



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Fuentes y Distribución de Microcontaminantes
Orgánicos Regulados y Emergentes en la Laguna
Costera del Mar Menor

D. Rubén Moreno González
2015

**INSTITUTO ESPAÑOL DE
OCEANOGRAFÍA**



**CENTRO OCEANOGRÁFICO DE MURCIA
GRUPO DE CONTAMINACIÓN MARINA**

UNIVERSIDAD DE MURCIA



**DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ANALÍTICA**

MEMORIA

Fuentes y distribución de microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en la laguna costera del Mar Menor

Presentada para optar al título de Doctor por

RUBÉN MORENO GONZÁLEZ

Murcia, 2015

**INSTITUTO ESPAÑOL DE
OCEANOGRAFÍA**



**CENTRO OCEANOGRÁFICO DE MURCIA
GRUPO DE CONTAMINACIÓN MARINA**

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada gracias a la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2009-014713 del Ministerio de Ciencia e Innovación (España). El trabajo de investigación se ha llevado a cabo en el Departamento de Contaminación Marina del Centro Oceanográfico de Murcia en el marco del siguiente proyecto: “*Distribución y efectos de microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en la laguna costera del Mar Menor (Murcia)*” (CTM2008-01832).

"Todo es dadá" - Desconfiad de dadá"

Dadaismo



MINISTERIO
DE ECONOMÍA Y
COMPETITIVIDAD



INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFÍA

CENTRO
OCEANOGRÁFICO
DE MURCIA

D. Víctor Manuel León León, Investigador Titular de OPI's del Instituto Español de Oceanografía en el Centro Oceanográfico de Murcia

INFORMA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "FUENTES Y DISTRIBUCIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS REGULADOS Y EMERGENTES EN LA LAGUNA COSTERA DEL MAR MENOR", realizada por D. Rubén Moreno González, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Centro Oceanográfico de Murcia, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia, se presenta como compendio de publicaciones debido a que la mayor parte del trabajo experimental realizado se ha publicado ya en revistas científicas especializadas de alto índice de impacto.

Murcia, a 26 de Octubre de 2015

Víctor Manuel León León



D. Rubén Moreno González, autor de la Tesis Doctoral titulada "FUENTES Y DISTRIBUCIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS REGULADOS Y EMERGENTES EN LA LAGUNA COSTERA DEL MAR MENOR"

INFORMA:

Mi aportación en las publicaciones presentadas en esta Tesis Doctoral ha sido:

1. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere* 92 (2013) 247–257.

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

2. Influence of an intensive agricultural drainage basin on the seasonal distribution of organic pollutants in seawater from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Marine Pollution Bulletin* 77 (2013) 400–411.

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

3. Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon. *Science of the Total Environment* 463–464 (2013) 975–987.

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización de la mayor parte del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

4. Impact assessment of agricultural inputs into a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain) on transplanted clams (*Ruditapes decussatus*) by biochemical and physiological responses. *Aquatic Toxicology* 142–143 (2013) 365–379.



Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental correspondiente al análisis químico y evaluación de los resultados de esta parte de la publicación.

5. Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations. *Science of the Total Environment* 490 (2014) 59–72.

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

6. Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a mediterranean coastal lagoon (SE Spain) *Environmental Research* 138(2015)326–344

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

7. Impact of flash flood events on the distribution of organic pollutants in surface sediments from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-015-4628-y.

Búsqueda de bibliografía, participación en los muestreos, realización del trabajo experimental y evaluación de los resultados.

En Murcia, a 26 de Octubre de 2015

Rubén Moreno González

Visto Bueno Director de Tesis

Víctor Manuel León León

A mi padre y a la madre que me parió

Esta Tesis Doctoral ha sido el fruto de un duro trabajo realizado desde el año 2009 hasta el día de hoy apenas empezado el mes de Noviembre de 2015.

La lotería es algo muy improbable de ganar, pero a mí me tocó el “gordo” el año de 2009 al poder realizar un doctorado sobre contaminación marina en el Mar Menor, lugar en el que aprendí y disfruté tantas cosas durante mi niñez y de mi adolescencia durante los meses de estío.

En primer lugar agradecer a mi director de tesis D. Víctor Manuel León León, ejemplar tutor, investigador y sobre todo una **gran persona**. Agradecerle el haber apostado por mí para llevar a cabo semejante proyecto. Agradecer al investigador y paisano D. Juan Antonio Campillo por el recibimiento que me hizo el primer día que llegué al Centro oceanográfico de Murcia, y por todas las aportaciones que ha hecho para el desarrollo de este trabajo.

