

CONTAMINANTES EMERGENTES EN LOS RECURSOS HÍDRICOS DE LA VEGA DE GRANADA Y DE LA CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE (MÁLAGA)

Marta Inés Llamas Dios ⁽¹⁾, Iñaki Vadillo Pérez ⁽¹⁾, Pablo Jiménez Gavilán ⁽¹⁾, Pablo Lara Martín ⁽²⁾, María de la Luz Tovar Salvador ⁽²⁾, Rubén Ríos Quintero ⁽²⁾, Lucía Ojeda ⁽¹⁾, Juan Antonio Luque Espinar ⁽³⁾, José Benavente Herrera ⁽⁴⁾.

- (1) Grupo de Hidrogeología, Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga. mllamas@uma.es, vadillo@uma.es, pgavilan@uma.es, luciaor@uma.es
- (2) Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, CEIMAR, 11510 Puerto Real, Cádiz. pablo.lara@uca.es, luz.tovar@uca.es, ruben.rios@uca.es
- (3) Instituto Geológico y Minero de España, Oficina de Granada. ja.luque@igme.es
- (4) Departamento de Geodinámica e Instituto de Investigación del Agua, Universidad de Granada, 18071 Granada jbenaven@ugr.es

RESUMEN

Se presentan los resultados de análisis de contaminantes emergentes de campañas de muestreo de finales de 2021 en los recursos hídricos de la Vega de Granada y de la cuenca del Río Guadalhorce, en la provincia de Málaga. El estudio se ha centrado en las aguas subterráneas de los acuíferos aluviales y en las aguas superficiales relacionadas. Todas las muestras presentaban un contenido detectable en contaminantes emergentes. Se encontraron 80 sustancias distintas, al menos una vez, que pueden clasificarse, según su uso, como productos de cuidado personal, edulcorantes artificiales, sustancias derivadas del consumo de drogas de abuso y fármacos de distintas aplicaciones (antibióticos, antiinflamatorios, reguladores lipídicos, analgésicos, diuréticos, etc.). Las concentraciones oscilan entre 0,02 ng/L y 3,5 mg/L. En la depresión de Granada, 11 compuestos se detectaron en más del 75% de las muestras, 19 se detectaron en más del 50% y 35 se detectaron en más del 25% de las muestras. En la cuenca del Guadalhorce, 12 compuestos se detectaron en más del 75% de las muestras, 27 se detectaron en más del 50% y 53 compuestos se detectaron en más del 25% de las muestras. Estos resultados preliminares se enmarcan en una investigación sobre la distribución espacial y temporal de este tipo de contaminantes en sistemas hidrogeológicos del sur peninsular.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, aguas subterráneas, aguas superficiales, acuíferos detríticos

1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes, también conocidos como contaminantes de preocupación emergente, denomina a grupos de sustancias como productos farmacéuticos, productos de cuidado personal (como fragancias, repelentes de insectos para la piel, filtros solares, etc.), drogas de abuso, entre otros. Se trata de contaminantes que en su mayoría derivan de un uso doméstico y que llegan al medio principalmente a través de los vertidos de aguas residuales a los cauces. Por las relaciones río-acuífero o a través de retornos de riego de aguas captadas de la red hídrica, estos compuestos pueden alcanzar las aguas subterráneas (Lapworth *et al.*, 2012; Llamas-Dios *et al.*, 2021; Llamas *et al.*, 2022; 2023). Otras prácticas como la fertilización con purines o la reutilización de lodos de depuradora como abono para los cultivos

también puede suponer un aporte de fármacos y otros compuestos orgánicos antropogénicos a los acuíferos (Biel-Maeso *et al.*, 2019).

El 26 de octubre de 2022, la Comisión Europea publicó una propuesta de enmienda para la Directiva Marco del Agua (2000/60/EC), la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/EC) y la Directiva de las Normas de Calidad Ambiental en el ámbito de la política de aguas (2008/105/EC). En dicha propuesta se incorporan nuevos estándares de calidad para las aguas superficiales y subterráneas incluyendo compuestos emergentes, como algunos antibióticos y otros fármacos (Comisión Europea, 2022a; 2022b).

Los resultados presentados en esta comunicación forman parte de una investigación en curso en la que se han tomado muestras de aguas subterráneas y superficiales de cuatro áreas del sur peninsular: la Vega de Granada, la cuenca del Río Guadalhorce, el acuífero aluvial del Río Vélez y la cuenca endorreica de la Laguna de Fuente de Piedra. Estas tres últimas están situadas en la provincia de Málaga. Se han llevado a cabo dos campañas de muestreo en cada área de estudio: en época de recarga y de estiaje. El objetivo es investigar la distribución de un amplio grupo de contaminantes emergentes y su respuesta ante diferentes situaciones hidrodinámicas.

