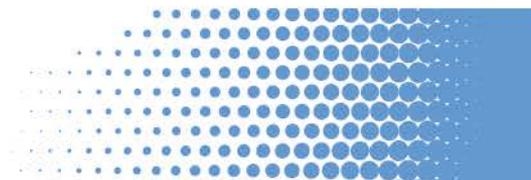




Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU

Rosario Rodil



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Objetivo dentro de BlueWWater:

- Desarrollar y seleccionar herramientas analíticas capaces de evaluar de manera eficiente y estandarizada los diferentes contaminantes emergentes, incluyendo los microplásticos, tanto en masas de agua superficial como en aguas residuales.
- Dar respuesta a las nuevas exigencias de la normativa sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas.

Socios:



Cofinanciado por
la Unión Europea
Cofinanciado pela
União Europeia

España – Portugal





Directiva Aguas Residuales Urbanas (DARU)

Monitorización referida a aguas:

- Los Estados miembros velarán por que las autoridades competentes o los organismos apropiados controlen **los vertidos de las depuradoras de aguas residuales urbanas** con el fin de verificar el cumplimiento de los requisitos de la **parte B del anexo I**, ...

Tabla 1

- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)
- Demanda química de oxígeno (DQO)
- Carbono orgánico total
- Sólidos totales en suspensión

Tabla 2

- Fósforo total
- Nitrógeno total



Monitorización referida a aguas:

Tabla 3

Indicadores: Sustancias que pueden contaminar el agua incluso en bajas concentraciones

(a) Categoría 1 (sustancias que pueden tratarse muy fácilmente):

- (i) Amisulprida (nº CAS 71675-85-9)
- (ii) Carbamazepina (número CAS 298-46-4)
- (iii) Citalopram (nº CAS 59729-33-8)
- (iv) Claritromicina (Nº CAS 81103-11-9)
- (v) Diclofenaco (número CAS 15307-86-5)
- (vi) Hidroclorotiazida (nº CAS 58-93-5)
- (vii) Metoprolol (número CAS 37350-58-6)
- (viii) Venlafaxina (número CAS 93413-69-5)

(b) Categoría 2 (sustancias que pueden eliminarse fácilmente)

- (i) Benzotriazol (número CAS 95-14-7)
- (ii) Candesartán (número CAS 139481-59-7)
- (iii) Irbesartán (número CAS 138402-11-6)
- (iv) mezcla de 4-metilbenzotriazol (nº CAS 29878-31-7) y 5-metilbenzotriazol (nº CAS 136-85-6)

Porcentaje mínimo de eliminación media de 6 sustancias en relación con la carga del influente:
80 %



Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

Las **muestras compuestas de 24 h** se recogerán **proporcionales al caudal** o al tiempo en un punto bien definido de la salida y, si es necesario, de la entrada de la depuradora de aguas residuales urbanas. No obstante, las muestras **proporcionales al tiempo** utilizadas para controlar los microcontaminantes serán **muestras de 48 horas**.