Agradecer a todo el personal (administración, recepción, pesca, efectos, bivalvos, posidonios, personal de limpieza y dirección) del Centro Oceanográfico de Murcia (COMU) por aguantarme todos estos años y en especial al personal técnico como contratados temporales de la planta de “arriba” (Pencho, Víctor G, Inés, Carlotta, Dani, Emilia G, Juliana, Cristóbal, Cristina y Carlos) que bien enseñándome las diferentes técnicas de extracción, llevando el mantenimiento de los equipos o simplemente charlando, han hecho que mi estancia en el COMU no haya sido meramente un paso profesional más. Agradecer a todos los alumnos de formación profesional que han participado en los muestreos y procesamiento de muestras

Agradecer a los “posidonios” (Rocío, Chemi y Jaime) y a Juanjo por habernos llevado de muestreos o bien por rescatarnos en “alta mar” al habernos quedado sin combustible en la zodiac.

Agradecer al Profesor de Investigación D. Damiá Barceló por darme la posibilidad de completar mi formación en el Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA) en dos estancias durante los años 2011 y 2012. A Belinda y Meri por enseñarme las técnicas que pusieron a punto para el análisis de fármacos y que luego yo adapté a mis muestras, a Sara por dirigir y ayudar en el desarrollo de los artículos de investigación, a Laura por ser todo sonrisas, a Nuria por su

apoyo en las entresijos del laboratorio y el papelón que hicimos para intentar arreglar el GPC, y a los “leonardos” Jordi y Lampros por su carácter tan latino y divertido y sobre todo a TODOS por su cercanía, cariño, simpatía y amabilidad. Dentro del ICRA agradecer al personal de recepción que acabó de mí hasta el gorro, por ir a trabajar los 7 días de la semana mañana y tarde y alguna que otra noche. No podía faltar agradecer a Martha y a Adri por acogerme en su piso las dos estancias y hacer que me sintiera como en mi propia casa y sobre todo por las maravillosas jornadas de escalada en los montes de Girona y el búlder en Albarracín.

Agradecer a Loli (Pop) y Líber por continuar manteniendo la amistad que nos unió en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Murcia, que fue el germen por el cual he llegado hasta aquí.

Agradecer a mis “marmotas” Eva y Ana por las sesiones de parloteo, su ayuda con el procesado del *Trunculus murex* y sobre todo por seguir aguantándome cada día a través del WhatsApp porque pese a la distancia, mantenemos el mismo y cariñoso contacto que nos unió en el despacho del COMU.

Agradecerles a Ana durante estos pocos años y a mis “gordos” durante tantos todas las cosas buenas y también las malas (qué pijo!) que hemos vivido.

Antes de empezar con los últimos agradecimientos, agradecer a quien haya podido dejarme.....

Por último a mi familia y en particular a mi hermana por todas las ayudas con el inglés y por aguantarme durante tantos años (parece que me repito con esta palabra...por algo será...) y a mis padres, tanto por razones obvias...como por enseñarme muchos de los valores que me han hecho, tanto para lo bueno, como para lo malo, como soy.

RESUMEN

El Mar Menor es un sistema de alto valor ecológico que concentra numerosas actividades humanas como el desarrollo urbano, el turismo, la agricultura intensiva, la minería, etc. Aunque se han realizado estudios sobre los efectos de la eutrofización y la entrada de metales traza asociados a las actividades mineras, la información sobre la presencia y distribución de contaminantes orgánicos era muy escasa. Por ello, se propuso el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, cuyo objetivo principal es la caracterización de las principales fuentes de entrada de contaminantes regulados y emergentes al Mar Menor y de su posterior distribución en los distintos compartimentos ambientales (agua, sedimento y biota). Concretamente se han considerado los plaguicidas organoclorados, los bifenilos policlorados (PCBs), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los plaguicidas de uso actual y los fármacos. Se han aplicado métodos específicos de extracción (extracción con barras magnéticas polimerizadas, Soxhlet, ultrasonidos o con disolventes presurizados) según la matriz ambiental, purificación y análisis para diferentes grupos de compuestos (cromatografía líquida o de gases preferentemente con detección con espectrometría de masas). Para ello se realizó un muestreo trimestral durante dos años en la rambla del Albuñón y en el Mar Menor (agua), con periodicidad semestral para los sedimentos y trimestral en aire utilizando muestreadores pasivos. En el último año (2010) se tomaron también muestras de biota en primavera y otoño.