En la presente comunicación, se muestran los resultados de las dos primeras campañas (estiaje) llevadas a cabo en 2021 en la cuenca del Río Guadalhorce (Málaga) y en la Vega de Granada.

2. ZONAS DE ESTUDIO

El trabajo ha incluido los acuíferos detríticos de la depresión de Granada (M.A.S. 051.032) y de la cuenca del Río Guadalhorce, en la provincia de Málaga, y las aguas superficiales ligadas a dichos acuíferos. Las masas de agua subterránea (M.A.S.) monitorizadas en la cuenca del Río Guadalhorce son la M.A.S. del Bajo Guadalhorce (060.037), de Llanos de Antequera-Vega de Archidona (060.033) y de Sierra de Teba-Almargen-Campillos (060.035; Fig. 1).

El acuífero de la depresión de Granada (200 km²), o Vega de Granada, está situado en el centro de la cuenca del tramo superior del Río Genil (Fig. 1). Es la zona de mayor consumo de agua de la cuenca, debiendo satisfacer la demanda de 120 km² de cultivos de regadío y de aproximadamente 550.000 habitantes (Castillo *et al.*, 2010). El Río Genil nace en Sierra Nevada (de hasta 3470 m s.n.m), llega a la Vega de Granada (alrededor de 550 m s.n.m), donde recibe el aporte de varios tributarios, y la recorre de este a oeste. El acuífero corresponde al relleno sedimentario (Holoceno) de una depresión tectónica, con una estructura multicapa con niveles de gravas, arenas, limos y arcillas, situado sobre el contacto entre las Zonas Interna y Externa de la Cordillera Bética (Mateos *et al.*, 2017).

La cuenca del Río Guadalhorce (3.175 km²) está dividida en dos sectores por elevaciones montañosas (Fig. 1). La subcuenca superior está situada a una altitud de 300-600 m s.n.m. y la subcuenca inferior a 0-200 m s.n.m. La hidrología de la cuenca baja está influenciada por un sistema de embalses que recoge las aguas de la parte alta. Las demandas de agua se satisfacen con la explotación del agua subterránea y el agua de los embalses. Éstos son la principal fuente de abastecimiento de la ciudad de Málaga, que concentra la mayor parte de la población de la región (alrededor de 600.000; BOJA, 2013). La agricultura consume la mayor parte de los recursos hídricos (75%; BOJA, 2013). Más del 50% del área de la cuenca está ocupada por cultivos, concentrándose la de regadío en las llanuras aluviales de la Vega de Antequera y del Bajo Guadalhorce. Hay una alta presencia de instalaciones de ganadería intensiva en el noroeste

de la cuenca. Las masas de agua subterráneas estudiadas están compuestas por acuíferos detríticos libres situados en las planicies de la cuenca superior e inferior. El acuífero del Bajo Guadalhorce está formado por sedimentos aluviales (Cuaternario): gravas, arenas, limos y arcillas (Urresti-Estala, 2016); el de Llanos de Antequera-Vega de Archidona está formado por depósitos Cuaternarios y Neógenos como areniscas calcáreas y sedimentos aluviales (Carrasco-Cantos, 1986); y la masa de agua subterránea de Sierra de Teba-Almargen-Campillos está compuesta por dos acuíferos detríticos (calcarenitas, conglomerados y margas del Mioceno y materiales detríticos de origen fluvial del Cuaternario) y un acuífero carbonático formado por calizas Jurásicas (Carrasco-Cantos *et al.*, 2007)

