva disponibilitat

1.1.3. Contaminants orgànics prioritaris i altres herbicides

1.1.3.1. Introducció

La decisió número 2455/2001 de la Directiva Marc de l'aigua 2000/60/CE va establir un llistat de 33 substàncies prioritàries que havien de ser controlades en el medi ambient (EU, 2001). Dins d'aquestes substàncies, n'hi ha d'identificades com a perilloses, possibles perilloses o no perilloses. La Directiva Marc defineix com a substàncies perilloses aquelles que són tòxiques, persistents i poden causar bioacumulació, així com altres substàncies o grups de substàncies que comporten un nivell de risc anàleg. S'ha de tenir en consideració que el llistat de substàncies perilloses està sota revisió (Taula 1.5) i en la nova proposta al Parlament Europeu, el llistat ja presenta 8 substàncies perilloses prioritàries més, classificades amb el nom d'altres contaminants. A més, existeixen 33 substàncies sota revisió, entre les quals s'inclouen alguns dels PPCPs descrits en l'apartat 1.1.1. (galaxolida, carbamazepina i diclofenac) (EU, 2007).

Taula 1.5. Classificació de les substàncies prioritàries segons les esmenes aprovades el 22/05/2007. Les substàncies subratllades són les estudiades en aquesta Tesi.

Substàncies perilloses prioritàries	Substàncies prioritàries no proposades com a perilloses	Altres contaminants
<u>Ala</u> clor, antracè, <u>diuron</u> , atrazina, difenileters bromats, cadmi i els seus compostos, cloroalcans (C ₁₀₋₁₃), <u>endosulfàn</u> , hexaclorobenzè, <u>simazina</u> , hexaclorobutadiè, <u>hexaclorociclohexà (lindà)</u> , mercuri i els seus compostos, nonilfenol, <u>pentaclorobenzè</u> , plom i els seus compostos, octilfenol, hidrocarburs aromàtics policíclics (1), compostos d'estany, trifluoralina.	Benzè, clorfenvinfós, <u>clorpirifos</u> , 1,2-dicloroetà, diclorometà, di(2- etilhexil)ftalat, fluorantè, isoproturò, naftalè, níquel i els seus compostos, <u>pentaclorofenol</u> , triclorobenzens, cloroform.	DDT total, Aldrina, Dieldrina, endrin, Isodrin, Tetraclorur de carboni, tetracloroetilè, tricloroetilè.

(1) benzo(a)pirè, benzo(b)fluorantè, benzo(g,h,i)pirilè, benzo(k)fluorantè, indeno(1,2,3-cd)pirè

A part dels compostos mostrats a la Taula 1.5, gran part d'ells plaguicides, en aquesta Tesi també s'ha tingut en compte una altra família d'herbicides d'aplicació àmpliament estesa en tot el món occidental, són els anomenats àcids fenoxicarboxílics. De fet, el mecoprop,

introduït recentment en la llista de noves substàncies prioritàries sota estudi per l'Unió Europea, és un d'ells.

Les propietats fisicoquímiques de les substàncies prioritàries varien molt en funció del compost, així doncs, hi ha compostos més hidrofílics (exemple, simazina i diuron) i d'altres més hidrofòbics, com ara el pentachlorofenol i pentaclorobenzè. Aquests compostos poden romandre més o menys temps propers al lloc d'abocament en funció de la seva hidrofobicitat, recalcitrància i volatilitat, tot tenint en compte les característiques del sòl. Si aquest presenta una elevada proporció de matèria orgànica hi haurà més interacció que si és tracta d'un sòl amb poca matèria orgànica i elevada porositat (veure secció 1.1.1.1., pàgina 8)

L'origen d'aquests compostos és bàsicament antropogènic: agrícola i/o industrial. Tot i això, alguns d'aquests, com ara els metalls (mercuri, cadmi i plom), també poden tenir un origen natural.

Mentre que l'ús dels àcids fenoxicarboxílics s'ha estès en les últimes dècades arreu del planeta, actualment l'ús de les substàncies prioritàries es centra en els països en vies de desenvolupament, degut a la manca de normatives específiques en aquest camp. Tot i això, l'ús intensiu de substàncies prioritàries en el passat fa que gran part d'aquestes substàncies es puguin detectar en diferents compartiments ambientals arreu de tot el planeta.

1.1.3.2. Determinació de substàncies prioritàries en aigües.

Donat que aquestes substàncies pertanyen a famílies completament diferents, i fins i tot algunes d'elles són metalls, no existeix una metodologia única per tal d'analitzar-les totes. Així doncs, tant el Ministeri de Medi Ambient (MAM, 2006) com la Unió Europea (EU, 2006) proposen una sèrie de mètodes normalitzats d'ús general per tal d'analitzar aquestes substàncies en el medi ambient. Pel que fa als contaminants orgànics en mostres aquoses, donat que molts d'ells es troben tant en la fase dissolta com sorbits en els sòlids suspesos, en els mètodes normalitzats no es realitza el pas previ filtració, processant tota la mostra en el seu conjunt. Tanmateix, donat que les concentracions màximes permeses d'aquests compostos es situen en l'ordre de parts per trilió, les metodologies analítiques requereixen d'una etapa prèvia de concentració i purificació de mostra, bé sigui SPE, SPME o alguna de les anteriorment descrites. Seguidament, la separació d'aquestes substàncies es pot fer per cromatografia ja sigui de líquids com de gasos. Finalment, el tipus de detector és molt variable, es pot emprar MS, ECD, NPD o qualsevol altre que sigui suficientment específic.

En aquesta Tesi s'ha emprat l'extracció per SPE i la cromatografia de gasos acoblada a MS com a eines de separació i detecció, respectivament.

OBJECTIUS DE LA TESI DOCTORAL

Els **objectius generals** de la Tesi que es presenta es centren tant en el estudi del comportament dels contaminants orgànics en aiguamolls construïts, així com en l'anàlisi de la formació de THMs durant el procés de regeneració d'aigües residuals tractades.

Més concretament, els **objectius específics** són els següents:

- Desenvolupar metodologies analítiques per tal d'analitzar contaminants orgànics tant en aigües residuals, com en sòlids suspesos i graves existents en els aiguamolls construïts.
- Contribuir al coneixement sobre el comportament dels contaminants orgànics (PPCPs i substàncies prioritàries de la Directiva Marc) en aiguamolls construïts mitjançant injeccions puntuals o contínues d'aquests compostos.
- Avaluar els factors que afecten a l'eliminació d'aquests compostos en aiguamolls construïts, tant de flux subsuperficial (horitzontals i verticals) com superficial.
- Estudiar la formació de THMs en aigües residuals regenerades sotmeses a diferents tractaments i avaluar els paràmetres que influeixen en la seva formació.