La entrada anual de contaminantes orgánicos desde la rambla del Albuñón se estimó en 27,4 kg, de los que 11,4 kg correspondieron a fármacos y el resto a PAHs y plaguicidas. En primavera predominaron los insecticidas y los antibióticos, en verano los herbicidas y antihipertensivos y en otoño e invierno los herbicidas y analgésicos. Las intensas variaciones diarias de las concentraciones en la rambla indican que un muestreo puntual no es representativo en este tipo de sistemas, y pueden provocar episodios de mortalidad en peces que allí habitan, ya que algunos compuestos superan puntualmente los estándares de calidad ambiental. También se estimó en 40,9 kg la entrada de estos contaminantes durante dos riadas (septiembre de 2009) a través de esta rambla mostrando su gran relevancia en este tipo de sistemas.

En aire se confirmó la presencia de PAHs, PCBs y plaguicidas de uso actual, detectándose las mayores concentraciones de PAHs cerca del aeropuerto, especialmente en invierno, y cerca de los campos de cultivo para los plaguicidas (herbicidas en invierno e insecticidas en otoño).

La distribución espacial de los contaminantes en agua y sedimento permitió identificar otras fuentes de entrada además de la propia rambla del Albuñón, como las aguas subterráneas en las principales ramblas y la deposición atmosférica para los plaguicidas,

los núcleos urbanos y puertos para los PAHs o los vertidos residuales no controlados en el caso de los fármacos.

Los aportes terrígenos de las riadas aumentaron significativamente la concentración de p,p-DDE en el sedimento superficial del centro y sur de la laguna, y redujeron la de los PCBs. La distribución de los PAHs y plaguicidas en sedimento fue heterogénea como consecuencia de sus diferentes vías de entrada, la hidrodinámica de la laguna y las propiedades fisicoquímicas del sedimento y del cada contaminante.

También se ha constatado que los PAHs se acumulan a niveles parecidos en berberecho, ostra y nacra, mientras que ostra y nacra son capaces de acumular más contaminantes organoclorados. Se ha caracterizado por primera vez la bioacumulación de fármacos en moluscos y peces de un sistema costero español, detectándose más fármacos en el músculo del galupe que en moluscos. Por tanto se proponen como bioindicadores en el Mar Menor la ostra para PAHs y contaminantes organoclorados, y el músculo del galupe para los fármacos.

Abstract

The Mar Menor lagoon is a system of high ecological value that concentrates many human activities such as urban development, tourism, intensive agriculture, mining, etc. Although there have been studies on the effects of eutrophication and the entry of trace metals associated with mining activities, information on the presence and distribution of organic contaminants was scarce. Therefore, the development of this PhD thesis was proposed, its main objective is to characterize the main inputs of legacy and emerging contaminants to the Mar Menor lagoon and its subsequent distribution in different environmental compartments (water, sediment and biota). Specifically organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), current use pesticides and pharmaceutical products were considered. Specific methods of extraction were applied (stir bar sorption extraction, Soxhlet, ultrasonic or pressurized liquid extraction) depending on the environmental matrix, purification and analysis for different groups of compounds (liquid or gas chromatography preferably with chromatography mass spectrometry detector). To do so, a quarterly sampling was performed for two years in El Albuñón watercourse and the Mar Menor lagoon (surface and seawater), samplings for sediments were performed every six months and with a periodicity quarterly in air using passive samplers. In the last year (2010), also samples of biota were taken in spring and autumn.

The annual input of organic pollutants from the mouth of El Albuñón watercourse was estimated at 27.4 kg, of which 11.4 kg were pharmaceuticals products, while the rest were PAHs and pesticides. In spring, the majority was insecticides and antibiotics, in summer, herbicides and antihypertensives; in autumn and winter, herbicides and analgesics were predominant. The heavy daily variations of concentrations in the watercourse indicate that spot sampling strategy is not representative in this type of system, and can cause episodes of mortality in fish that live there, since some compounds can exceed the standards of environmental quality. It was also estimated at 40.9 kg the input of these pollutants during two floods (September 2009) through this watercourse showing its great importance in this type of system.

In air, the presence of PAHs, PCBs and current use pesticides was confirmed, detecting the highest concentrations of PAHs near San Javier Airport, especially in winter, and near the crop fields for pesticides (herbicides in winter and insecticides in autumn).

The spatial distribution of pollutants in seawater and sediment identified other input sources besides the own El Albuñón watercourse, such as groundwater at the major watercourses and atmospheric deposition for pesticides, urban nuclei and ports for PAHs or uncontrolled discharges in the case of residual drugs.

Terrigenous contributions of floods significantly increased the concentration of p,p'-DDE in surface sediment from the center and south of the lagoon, and reduced the PCBs concentration. The distribution of PAHs and pesticides in sediment was heterogeneous as a result of their different pathways, the hydrodynamics of the lagoon and the physicochemical properties of the sediment and each pollutant.