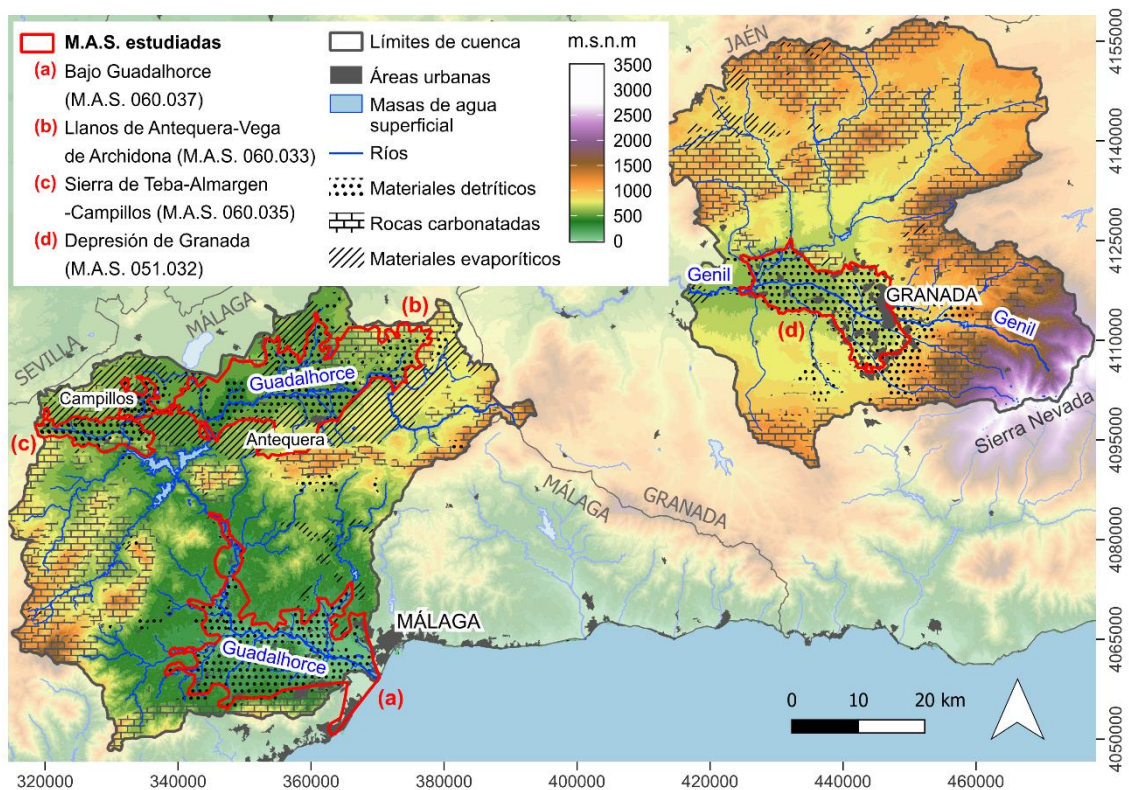


Figura 1. Mapa topográfico y de litología simplificada de las zonas de estudio en la depresión de Granada y la cuenca del Río Guadalhorce (Málaga).

3. METODOLOGÍA

La campaña de muestreo en la cuenca del Río Guadalhorce se llevó a cabo en noviembre de 2021 e incluyó 28 puntos de muestreo (Fig. 2): 13 de aguas subterráneas y 15 de aguas superficiales. La campaña en la depresión de Granada se realizó en septiembre de 2021 e incluyó 40 puntos de muestreo: 28 de aguas subterráneas y 12 de aguas superficiales (Fig. 2). Los puntos de muestreo de agua subterránea son en su mayoría pozos de bombeo dedicados a irrigación. Otros puntos de agua subterránea incluyen piezómetros y un manantial (Torrox, en Sierra de Teba-Almargen-Campillos).

Las muestras se recogieron en botellas de vidrio ámbar, con tapón de teflón, y fueron transportadas en neveras portátiles con hielo (temperatura < 4°C) hasta su análisis en el laboratorio del departamento de Química Física en la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz. Se analizaron los compuestos orgánicos con dos métodos en función de las características de los compuestos: extracción en fase sólida seguida de cromatografía líquida de ultra resolución acoplada a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (Baena-

Nogueras *et al.*, 2016); y extracción por adsorción con barras magnéticas agitadoras (Pintado-Herrera *et al.*, 2014) seguida de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (Pintado-Herrera *et al.*, 2016).

También se realizaron medidas *in situ* de parámetros físico-químicos (conductividad eléctrica, temperatura, pH, Eh y oxígeno disuelto) y se tomaron muestras para el análisis de iones mayoritarios e isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$).