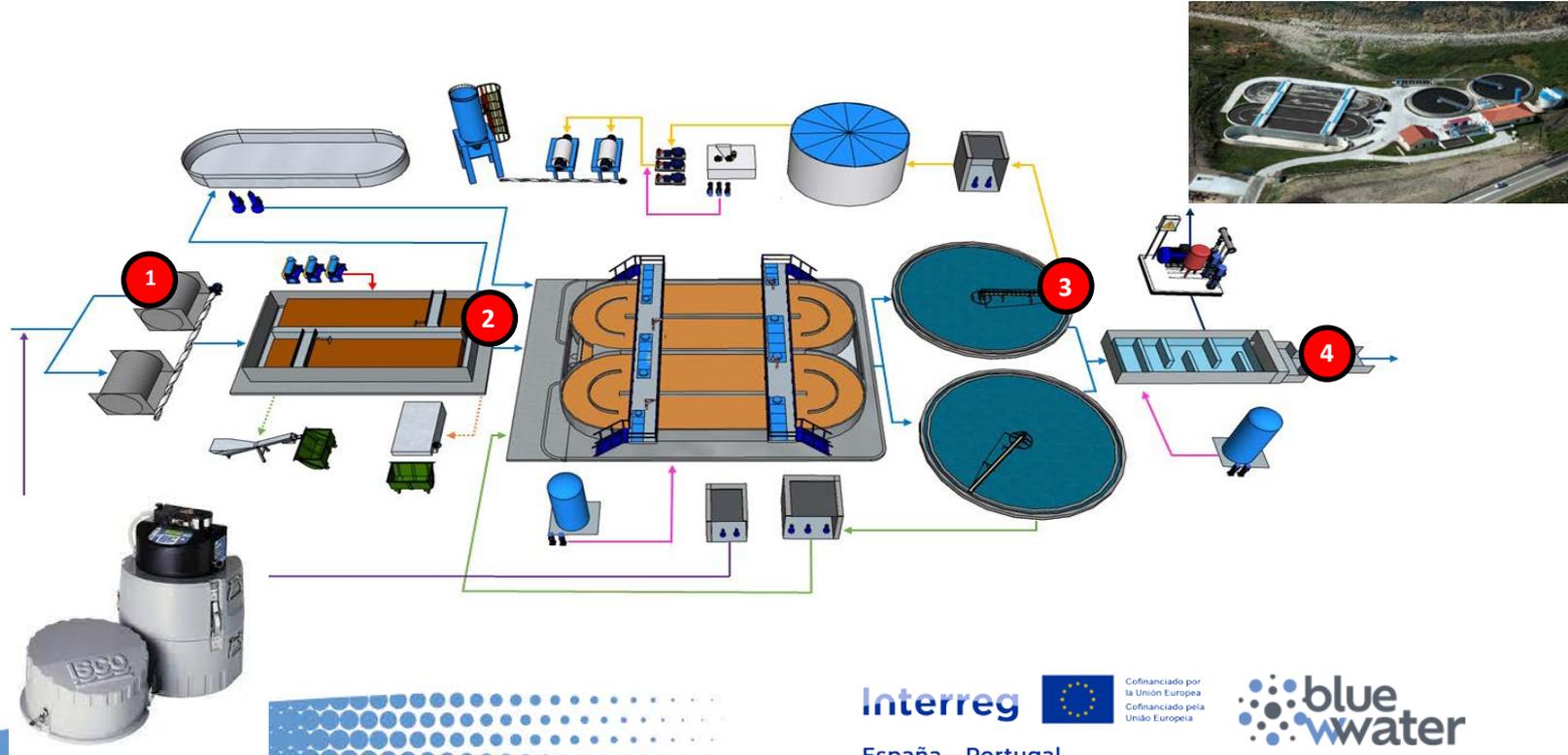
Las muestras se tomarán de forma que reflejen la contaminación durante el flujo en **tiempo seco**.



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

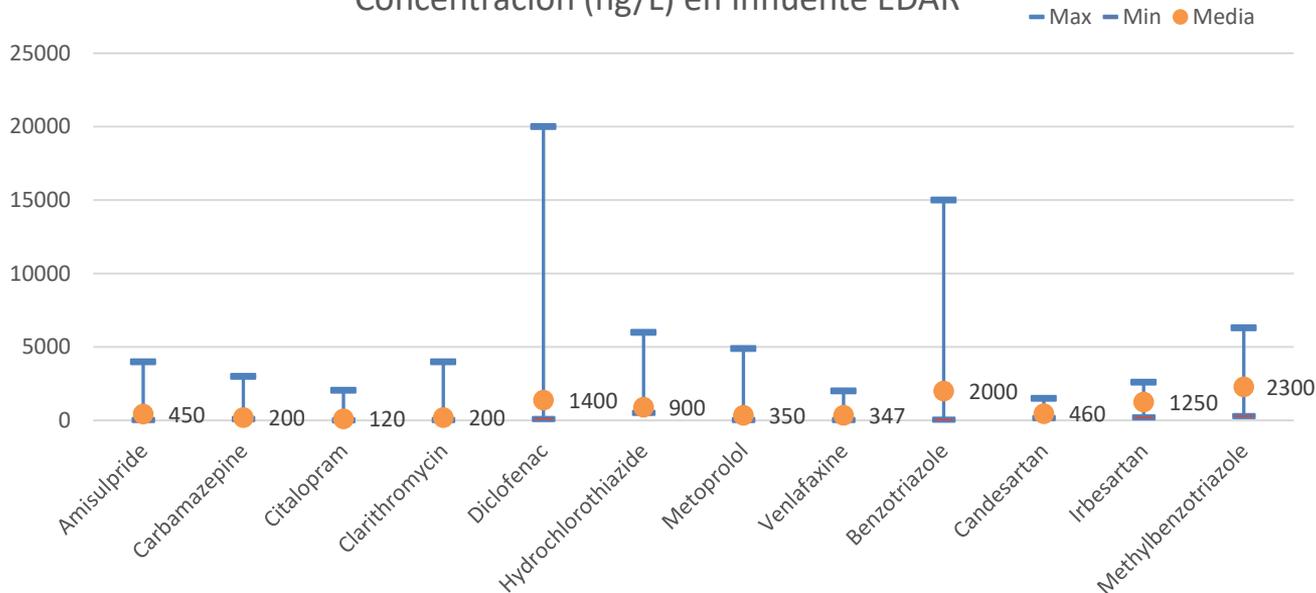


Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Concentración de los compuestos indicadores en agua residual:

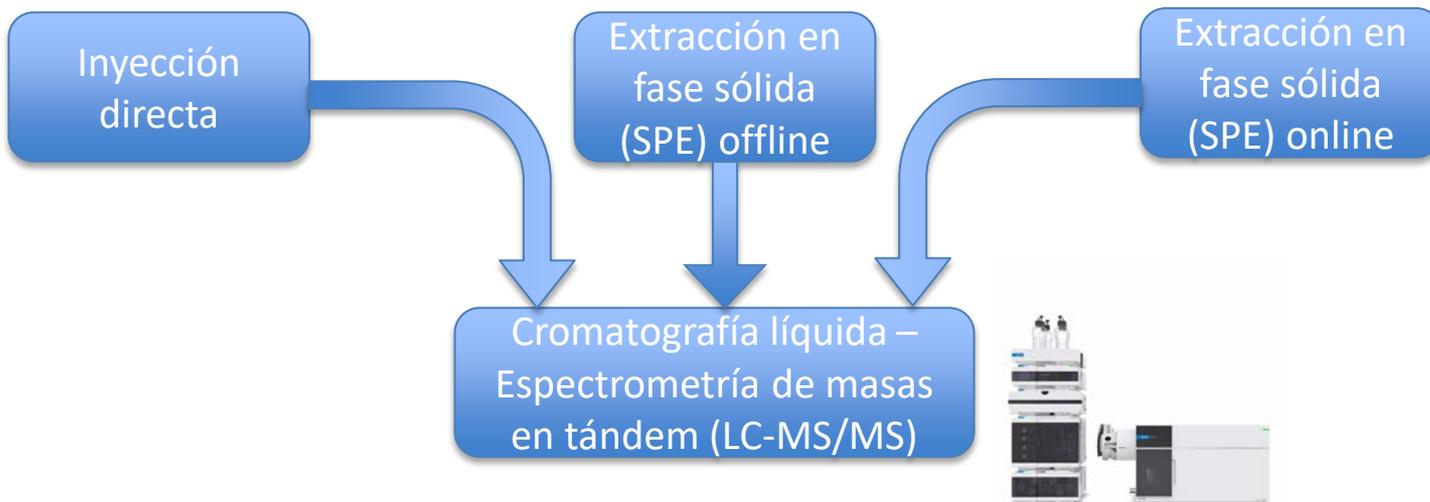
Concentración (ng/L) en Influyente EDAR



Requerimientos
metodología analítica:
LOQ < 1/3 del 80%
influyente =
6% conc. Influyente
LOQ < 10 ng/L



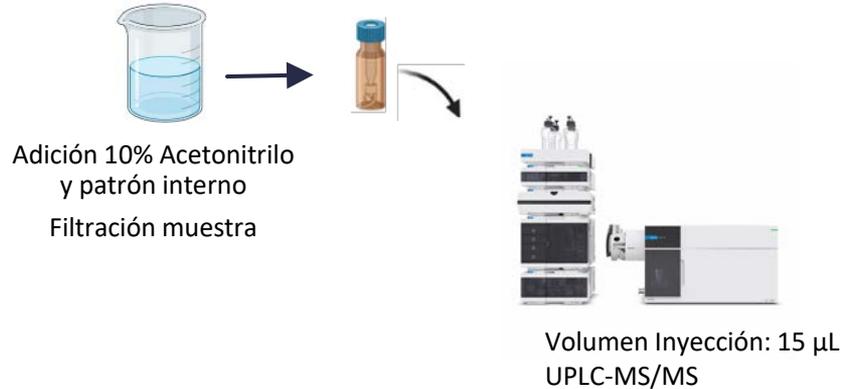
Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:





Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

Inyección
directa



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU

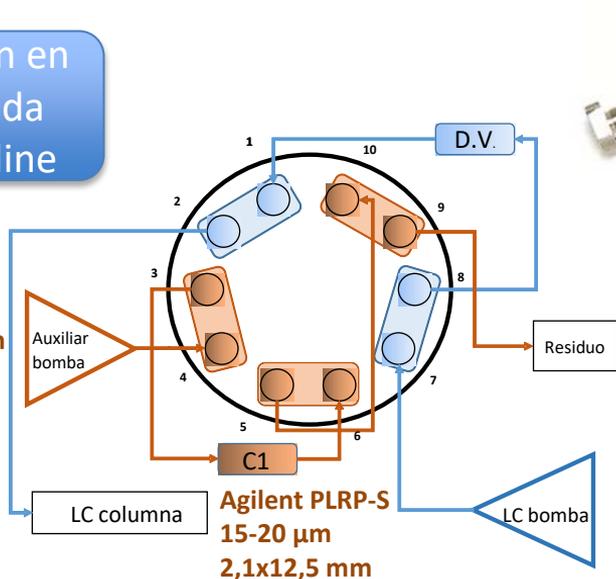


Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

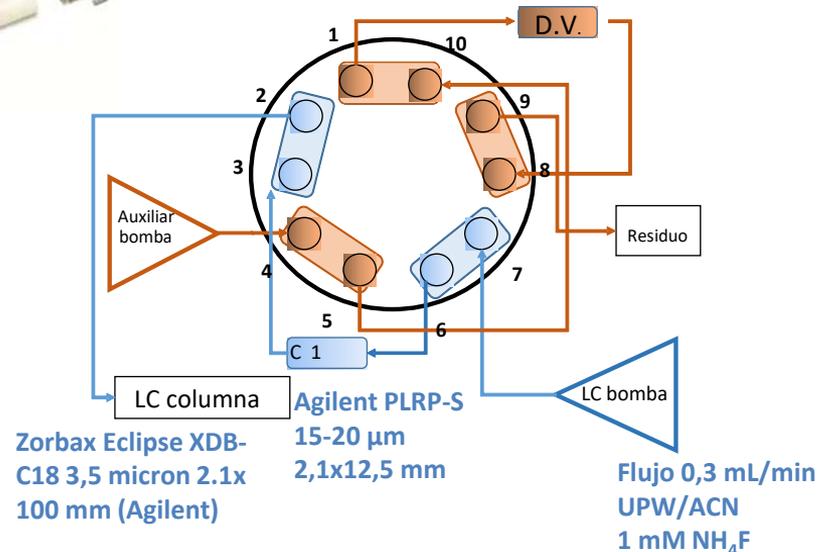
Extracción en fase sólida (SPE) online

Flujo 1,5 mL/min UPW

0,5 mL de muestra filtrada con patrones internos



Posición válvula 1
Carga de muestra en cartucho



Posición válvula 2
Compuestos eluidos por la fase móvil y transferidos a la columna analítica

Zorbax Eclipse XDB-C18 3,5 micron 2.1x 100 mm (Agilent)

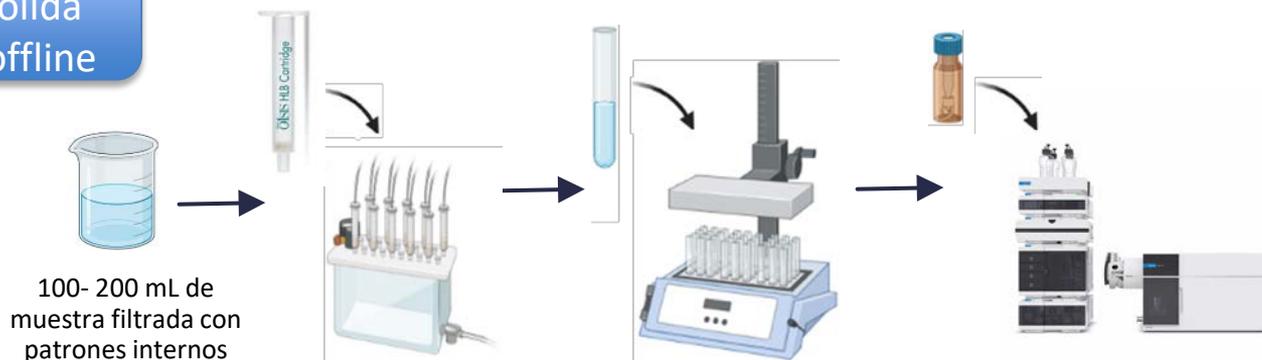
Agilent PLRP-S 15-20 µm 2,1x12,5 mm

Flujo 0,3 mL/min UPW/ACN 1 mM NH₄F



Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

Extracción en fase sólida (SPE) offline



100- 200 mL de muestra filtrada con patrones internos

1. Acondicionamiento: MeOH + UPW
2. Carga de muestras
3. Lavado: UPW
4. Secado bajo corriente de N₂
5. Elución: 10 mL MeOH

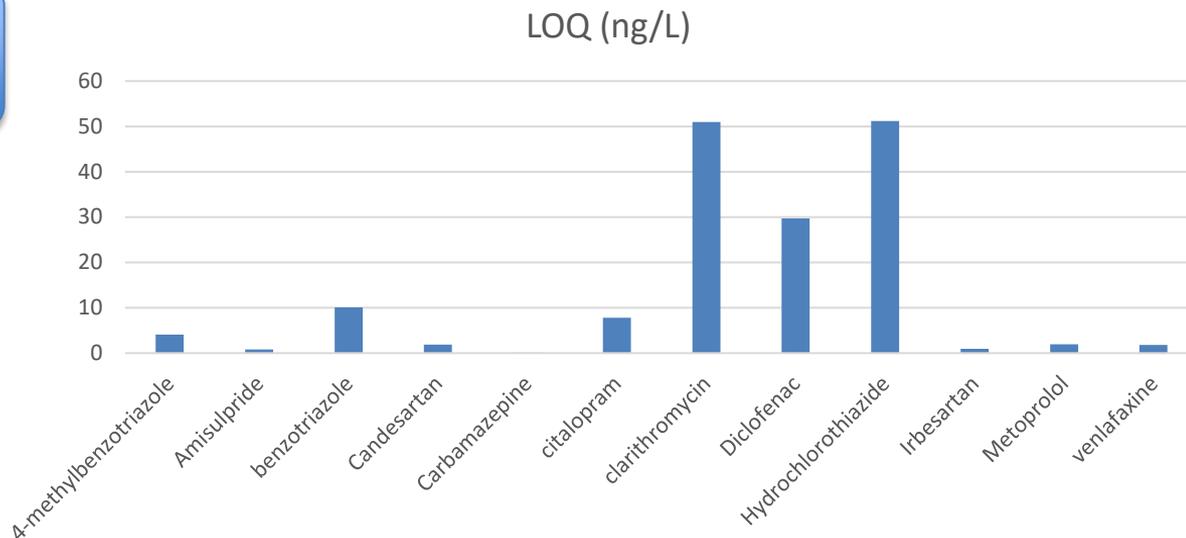
1. Evaporar a sequedad
2. Reconstituir con 100 – 500 µL MeOH