It has also been found that the PAHs was accumulated at similar levels to cockle, oyster and noble pen shell, while oyster and noble pen shell were able to accumulate more organochlorine contaminants. It has been characterized for the first time drug bioaccumulation in molluscs and fish in a Spanish coastal system, more drugs were detected in the muscle of golden grey mullet than in molluscs. Therefore, biomarkers proposed for the Mar Menor are: oyster for PAHs and organochlorine contaminants; and the muscle of golden grey mullet for drugs.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	<u>pág.</u>
1.1. Introducción	1
1.1.1. Contaminantes orgánicos: usos y vías de entrada al medio marino	2
1.1.2. Distribución y comportamiento de contaminantes en el medio marino	11
1.1.3. Impacto de contaminantes en el medio marino	15
1.2. Área de estudio: Mar Menor	17
1.2.1. Descripción general de la laguna	17
1.2.2. Cuencas que drenan hacia el Mar Menor	21
1.2.3. Presiones e impactos a que está sometido el Mar Menor:	
caso particular Rambla del Albuñón	25
1.3. Objetivos generales de la tesis	35
1.4. Estructura de la memoria	36
Capítulo 2. CARACTERIZACIÓN ESTACIONAL DE LAS PRINCIPALES VÍAS DE ENTRADA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS AL MAR MENOR	
2.1. Antecedentes	39
2.1.1 Vías de entrada de contaminantes al Mar Menor	39
2.2. Objetivos específicos del capítulo	43
2.3. Entrada estacional de contaminantes regulados y emergentes a través de la rambla de El Albuñón y durante las riadas de 2009	44
2.3.1. Artículo I. <i>Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon</i>	51
2.3.2. Artículo II. <i>Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations.</i>	55
2.4. Entrada de contaminantes por vía aérea en el entorno del mar menor	57
2.5. Recapitulación	61

Capítulo 3. DISTRIBUCIÓN ESTACIONAL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA Y SEDIMENTO DEL MAR MENOR

3.1. Antecedentes	73
3.1.1 Estudios previos de contaminación en el Mar Menor	73
3.1.2. Métodos analíticos para determinación de contaminantes	74
3.2. Objetivos específicos del capítulo	82
3.3. Presencia y distribución estacional de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos en agua y sedimento	83
3.3.1. Artículo III. <i>Influence of an intensive agricultural drainage basin on the seasonal distribution of organic pollutants in seawater from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).</i>	89
3.3.2. Artículo IV. <i>Impact of flash flood events on the distribution of organic pollutants in surface sediments from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).</i>	93
3.3.3. Artículo V. <i>Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a Mediterranean coastal lagoon(SE Spain).</i>	97
3.4. Recapitulación	99

Capítulo 4. BIOACUMULACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN ESPECIES REPRESENTATIVAS DEL MAR MENOR

4.1. Antecedentes	109
4.1.1. Bioacumulación de contaminantes orgánicos en distintas especies marinas	112
4.1.2. Métodos analíticos para la determinación de contaminantes en biota	114
4.1.3. Bioacumulación de contaminantes orgánicos en el Mar Menor	118
4.2. Objetivos específicos del capítulo	119
4.3. Estrategia de muestreo	120
4.4. Bioacumulación de PAHs y contaminantes organoclorados en bivalvos	123

4.4.1. Artículo VI. <i>Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon.</i>	127
4.4.2. Artículo VII. <i>Impact assessment of agricultural inputs into a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain) on transplanted clams (Ruditapes decussatus) by biochemical and physiological responses.</i>	131
4.5. Recapitulación	133
Capítulo 5. CONCLUSIONES GENERALES	141
ANEXOS	
Anexo I <i>Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).</i>	149
Anexo II Presencia y distribución de plaguicidas de uso actual en sedimentos marinos superficiales en una laguna costera mediterránea (Mar Menor SE España)	153
Anexo III Do pharmaceuticals bioaccumulate in marine molluscs and fish from a coastal lagoon?	157
Referencias Bibliográficas	161

ABREVIACIONES y ACRÓNIMOS

AEPLA	Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas
ATRIAs	Asociaciones para Tratamientos Integrados en Agricultura
BAF	Factor de bioacumulación (Bioaccumulation factor)
BASF	Factor de bioacumulación desde el sedimento (BioAccumulation Sediment Factor)
BOE	Boletín Oficial del Estado
BCF	Factor de bioconcentración (Bioconcentration factor)
BDL	Por debajo del límite de detección (Below Detection Limit)
CAMP	Programa de gestión de zonas costeras
CARM	Comunidad Autónoma de la Región de Murcia
CAS	Chemical Abstract Service
CEMP	Programa coordinado para la monitorización medioambiental (Coordinated Environmental Monitoring Programme)
CHS	Cuenca Hidrográfica del Segura
COMU	Centro oceanográfico de Murcia
CRCC	Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena
CUPs	Plaguicidas de uso actual (Current use pesticides)
COP	Conference of parties
DDD	Diclorodifenil dicloroetano
DDE	Diclorodifenil dicloroetileno
DMA	Directiva marco de agua
DMEM	Directiva marco de estrategia marina
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano

