



Consell Superior d'Investigacions  
Científiques.  
Departament de Química Ambiental

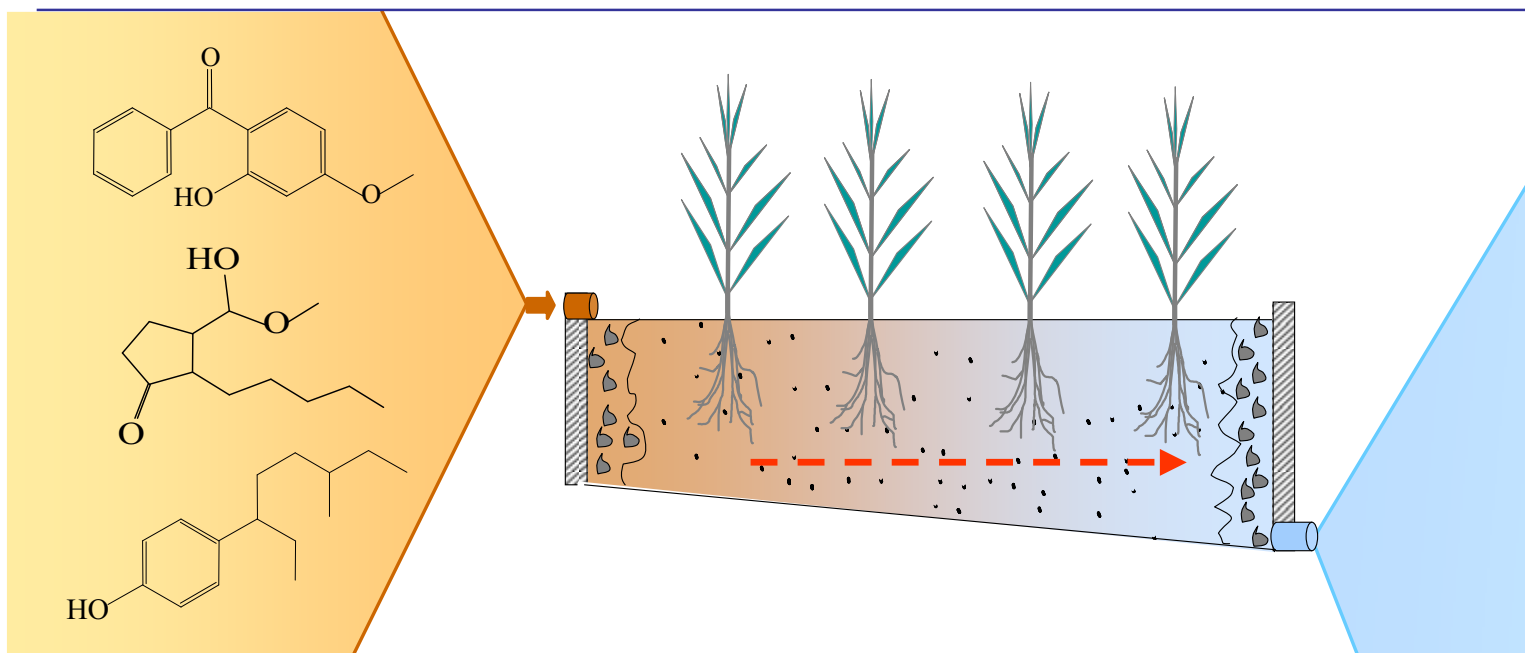


Universitat de Barcelona  
Facultat de Química  
Departament de Química Analítica

## 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*



Facultat de Química. Departament de Química Analítica

Programa de doctorat  
“Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució”  
*Bienni 2003-2005*

Memòria presentada per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona

**Víctor Matamoros**

**Director de Tesi**

Prof. Inv. Josep M. Bayona  
Departament de Química Ambiental  
Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals  
Consell Superior d'investigacions Científiques

**Ponent de Tesi**

Prof. Ramon Companyó  
Departament de Química Analítica  
Facultat de Químiques  
Universitat de Barcelona

Barcelona, 30 d'octubre del 2007

## Agraïments

Quan s'acaba l'escriptura d'una tesi doctoral és moment de mirar enrere i veure tot allò que s'ha fet, els moments viscuts, les experiències guanyades. Moments divertits i d'altres no tant. Tot passa pel davant en pocs segons, és la fi d'una etapa. Tanmateix és una etapa que ens forma una mica més com a persones i ens obre les portes del difícil i no menys entranyable món de la recerca. Un món que tot just ara s'inicia, en el qual l'esforç diari i la sort hi juguen un paper cabdal.

Considero que he tingut molta sort de caure en aquest grup, on a més de les tasques de recerca he pogut crear molt bons amics.