Volumen Inyección: 1 µL
UPLC-MS/MS



Métodos de seguimiento y evaluación de los resultados:

Inyección directa

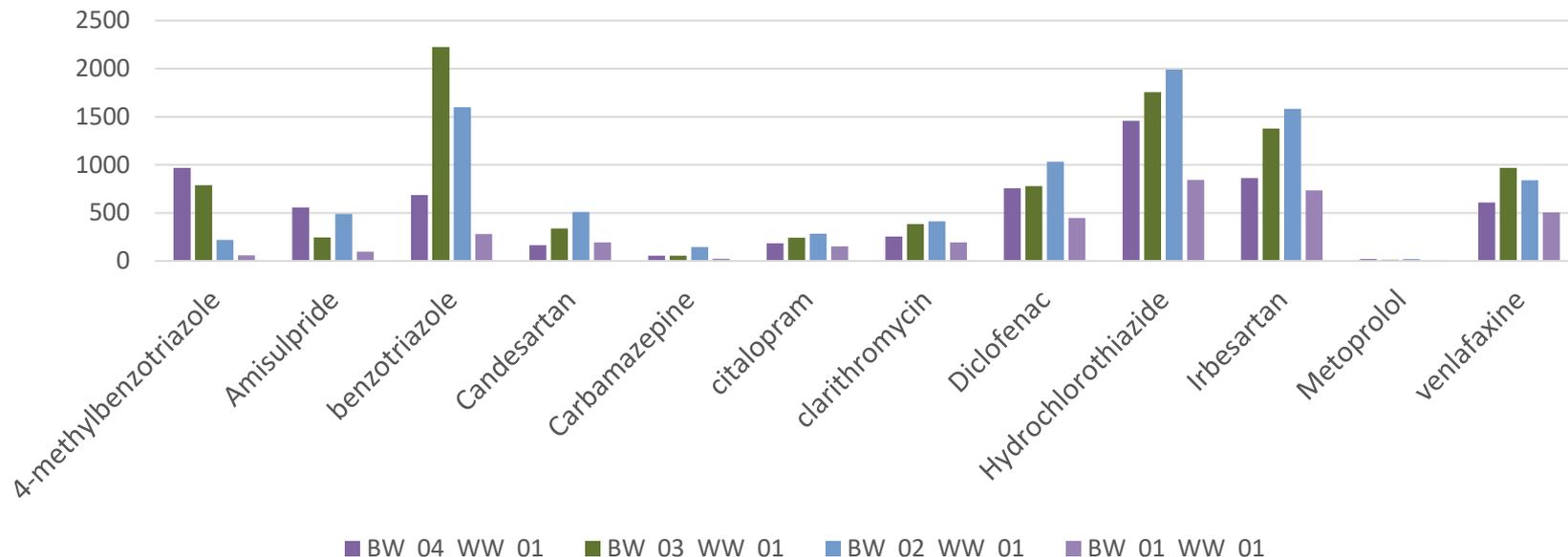


Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Análisis de muestras:

Concentración entrada (ng/L)



■ BW 04 WW 01 ■ BW 03 WW 01 ■ BW 02 WW 01 ■ BW 01 WW 01

Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Análisis de muestras:

Tratamientos EDAR

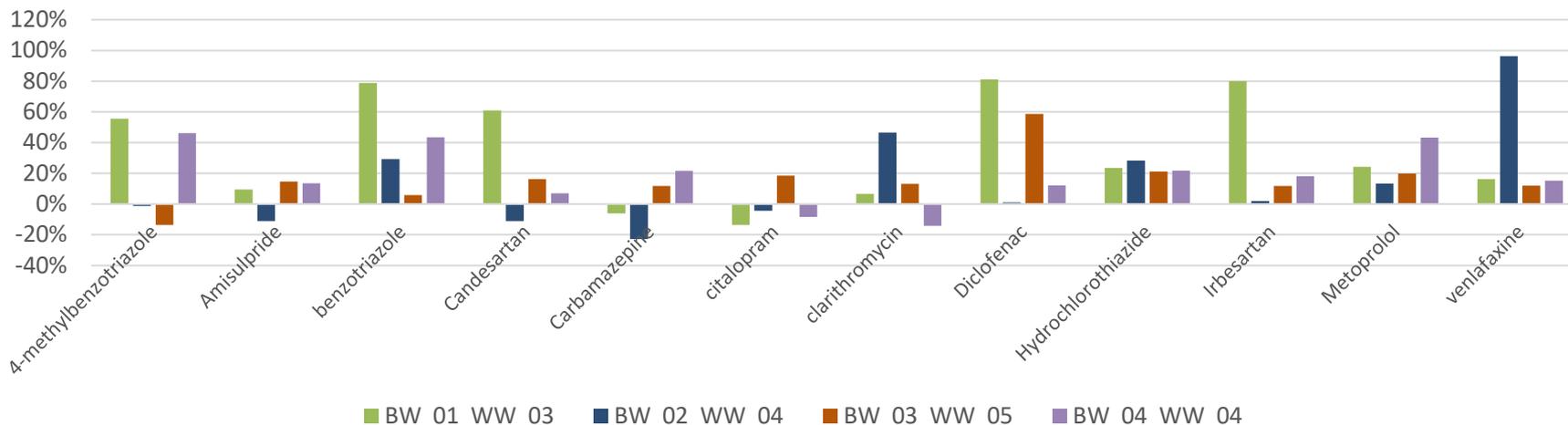
01: Primario y secundario

02: Primario, secundario y terciario (microfiltración)

03: Primario, secundario y terciario (UV)

04: Primario, secundario y terciario (UV)

Eficacia de eliminación (%)



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Ejercicio interlaboratorios para la validación de metodología analítica para la determinación de compuestos indicadores en aguas residuales

Laboratorios: 12

Nº Muestras: 3

Matrices: agua superficial, Influyente y efluente EDAR

Envío de muestras: T2 – T3 – 2025

Análisis: T3-T4 – 2025

Tratamiento de datos: T1 – 2026

Compuestos

Amisulprid

Carbamazepina

Citalopram

Claritromicina

Diclofenaco

Hidroclorotiazida

Metoprolol

Venlafaxina

Benzotriazol

Candesartán

Irbesartán

Mezcla de 4-metilbenzotriazol y 5-metil-benzotriazol



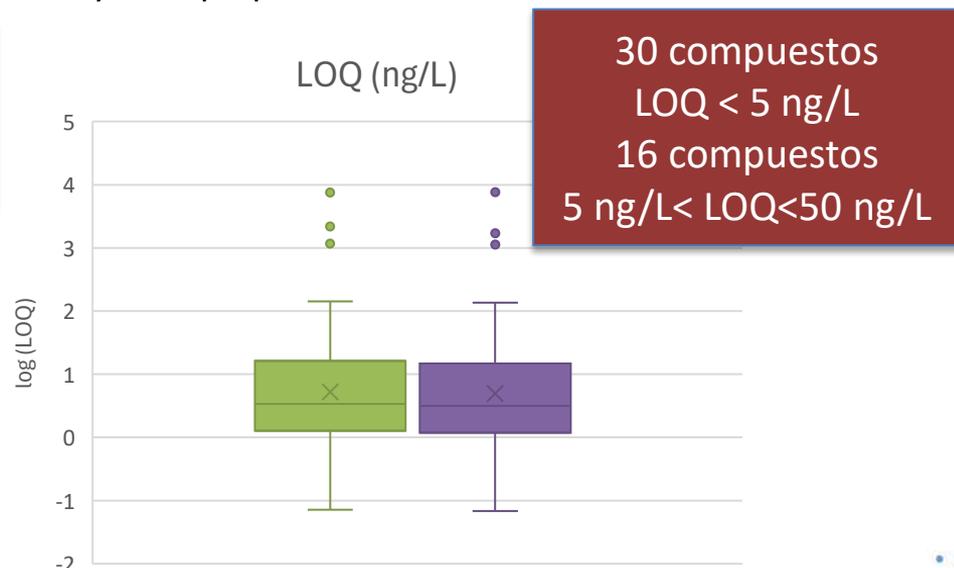
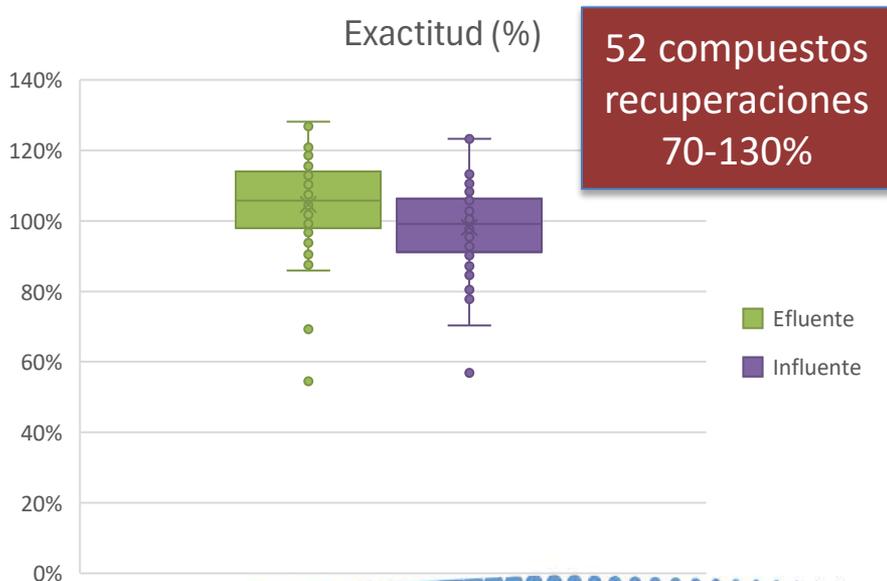
Monitorización referida a aguas:

- Para todas las aglomeraciones de 10 000 he o más, los Estados miembros velarán por que las autoridades competentes o los organismos apropiados controlen, en las entradas y salidas de las depuradoras de aguas residuales urbanas, la concentración y las cargas en las aguas residuales urbanas de los siguientes elementos:
 - (a) contaminantes que pueden encontrarse en las aguas residuales urbanas enumerados en:
 - Anexos VIII y X de la Directiva 2000/60/CE, anexo I de la Directiva 2008/105/CE, anexo I de la Directiva 2006/118/CE y parte B del anexo II de la Directiva 2006/118/CE;
 - el anexo de la Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo
 - Anexo II del Reglamento (CE) nº 166/2006
 - Anexos I y II de la Directiva 86/278/CEE
 - (b) los parámetros enumerados en la parte B del anexo III de la Directiva (UE) 2020/2184
 - (c) los parámetros enumerados en el anexo I de la Directiva 2006/7/CE cuando se produzcan vertidos directos a las aguas de baño
 - (d) la presencia de microplásticos

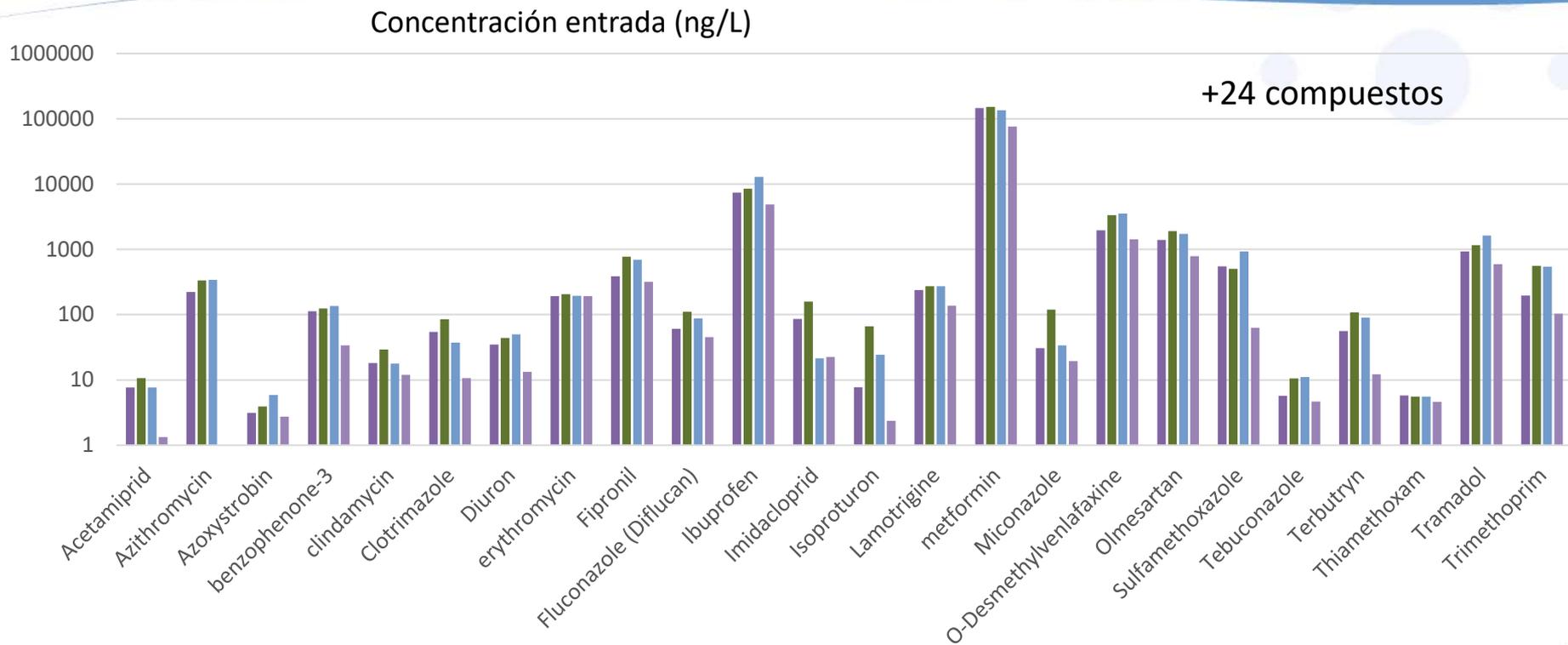
Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