ECD	Detector de captura de electrones (Electron capture detector)
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EPA	Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency)
ERL	Efecto de bajo alcance (Effect range low)
EQS	Criterio de calidad ambiental (Environmental Quality Standards)
EURO-STAT	Estadísticas oficiales de la Unión Europea
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
GC	Cromatografía de gases (Gas chromatography)
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (High performance liquid chromatography)
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico (Hydrophilic-lipophilic balance)
HQ	Cociente de riesgo (Hazard Quotient)
IAEA	Organismo Internacional de Energía Atómica (International Atomic Energy Agency)
ICES	Consejo Internacional para la exploración del mar (International Council for the Exploration of the Sea)
IMIDA	Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario
K_{oc}	Coefficiente de adsorción de carbono orgánico
K_{ow}	Coefficiente de partición octanol/agua
LIC	Lugar de importancia comunitaria
LOD	Límite de detección (<i>Limit of detection</i>)

LOQ	Límite de cuantificación (<i>Limit of quantification</i>)
Metam-Na	N-Metil ditiocarbamato de sodio
MAGRAMA	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
MARM	Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino de España
MCPA	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético
MEDPOL	Programa coordinado de investigación y vigilancia de la contaminación en el Mediterráneo (<i>Programme for the Assessment and Control of Marine Pollution in the Mediterranean</i>)
MMA	Ministerio de medio ambiente
MS	Espectrometría de masas (<i>Mass spectrometry</i>)
MSD	Detector de espectrometría de masas (<i>Mass spectrometry detector</i>)
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSPAR	Convención para la Protección del Medio Ambiente Marino del Atlántico del Nordeste (<i>Oslo and Paris Conventions for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic</i>)
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
PCBs	Bifenilos policlorados (<i>Polychlorinated biphenyls</i>)
PLE	Extracción con disolventes presurizados (<i>Pressurized liquid extraction</i>)
POPs	Contaminantes orgánicos persistentes (<i>Persistent organic pollutants</i>)
PVL	Precio de venta de laboratorio

QUASIMEME	Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe
SBSE	Extracción mediante barras magnéticas polimerizadas <i>(Stir bar sorption extraction)</i>
SOLAS	Programa de investigación sobre la dinámica en la superficie del océano en contacto con la atmósfera <i>(Surface Ocean – Lower Atmosphere Study)</i>
SPAMI	Zona de protección especial de interés mediterráneo
SPE	Extracción en fase sólida <i>(Solid phase extraction)</i>
TBE	Desorción líquida desde la barra agitadora magnética <i>(Twister Back Extraction)</i>
TD	Desorción térmica <i>(Thermal desorption)</i>
TDU	Unidad de desorción térmica <i>(Thermal desorption unit)</i>
USE	Ultrasound solvent extraction
ZEPA	Zona de especial protección para las aves

Capítulo 1. Introducción y objetivos generales

1.1. Introducción

El medio marino alberga una gran diversidad biológica y constituye el soporte de importantes actividades socioeconómicas. Sin embargo se encuentra sometido a importantes amenazas fruto de esa creciente actividad económica que soporta, no sólo actuales como podrían ser la sobrepesca, el tráfico marítimo y los vertidos directos e indirectos tierra-mar insuficientemente tratados, sino también futuras. Entre ellas podemos citar la aparición de nuevos productos químicos y materiales, como las nanopartículas, que tienen un potencial impacto ambiental aún incierto, la instalación de plataformas de diversas actividades, el desarrollo previsible de parques eólicos mar adentro o de centrales eléctricas mareomotrices y undimotrices y para terminar, también y de forma muy especial, las que surgen del cambio climático (acidificación, incremento de la temperatura, cambios en la salinidad, elevación del nivel del mar, etc.).