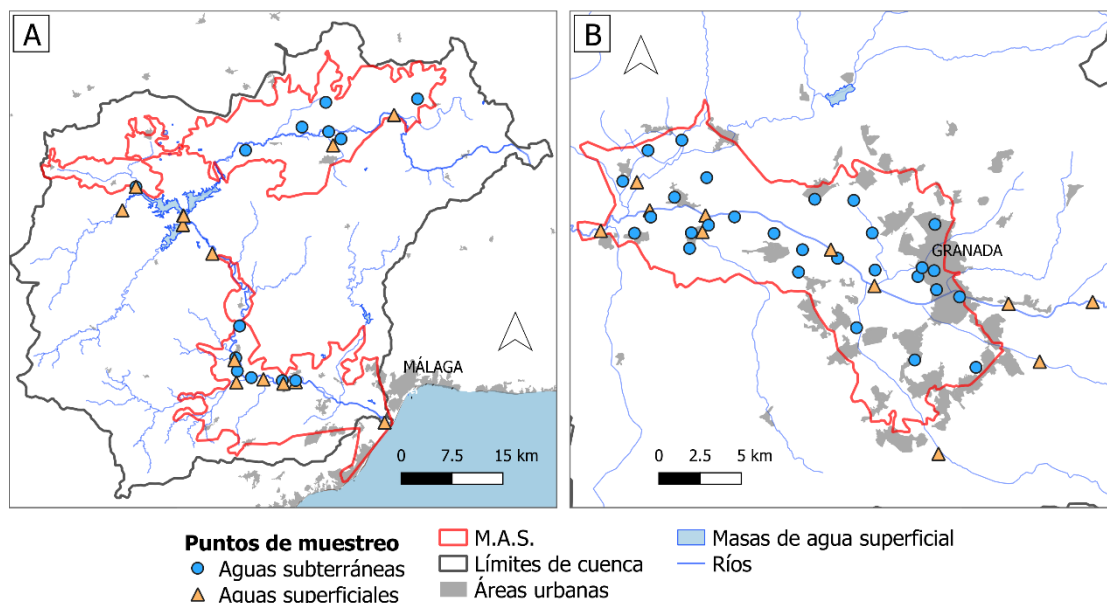


Figura 2. Red de muestreo de aguas subterráneas y superficiales en la cuenca del Río Guadalhorce (A) y en la depresión de Granada (B)

4. RESULTADOS

En las figuras 3 y 4 se muestran las frecuencias de detección y los rangos de concentración de los compuestos emergentes detectados pertenecientes a los grupos de PCPs (Productos de Cuidado Personal), fármacos (entre ellos, antibióticos), edulcorantes artificiales y drogas de abuso, en los recursos hídricos de la cuenca del Río Guadalhorce (Fig. 3) y de la depresión de Granada (Fig. 4).

En la cuenca del Guadalhorce se detectaron y cuantificaron, al menos una vez, 15 antibióticos, 21 productos farmacéuticos de otro tipo (incluyendo antiinflamatorios, reguladores lipídicos, diuréticos, medicamentos de uso psiquiátrico, etc.), 18 sustancias derivadas del consumo de drogas de abuso (alcohol, cannabis, cocaína, etc.), 5 edulcorantes artificiales y 16 sustancias derivadas de productos de cuidado personal (fragancias, repelentes de insectos para la piel, antibacterianos presentes en jabones, etc.; Fig. 3). En la depresión de Granada se detectaron y cuantificaron 14 antibióticos, 23 fármacos de otro tipo, 18 sustancias derivadas del consumo de drogas de abuso, 5 edulcorantes artificiales y 16 sustancias derivadas de productos de cuidado personal (Fig. 4).

En ambas zonas, en general, los fármacos, incluidos los antibióticos, están más presentes en aguas superficiales que en subterráneas, y normalmente se hayan en mayor concentración también en las primeras. Esto puede ser debido a que estas sustancias llegan al medio principalmente a través de vertidos de aguas residuales a los cauces, pero también a cierta capacidad de atenuación de los acuíferos frente a estos contaminantes.