Abans que res m'agradaria donar les gràcies al meu director de tesi, el Prof. Josep M. Bayona, per la gran ajuda aportada al llarg del transcurs de tota la tesi doctoral, sense ell aquesta tesi no hagués estat possible.

Agrair al Prof. Ramon Companyó per acceptar ser el tutor d'aquesta tesi i ajudar-me en tot allò que he necessitat.

Com no donar les gràcies a tota la gent del laboratori, tant als que hi són actualment com als que ja han marxat, per aquests meravellosos anys passats plegats. Al Roberto, Èric, Laura, Jasmina, Carlos, les Núries (I, II i III), Àlex, Joan, Carmen, Patrícia, al petit (Lluïset), Diana, Claudio, Sergi i molta gent més que segur que em deixo. A tota la gent del departament i en especial a la Roser, a la Dori i a la Rosa Mas. Als amics de la universitat, pels bons anys passats plegats.

A la gent de la UPC, al Dr. Joan Garcia per la seva ajuda al llarg d'aquests anys de tesi, a l'Eduardo, encara recordo ara aquells dinars de campanya (Les Franqueses, Platja d'Aro, Mataró...), al Jaume, a la Paula i la Araceli.

A la gent del departament de Biologia de Plantes de la Universitat d'Aarhus, per la seva càlida acollida. Agrair com no, l'experiència aconseguida en el camp dels aiguamolls de mans del Prof. Hans Brix i el Dr. Carlos Arias.

A la meva família i a l'Anna, per estar sempre al meu costat.

ÍNDEX .....	I
RESUM./SUMMARY .....	III
ACRÒNIMS .....	V

## **CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ.**

1.1 Contaminants orgànics.....	5
1.1.1 Fàrmacs i productes d'higiene personal.....	5
1.1.1.1 Descripció dels PPCPs estudiats.....	5
1.1.1.2 Origen i destí final en el medi.....	9
1.1.1.3 Toxicologia i valoració de risc.....	11
1.1.1.4 Determinació de PPCPs en mostres ambientals.....	13
1.1.1.4.1 Preparació de mostra.....	13
1.1.1.4.2 Separació cromatogràfica.....	15
1.1.1.4.3. Detecció.....	17
1.1.2 Trihalometans.....	18
1.1.2.1 Introducció.....	18
1.1.2.2 Determinació de THMs en mostres aquoses.....	20
1.1.3 Contaminants orgànics prioritaris i altres herbicides.....	22
1.1.3.1 Introducció.....	22
1.1.3.2 Determinació de substàncies prioritàries en aigües.....	23
OBJECTIUS DE LA TESI DOCTORAL.....	25

## **CAPÍTOL 2: SISTEMES TOUS PER AL TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS. EL CAS DELS AIGUAMOLLS CONSTRUÏTS**

2.1. Tractament d'aigües residuals mitjançant sistemes tous.....	29
2.1.1 Tipus d'aiguamolls.....	30
2.1.2 Limitacions dels aiguamolls construïts.....	32
2.1.3 El cas de Catalunya.....	32
2.2. Estructura general del capítol.....	33
2.3 Aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal.....	34
2.3.1 Eliminació de fàrmacs i productes d'higiene personal.....	35
2.3.1.1 Introducció.....	35
2.3.1.2 <b>Article 1:</b> Behavior of Selected Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilot-Scale Study.....	37
2.3.1.3 <b>Article 2:</b> Article 2: Pharmaceutical products behaviour in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosms experiment .....	45
2.3.1.4 <b>Article 3:</b> Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Subsurface Flow Constructed Wetlands.....	61
2.3.1.5 Discussió de les metodologies analítiques.....	74
2.3.1.6 Discussió general dels resultats.....	82