Según algunos autores vivimos en la era de la Química (Sánchez-Bayo et al., 2011), según otros en la era del Plástico (Cózar et al., 2014). La realidad actual es que nuestra civilización depende en gran medida de la búsqueda de nuevos materiales que sean empleados para desarrollar la tecnología, medicinas, textiles, materiales de construcción, etc. En cualquier caso, la mayor característica distintiva de nuestra sociedad actual es la producción y el uso de una enorme cantidad de productos químicos, que han conducido a que las principales fuentes de contaminación sean de origen antrópico (Guéguen et al., 2011). Actualmente existen más de 89 millones de compuestos químicos registrados en la mayor base de datos del mundo (Chemical Abstracts Service; CAS). Allá por el año 2006 estaban registradas en la Unión Europea más de 100.000 sustancias químicas orgánicas de las cuales entre 30.000 y 70.000 eran usadas diariamente (Schwarzenbach, 2007), con una tasa de crecimiento estimada en torno a los 1.500 compuestos nuevos por año. Entre el año 1930 y el 2000 la producción global de sustancias de origen antropogénico aumentó desde 1 millón a 400 millones de toneladas cada año (www.wwf.panda.org). Según las estadísticas publicadas por el EURO-STAT en 2013 revelaron que entre el 2002 y el 2011 más del 50% de la producción global de productos químicos estuvo compuesta por compuestos medioambientalmente peligrosos, y más del 70% de estos compuestos con un impacto medioambiental significativo (Gavrilescu et al., 2014). Por tanto tiene cada vez más interés identificar aquellos que están presentes en el medio natural y que pueden afectar a los ecosistemas. En este sentido, el impacto de la contaminación puede ser particularmente relevante en sistemas costeros, donde se concentra una parte significativa de la actividad humana, especialmente en sistemas semiconfinados como el Mar Menor (Figura 1.1).

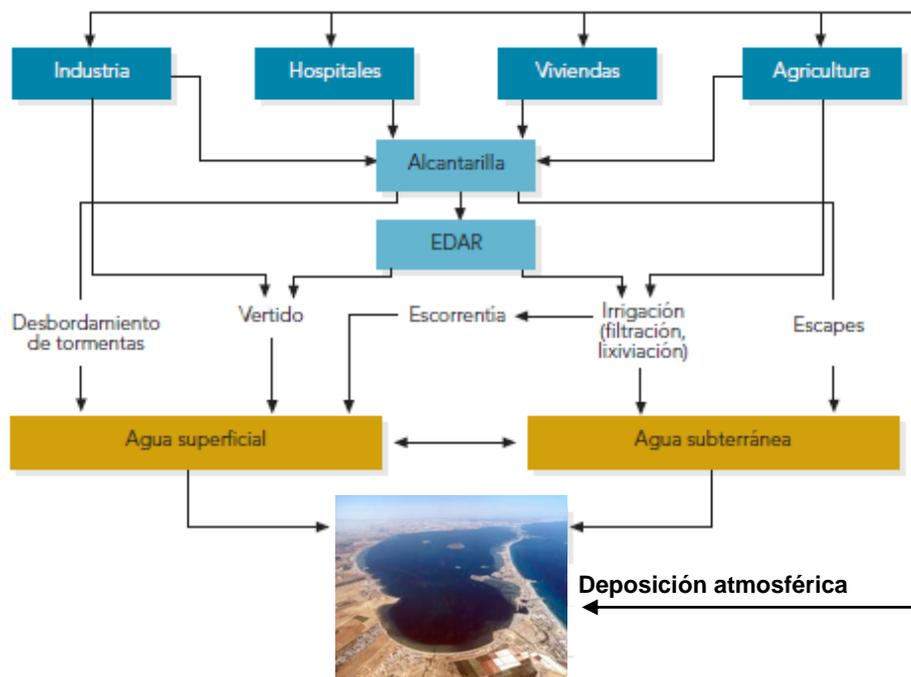


Figura 1.1. Posibles vías de incorporación de contaminantes al medio ambiente. Ciclo antropogénico del agua con reutilización indirecta de la misma (adaptado de Fernández-Alba et al., 2010).

1.1.1. Contaminantes orgánicos: usos y vías de entrada al medio marino

Como consecuencia de las actividades antropogénicas acceden al medio ambiente y finalmente al medio marino: metales traza (minería y aplicaciones diversas), plaguicidas (agricultura, industria, aplicaciones forestales, urbanas o domésticas), aceites e hidrocarburos (vertidos directos y/o resultado de la combustión de combustibles fósiles o materia orgánica), detergentes de uso doméstico e industrial, productos farmacéuticos (salud humana y aplicaciones veterinarias), productos de cuidado e higiene personal (cosmética, higiene, etc.), polímeros y materiales ignífugos, etc.

La incorporación de los contaminantes al medio marino puede producirse a través de fuentes puntuales y difusas. Una fuente puntual es aquella en la que existe un punto específico de descarga de contaminantes, como los vertidos urbanos, los vertidos industriales, la navegación, los vertederos de residuos tóxicos y peligrosos, las malas prácticas agrícolas, rebosados de alcantarillas y los vertederos industriales (Mason, 2003). Este tipo de fuente ha sido la principal vía de entrada de plaguicidas en ríos de

Alemania (Reichenberger, 2005). Las fuentes difusas son aquellas a las que no se les puede derivar de una fuente en concreto, como las escorrentías superficiales, la erosión, las aplicaciones en cultivos, las aguas subterráneas, la deposición atmosférica, etc. (Reichenberger, 2005).