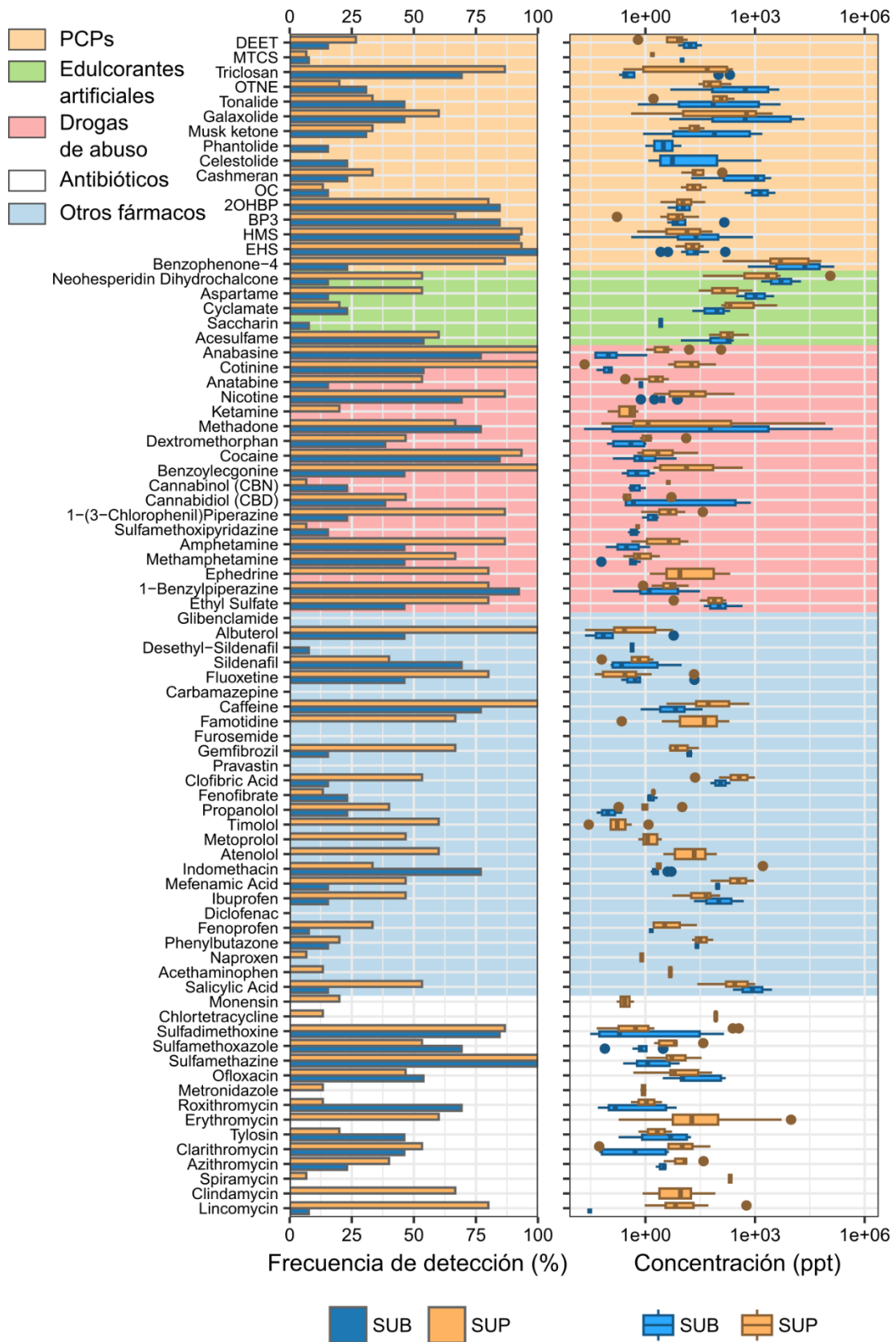


Figura 3. Frecuencia de detección (%) y rangos de concentración (ppt) de los contaminantes emergentes detectados en los puntos de muestreo de aguas subterráneas (SUB) y superficiales (SUP) de en las M.A.S de la cuenca del Río Guadalhorce. PCPs: Productos de Cuidado Personal.