2.3.2 Eliminació de substàncies prioritàries de la Directiva Marc.....	84
2.3.2.1 Introducció.....	84
2.3.2.2 <b>Article 4:</b> Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening.....	85
2.3.2.3 Discussió de les metodologies analítiques.....	94
2.3.2.4 Discussió general dels resultats.....	96
2.4 Aiguamolls construïts de flux subsuperficial vertical.....	99
2.4.1 Introducció.....	99
2.4.2 <b>Article 5:</b> Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter.....	101
2.4.3 Discussió de les metodologies analítiques.....	113
2.4.4 Discussió general dels resultats.....	114
2.5 Aiguamolls construïts de flux superficial.....	116
2.5.1 Introducció.....	116
2.5.2 <b>Article 6:</b> Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent.....	117
2.5.3 Discussió de les metodologies analítiques.....	127
2.5.4 Discussió general dels resultats.....	128
<b>CAPÍTOL 3: AVALUACIÓ DE LA FORMACIÓ DE SUBPRODUCTES DE DESINFECCIÓ DURANT LA REGENERACIÓ D'AIGÜES RESIDUALS</b>	
3.1 Introducció.....	133
3.2 Estructura del capítol.....	135
3.3 <b>Article 7:</b> Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain.....	137
3.4 Discussió de les metodologies analítiques.....	157
3.5 Discussió general dels resultats.....	148
<b>CAPÍTOL 4: CONCLUSIONS/CONCLUSIONS.....</b>	<b>153</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>161</b>
<b>ANNEX I.....</b>	<b>175</b>
Chapter: Behavior of emerging pollutants in constructed wetlands Book: Emerging contaminants from industrial and municipal wastewaters. The Handbook of Environmental Chemistry (Springer).	
<b>ANNEX II.....</b>	<b>197</b>
Article: Els aiguamolls construïts: una tecnologia sostenible per l'eliminació de fàrmacs i productes d'higiene personal d'aigües residuals domèstiques. Societat Catalana de Química.	

## Resum

Tant el desenvolupament humà com l'assoliment d'un bon estat ecològic dels ecosistemes requereixen d'una aigua de qualitat. En aquest sentit, els processos de depuració i regeneració de l'aigua residual són claus per tal de garantir una gestió sostenible d'aquest recurs.

El treball dut a terme en la present tesi es desglossa en dos grans blocs. El primer d'ells es centra en l'estudi del comportament dels contaminants orgànics durant el seu tractament en aiguamolls construïts i el segon té en consideració la formació de subproductes de desinfecció durant el procés de regeneració.

Els contaminants orgànics estudiats en la present Tesi pertanyen al grup dels fàrmacs i productes d'higiene personal (PPCPs), al de les substàncies prioritàries establertes com a tals en la Directiva Marc de l'Aigua 2000/60/EC i als subproductes de desinfecció. En aquest sentit s'han desenvolupat metodologies analítiques aplicades a l'anàlisi d'aquests compostos tant en aigües com en sòlids suspesos i sediments.

L'estudi del comportament d'aquests compostos en aiguamolls construïts (de flux superficial i subsuperficial) s'ha realitzat des de dos enfocaments diferents. El primer d'ells és la injecció directa dels contaminants d'estudi, conjuntament amb un traçador mentre que el segon estudia l'atenuació dels PPCPs presents a l'aigua residual a mesura que aquests travessen l'aiguamoll.

Com a resultat d'aquest estudi s'ha constatat una major eficiència en l'eliminació de gran part dels contaminants en aquells sistemes on hi predominen les rutes metabòliques aeròbiques. En aquest sentit, la transferència d'oxigen als aiguamolls a través de la vegetació s'ha vinculat amb un increment en l'eliminació de contaminants orgànics. D'altra banda, es demostra com les interaccions d'aquests compostos amb la matèria orgànica i el conjunt de la rizosfera tenen un paper clau a l'hora d'eliminar-los, sobretot quan es tracta de compostos més hidrofòbics.

Finalment, en l'estudi de la formació de subproductes de desinfecció en aigües residuals regenerades, s'ha demostrat que la presència d'amoni en els efluentes de les EDARs disminueix el risc de formació de trihalometans, essent un paràmetre clau per tal de controlar la formació d'aquests compostos.

## Summary

Water of quality is a scarce and essential resource for human development. Then wastewater treatment and water reuse and reclamation are of high importance in order to assure a sustainable management of this resource.

The work carried out in this thesis has been splitted in two parts, the first one related to the study of the behavior of organic pollutants in constructed wetlands and the other one to the evaluation of disinfection by-products formation during regeneration processes.

The organic pollutants considered can be classified in three classes; pharmaceutical and personal care products (PPCPs), the ones included as priority substances by the EU Framework Directive 2000/60/EC and the disinfection by-products. In this sense, analytical methodologies have been developed in order to analyze these compounds in water, suspended solids and sediments.

The behavior of these compounds in constructed wetlands (surface and subsurface flow) has been assessed by both, the injection of pollutants with a tracer, and by studying the attenuation of organic pollutants already present in raw wastewater.

As a result of these studies, it has been observed the highest removal efficiencies in vertical flow constructed wetlands where organic matter removal is predominantly by aerobic pathways. Consequently a positive vegetation effect has been observed due to its increase on oxygen transfer to the system. On the other hand, it has been shown that organic pollutants have a high interaction with the organic matter and the rizosphere and that is more relevant for the hydrophobic ones.

Finally, in the study of disinfection by-products formation, it was observed that the presence of ammonium in WWTPs effluents decrease the risk of trihalomethanes formation.