Entre los contaminantes que se vierten al medio están los compuestos orgánicos volátiles, que van a tener una gran capacidad para viajar grandes distancias por vía aérea, aunque tendrán una menor tendencia a depositarse y acumularse que otros compuestos menos volátiles y consecuentemente van a tener una menor relevancia en el medio marino. De hecho en este estudio nos vamos a centrar en compuestos semivolátiles o no volátiles, que pueden transferirse con mayor rapidez al medio marino desde las fuentes de contaminación. En este caso se encuentran los principales grupos de contaminantes considerados en esta tesis: microcontaminantes orgánicos regulados (contaminantes organoclorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, etc.), plaguicidas de uso actual (Current Use Pesticides, CUPs) y fármacos.

Los **plaguicidas** según la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) son *cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos*. Aclara que el término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte. El término no incluye normalmente los fertilizantes, nutrientes de origen vegetal o animal, aditivos alimentarios ni medicamentos para animales. Existen diferentes clasificaciones de plaguicidas; por su actividad biológica frente a las diferentes plagas, según su estructura química, su actividad tóxica o de acuerdo con los riesgos que presentan para la salud según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Una de las clasificaciones más comunes es relativa al grupo de control al que están destinados: insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, etc. (Sanz, 2008).

En el año 2009 en España existían 973 sustancias activas utilizadas en plaguicidas, 98 otras no consideradas fitosanitarias y 147 sustancias nuevas (MAGRAMA, 2009). El consumo anual de productos fitosanitarios con relación a la superficie de cultivo para la protección de los cultivos ha incrementado paulatinamente desde la mitad de los años

Introducción y objetivos generales

noventa según la Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas (AEPLA, <http://www.aepla.es>) y el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MAGRAMA, 2011). Considerando los datos de ventas de 2009, el 33% correspondió a insecticidas, acaricidas y nematocidas, el 26% a herbicidas, el 24% a fungicidas y el 17% restante a otros tipos de plaguicidas (AEPLA, 2009). (Figura 1.2).



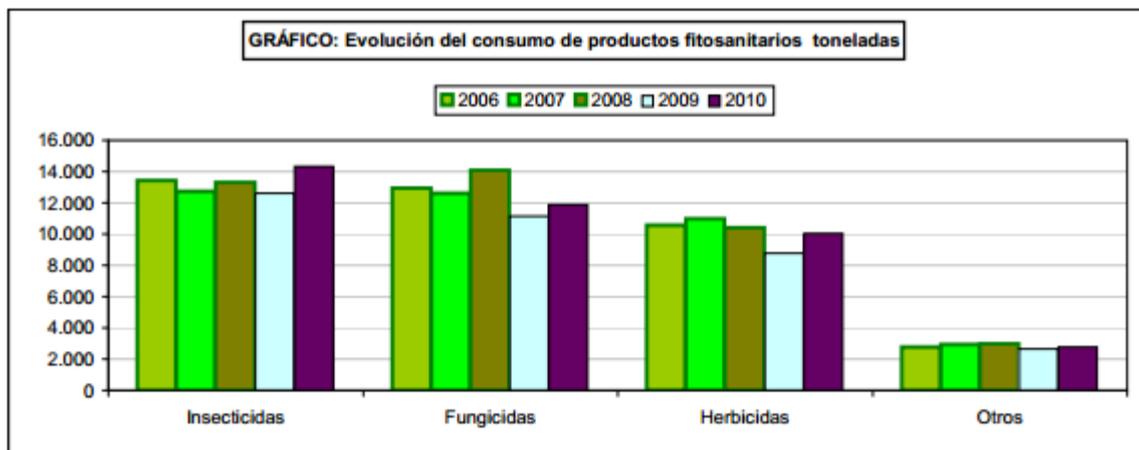
Figura 1.2. Cifras del mercado español de productos fitosanitarios en el año 2009 (AEPLA, 2010).

Estas proporciones varían según las características climatológicas y los cultivos predominantes cada año. Según los datos de 2009 (época del inicio muestreos de este estudio) se consumieron un total de 35.199 toneladas de productos fitosanitarios en España, en donde la Región de Murcia ocupó el cuarto lugar con un consumo de 25,9 kg ha⁻¹ (Figura 1.3). Según Sanz, (2008) en la Región de Murcia los 10 plaguicidas más utilizados en el año 2006 fueron los fungicidas metalaxil, fenarimol, azoxistrobin y cimoxanilo (fungicidas), los herbicidas paracuat, MCPA-ácido, dicuat, terbutilazina, fluroxipir y diuron y los fumigantes del suelo, cloropicrina, metam-Na, 1,3-dicloropropeno y bromuro de metilo.