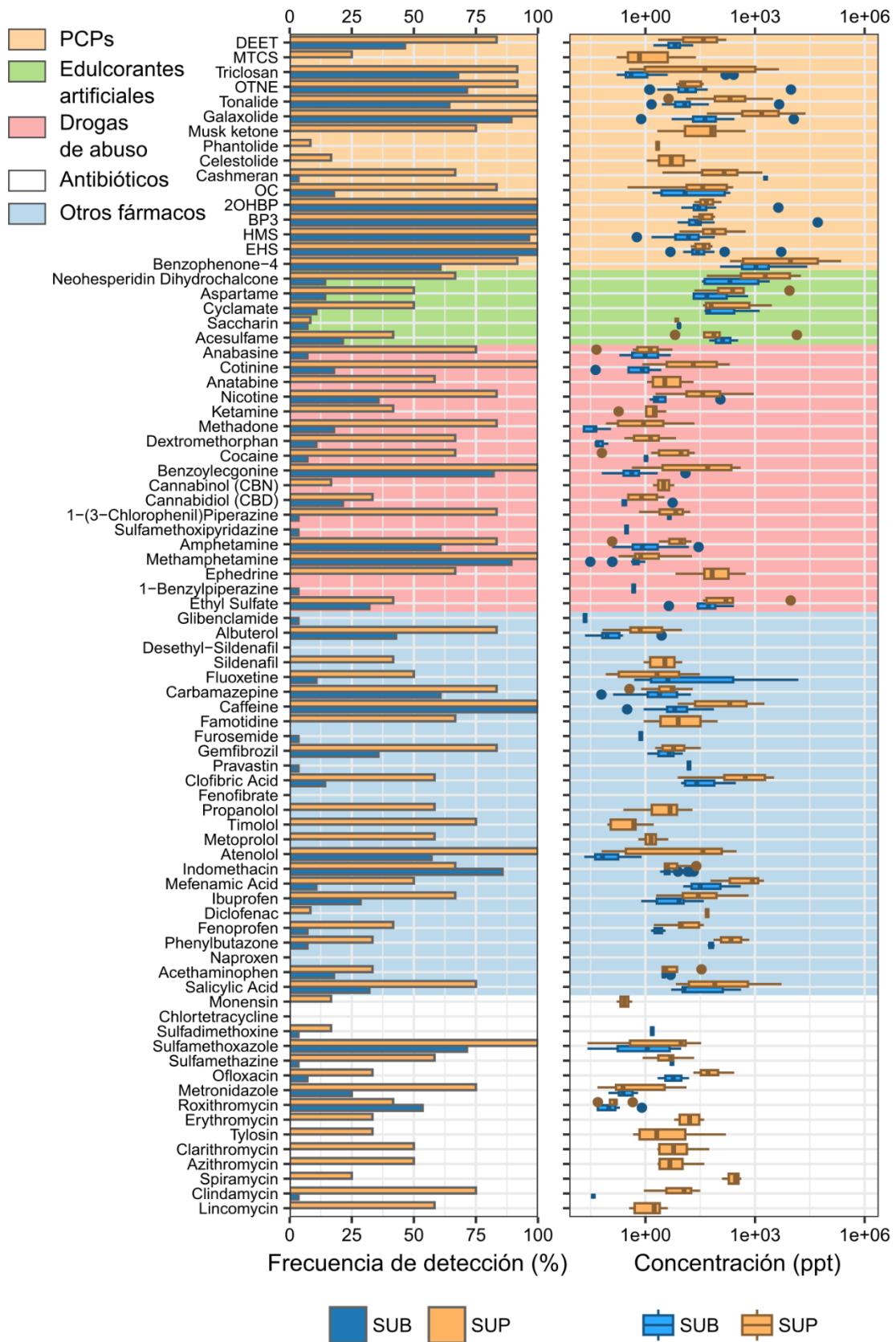


Figura 4. Frecuencia de detección (%) y rangos de concentración (ppt) de los contaminantes emergentes detectados en los puntos de muestreo de aguas subterráneas (SUB) y superficiales (SUP) de en las M.A.S de la depresión de Granada. PCPs: Productos de Cuidado Personal.

Los antibióticos se detectaron con mayor frecuencia en las aguas subterráneas del Guadalhorce que en las de Granada. Igualmente, la frecuencia de detección de las drogas de abuso en aguas subterráneas es mayor en el Guadalhorce que en Granada. Los productos de cuidado personal son el grupo de compuestos que se han detectado con mayor frecuencia en ambas zonas, y tanto en aguas subterráneas como en superficiales. Los edulcorantes artificiales han sido detectados en más muestras de agua superficial y son uno de los grupos de compuestos que mayor concentración presenta, junto con los PCPs. Esto puede deberse a vertidos puntuales en los cauces superficiales.

Varios compuestos destacan por su alta frecuencia de detección y/o concentración. Por ejemplo, el triclosán (antibacteriano presente en jabones y pastas de dientes), la fragancia galaxolide, benzophenone-4 (filtro UV), la metadona, la cocaína y su metabolito (benzoylecgonina), la cafeína, antibióticos de la familia de los sulfonamidas, incluido el sulfamethoxazole (Fig. 3 y 4).