## ACRÒNIMS

ACA	Agència Catalana de l'Aigua
BAF	<i>Bioaccumulation Factor</i> , factor de bioacumulació
BSTFA	<i>N,O-bis-trimethylsilyl-trifluoroacetamide</i> , N,O-bi-trimetilsilil trifluoroacetamida
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i> , demanda química d'oxigen
DB-1	100% dimetilpolisiloxà
DB-5	5% fenil, dimetilpolisiloxà
DBO <sub>5</sub>	<i>Biological Oxygen Demand</i> , demanda biològica d'oxigen a cinc dies
DTE	<i>Dithioerytrol</i> , ditioeritrol
DVB/CAR/PDMS	Fibra de divinilbenzè/carboxè/polidimetilsiloxà
EC50	<i>Half Maximal Effective Concentration</i> , concentració a la qual es dona el 50% de la resposta màxima
ECD	<i>Electron Capture Detector</i> , detector de captura d'electrons
EDAR	Estació Depuradora d'Aigües Residuals
ETAP	Estació de Tractament d'Aigües Potables
GC	<i>Gas Chromatography</i> , cromatografia de gasos
HFCW	<i>Horizontal Flow Constructed Wetland</i> , aiguamoll construït de flux horitzontal
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , cromatografia líquida d'alta resolució
HRT	<i>Hydraulic Residence Time</i> , temps de residència hidràulica
HS	<i>Headspace</i> , espai d'aire confinat en equilibri amb una mostra aquosa
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> , agència internacional de recerca sobre el càncer
LC	<i>Liquid Chromatography</i> , cromatografia de líquids
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i> , extracció líquid-líquid
LOD	<i>Limit of Detection</i> , límit de detecció
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> , límit de quantificació
MBR	<i>Membrane Bioreactor</i> , bioreactor de membra



---

MIP	<i>Molecular Imprinted Polimer</i> , polímer d'impressió molecular
MS	<i>Mass Spectrometry</i> , espectrometria de masses
MSTFA	<i>N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide</i> , N-metil, N-trimetilsilil-trifluoroacetamida
MTBSTFA	<i>N-(tert-butyl dimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide</i> , N-(tert-butildimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida
MXR	<i>Multixenobiotic Resistance</i> , resistència multixenobiòtica
NDMA	<i>Nitrosodimethylamine</i> , Nitrosodimetilamina
NPD	<i>Nitrogen and phosphor detector</i> , detector de fòsfor i nitrogen
OMS	Organització Mundial de la Salut
PEC	<i>Predicted environmental concentration</i> , concentració ambiental estimada
PFBBBr	<i>Pentafluorobenzyl bromide</i> , bromur de pentafluorobenzil
PNEC	<i>Predicted Non Effect Environmental Concentration</i> , concentració ambiental a la qual no presenta efecte
PPCPs	<i>Pharmaceutical and Personal Care Products</i> , fàrmacs i productes d'higiene personal
PSE	<i>Pressurized Solvent Extraction</i> , extracció en solvent a alta pressió
PT	<i>Purge and Trap</i> , sistema de purga i captura
RAM	<i>Restricted Access Media</i> , fase d'accés molecular restringit
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , desviació estàndard relativa
SFCW	<i>Surface Flow Constructed Wetland</i> , aigüamoll construït de flux superficial
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , extracció en fase sòlida
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> , microextracció en fase sòlida
SSFCW	<i>Subsurface Flow Constructed Wetland</i> , aigüamoll construït de flux subsuperficial
TBA-HSO <sub>4</sub>	<i>Tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate</i> , hidrogen sulfat de tetrabutilamoni
THMs	Trihalometans
TMSH	<i>Trimethylsulfonium hydroxide</i> , hidròxid de trimetilsulfoni.
TMSI	<i>Trimethylsilylimidazole</i> , trimetilsilil d'imidazole

TOC	<i>Total Organic Carbon</i> , carboni orgànic total
TSCF	<i>Transpiration Stream Concentration Factor</i> , factor de concentració per corrent de flux de transpiració
TSS	<i>Total Suspended Solids</i> , sòlids suspesos totals
UPLC	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> , cromatografia líquida d'ultra resolució
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> , agència de protecció ambiental dels Estats Units
UV	Ultraviolat
VFCW	<i>Vertical Flow Constructed Wetland</i> , aiguamoll construït de flux vertical
WS	<i>Willow Systems</i> , sistemes de salzes
$\sigma^2/\tau^2$	Variança normalitzada
$\tau$	Temps de residència mig
$\Phi^0$	Temps de retard normalitzat