- Otros contaminantes emergentes:
 - (a) Compuestos de la 3ª y 4ª lista de observación
 - (b) Compuestos de la directiva de aguas superficiales y de la propuesta de modificación



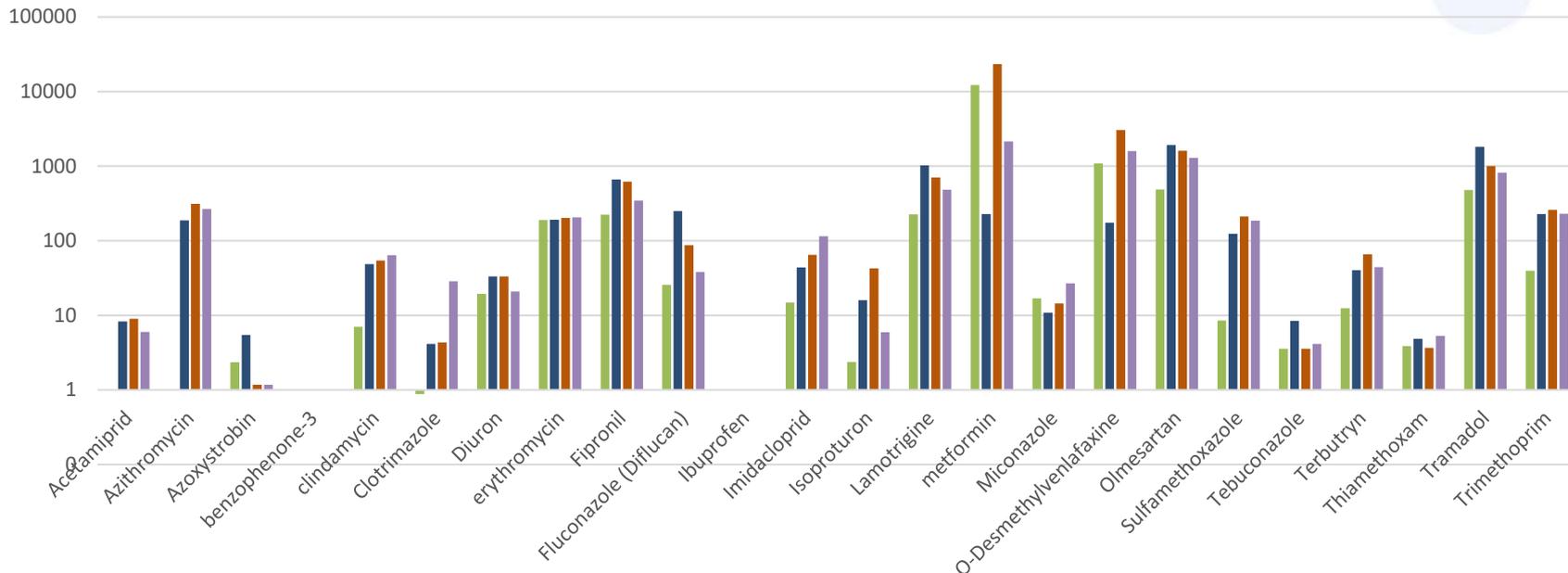
Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU



Concentración salida (ng/L)



■ BW 01 WW 03 ■ BW 02 WW 04 ■ BW 03 WW 05 ■ BW 04 WW 04

Interreg



Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia

España - Portugal





CONCLUSIONES

- La DARU representa un importante reto analítico
- Metodología analítica de determinación: HPLC-MS/MS
- Diversas opciones analíticas de preparación de muestra: inyección directa, SPE online, SPE offline
- Baja eliminación los compuestos indicadores en las EDAR muestreadas
- Metodología adecuada para la determinación de otros contaminantes emergentes recogidos en diferentes regulaciones



Desarrollo y aplicación de metodologías químicas de alto rendimiento para evaluar el cumplimiento de la DARU

Rosario Rodil



Interreg



Cofinanciado por
la Unión Europea
Cofinanciado pela
União Europeia

España – Portugal