El antibiótico sulfamethoxazole ha sido incluido como estándar de calidad en aguas subterráneas en la propuesta de enmienda de las directivas de aguas (Comisión Europea, 2022) y su límite admisible se ha fijado en 0,01 µg/L (10 ng/L). Habiendo sido detectado en el 70% y el 100% de las muestras de agua subterránea y superficial de la depresión de Granada, la concentración máxima detectada en aguas subterráneas ha sido de 9,5 ng/L. En aguas superficiales, la concentración máxima de sulfamethoxazole ha sido de 33,7 ng/L. En la cuenca del Guadalhorce, el sulfamethoxazole se ha detectado en un 69% y 53% de las muestras de agua subterránea y superficial, respectivamente, y con un máximo de 3 ng/L y 38,2 ng/L en aguas subterráneas y superficiales, respectivamente. Por tanto, dicho límite no se ha sobrepasado en aguas subterráneas. No se ha establecido el sulfamethoxazole como estándar de calidad en aguas superficiales (Comisión Europea, 2022a).

El antibiótico erythromycin se detectó sólo en aguas superficiales y sobrepasó el límite admisible propuesto para aguas superficiales: 1 µg/L (1000 ng/L; Comisión Europea, 2022a) en tres puntos de muestreo en ríos de la cuenca del Guadalhorce, con concentraciones de $5,3 \times 10^3$ ng/L, $9,7 \times 10^3$ ng/L y 3.530×10^3 ng/L, este último en el río en el que vierte la depuradora de Antequera.

Se han propuesto también normas de calidad para aguas superficiales para el antibacteriano triclosán: 0,02 µg/L (20 ng/L; Comisión Europea, 2022a), presente en productos como jabones corporales y pastas de dientes. Este límite se supera en 6 muestras de agua de río de la Vega de Granada, con un máximo de $4,5 \times 10^3$ ng/L. Se supera también en 7 muestras de agua superficial en la cuenca del Guadalhorce, con un máximo de 248 ng/L.

Como estándar de calidad de aguas subterráneas se ha incluido además la sumatoria de fármacos detectados, que no debería superar los 0,25 µg/L (250 ng/L; Comisión Europea, 2022a). Este límite se supera en 3 muestras de agua subterránea de la depresión de Granada (10% de las muestras de agua subterránea tomadas en esta zona) y en 2 de la cuenca del Guadalhorce (15%). Este valor se supera también en 9 muestras de agua superficial de la depresión de Granada (75% de las muestras de agua superficial tomadas en esta zona) y en 10 de agua superficial de la cuenca del Guadalhorce (67%).

5. CONCLUSIONES

Se han muestreado aguas superficiales y aguas subterráneas de los acuíferos aluviales de la depresión de Granada y de la cuenca del Río Guadalhorce (Málaga). Todas las muestras presentaban un contenido detectable de contaminantes emergentes reflejando la ubicuidad que a menudo se atribuye a estas sustancias. Entre los compuestos analizados, se hayan 16 productos de cuidado personal (fragancias, repelente de insectos para la piel, filtros solares y antibacterianos presentes en productos cosméticos y de higiene personal), 5 edulcorantes artificiales, 18 sustancias derivadas del consumo de drogas de abuso, 15 antibióticos y 26 fármacos de otro tipo, incluyendo antiinflamatorios, reguladores lipídicos, diuréticos, fármacos de uso psiquiátrico, entre otros.

El grupo de sustancias detectados con mayor frecuencia tanto en aguas subterráneas como superficiales han sido los productos de cuidado personal. El resto de las sustancias se han detectado con mayor frecuencia en aguas superficiales que en subterráneas, lo que refleja potencialmente la principal vía de entrada de estos compuestos al medio hídrico: los vertidos de aguas residuales a los cauces, así como una posible capacidad de atenuación del suelo y los acuíferos.

En pocas ocasiones se han superado los estándares de calidad definidos en la propuesta de enmienda para la Directiva Marco del Agua (2000/60/EC), la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/EC) y la Directiva de las Normas de Calidad Ambiental en el ámbito de la política de aguas (2008/105/EC) presentada por la Comisión Europea el 26 de octubre de 2022. Sin embargo, dada la gran frecuencia de detección de la mayoría de los contaminantes encontrados, las altas concentraciones en algunos casos y el alto número de compuestos detectados, se considera conveniente estudiar más en detalle su distribución espacial y temporal en los recursos hídricos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una contribución del Grupo de Hidrogeología RNM-308 y del Grupo RNM-128 de la Junta de Andalucía, y se ha financiado con el proyecto “Comportamiento de contaminantes emergentes en recursos hídricos de cuencas antropizadas de Andalucía. Aplicación de isótopos estables para el reconocimiento de fuentes” (PID2021-124899OB-100).

REFERENCIAS

- Baena-Nogueras, R.M., González-Mazo, E., Lara-Martín, P. (2017). Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. *Sci. Total Environ.* 590–591: 643–654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.015>
- Biel-Maeso, M., Corada-Fernández, C., Lara-Martín, P. (2019). Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. *Water Res.* 150: 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.045>.
- BOJA (2013). Orden de 2 de julio de 2013, por la que se dispone la publicación de las determinaciones de contenido normativo del Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas aprobado por el Real Decreto 1331/2012, de 14 de sep., BOJA nº. 138. pp. 67–289

- Carrasco-Cantos, F. (1986). Contribución al conocimiento de la cuenca alta del río Guadalhorce: el medio físico. Hidrogeoquímica. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Carrasco-Cantos, F., Sánchez-García, D., Vadillo-Pérez, I. (2007). Sierra de Teba-Almargen-Campillos (M.A.S. 060.035). In: Durán-Valsero, J.J., Andreo-Navarro, B. (Eds.) Atlas hidrogeológico de la provincia de Málaga. Editorial: IGME: Madrid, España; Diputación Provincial de Málaga: Málaga, España. Volumen 2, 95–100.
- Castillo, A., Robles-Arenas, V., Sánchez-Díaz, L., Martín-Rosales, W. (2010). Evolución hidrogeológica del acuífero de la Vega de Granada (Andalucía, España) como base de gestión de los recursos hídricos subterráneos. In: Asociación Internacional de Hidrogeólogos- Grupo Argentino (Ed.). Estudios hidrológicos, hidrogeológicos y ambientales, como base de la gestión de los recursos hídricos. 10–83.
- Comisión Europea (2022a). Anexos de la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo que modifica la Directiva 2000/60/EC por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, la Directiva 2006/118/EC, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, y la Directiva 2008/105/EC, relativa a las normal de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. COM/2022/540 final.
- Comisión Europea (2022b). Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo que modifica la Directiva 2000/60/EC por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, la Directiva 2006/118/EC, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, y la Directiva 2008/105/EC, relativa a las normal de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. COM/2022/540 final.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163: 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.
- Llamas, M.I., Fernández-Valenzuela, P.J., Vadillo, I., Sanmiguel-Martí, M., Rambla-Nebot, J., Aranda-Mares, J.L., Jiménez-Gavilán, P. (2023). Study of the presence and environmental risk of organic contaminants policed by the European Union and other organic compounds in the water resources of a region overlapping protected areas: the Guadiaro River basin (southern Spain). *J. Environ. Manage.* 345: 118903. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118903>.
- Llamas, M.I., Jiménez-Gavilán, P., Luque-Espinar, J.A., Benavente-Herrera, J., Candela, L., Sanmiguel-Martí, M., Rambla-Nebot, J., Aranda-Mares, J.L., Vadillo-Pérez, I. (2022). Hydrogeological, hydrodynamic and anthropogenic factors affecting the spread of pharmaceuticals and pesticides in water resources of the Granada plain (Spain). *J. Hydrol.* 610: 127791. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127791>.
- Llamas-Dios, M.I., Vadillo, I., Jiménez-Gavilán, P., Candela, L., Corada-Fernández, C. (2021). Assessment of a wide array of contaminants of emerging concern in a Mediterranean water basin (Guadalhorce river, Spain): Motivations for an improvement of water management and pollutants surveillance. *Sci. Total Environ.* 788: 147822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147822>
- Mateos, R.M., Ezquerro, P., Luque-Espinar, J.A., Béjar-Pizarro, M., Notti, D., Azañón, J.M., Montserrat, O., Herrera, G., Fernández-Chacón, F., Peinado, T., Galve, J.P., Pérez-Peña, V., Fernández-Merodo, J.A., Jiménez, J. (2017). Multiband PSInSAR and long-period monitoring of land subsidence in a strategic detrital aquifer (Vega de Granada, SE Spain): An approach to support management decisions. *J. Hydrol.* 553: 71–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.07.056>

- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A. (2014). Atmospheric pressure gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (APGC-Tof-MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE). *Anal. Chim. Acta* 851: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.030>.
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A. (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *J. Chromatogr. A* 1429: 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- Urresti-Estala, B., Jiménez-Gavilán, P., Vadillo-Pérez, I., Carrasco-Cantos, F. (2016). Assessment of hydrochemical trends in the highly anthropised Guadalhorce River basin (southern Spain) in terms of compliance with the European groundwater directive for 2015. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23: 15990–16005. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6662-9>