INDICADORES AMBIENTALES

11.2.2.1. AGRICULTURA: Serie histórica del consumo de productos fitosanitarios por ingrediente activo

Productos fitosanitarios	Consumo (toneladas)				
	2006	2007	2008	2009	2010
Insecticidas	13.438,0	12.740,0	13.294,0	12.624,0	14.335,3
Fungicidas	12.957,0	12.628,0	14.068,0	11.137,0	11.878,0
Herbicidas	10.577,0	10.973,0	10.388,0	8.781,0	10.060,2
Otros	2.795,0	2.945,0	2.969,0	2.657,0	2.770,1
TOTAL	39.767,0	39.285,0	40.013,0	35.199,0	39.043,5



INDICADORES AMBIENTALES

11.2.2.2. AGRICULTURA: Análisis autonómico del consumo de productos fitosanitarios, 2009

Comunidades Autónomas	Consumo fitosanitarios (Kg./ha)					Total
	Fungicidas	Herbicidas	Insecticidas	Otros		
Canarias	29,4	4,9	27,6	8,8	70,7	
Cantabria	3,2	6,1	2,2	6,7	18,2	
Asturias	1,2	7,5	3,7	4,5	16,9	
Murcia	5,7	3,4	7,0	9,8	25,9	
C.Valenciana	2,9	4,0	7,5	4,0	18,3	
País Vasco	2,6	3,5	1,1	1,4	8,6	
La Rioja	5,6	2,6	2,3	1,7	12,2	
Baleares	1,3	1,0	2,7	0,4	5,5	
Andalucía	2,1	1,7	3,2	1,3	8,4	
Madrid	0,4	2,9	0,8	0,4	4,4	
Cataluña	3,0	3,0	2,1	1,8	9,9	
Galicia	2,7	2,4	0,7	0,6	6,3	
Extremadura	1,4	1,9	3,8	0,4	7,5	
Navarra	0,7	2,2	0,7	0,4	3,9	
Aragón	0,6	1,2	0,8	0,3	2,8	
Castilla y León	0,3	1,2	0,2	0,1	1,8	
Castilla-La Mancha	0,5	0,6	0,5	0,1	1,7	

Figura 1.3. Consumo de plaguicidas en España entre 2006 y 2010 (MAGRAMA, 2011).

Sin embargo es importante destacar que muchos de los plaguicidas utilizados en el siglo pasado correspondían al grupo de contaminantes orgánicos persistentes (Persistent Organic Pollutants, POPs), que son compuestos orgánicos que, en diversa medida, resisten la degradación fotolítica, biológica y química. Se trata con frecuencia de productos halogenados que se caracterizan por una hidrosolubilidad baja y una liposolubilidad elevada, que da lugar a su bioacumulación en el tejido adiposo. Son también semivolátiles, rasgo que les permite recorrer largas distancias en la atmósfera

Introducción y objetivos generales

antes de su deposición (Sanz, 2008; Sánchez et al., 2008). En este grupo de contaminantes se incluye la llamada “docena sucia” constituida por 9 plaguicidas organoclorados de la primera generación: aldrín, dieldrín, DDT, endrín, clordano, mirex, toxafeno y heptacloro con acción insecticida y el hexaclorobenceno con acción fungicida, y varios productos químicos, como los bifenilos policlorados (PCBs), o productos secundarios industriales no intencionados como las policloro-dibenzo-dioxinas (dioxinas) y los policloro-dibenzo-furanos (furanos). En el Convenio de Estocolmo en 2001 (Stockholm Convention, 2001), estos compuestos fueron los primeros en ser sometidos a un proceso de evaluación donde se reunió la información existente sobre la química y la toxicología pertinentes, el transporte y la eliminación, así como la disponibilidad y los costes de los productos sustitutivos de estas sustancias. En él se evaluaron también estrategias para dar una respuesta realista, así como políticas y mecanismos para reducir o eliminar las emisiones, los vertidos y otras pérdidas de estas sustancias. Muchos de estos compuestos se han utilizado o se siguen empleando en grandes cantidades y, debido a su persistencia en el medio ambiente, tienen capacidad de transporte a largas distancias, bioacumulación y bioamplificación/biomagnificación (Muir y Sverko, 2006; Odwyer, 1996; www.pops.int). Sin embargo en la Conference of the Parties (COP) celebrada en 2009 se adoptaron enmiendas a los anexos A (*elimination*), B (*restriction*) y C (*unintentional production*) de la Convención de Estocolmo aumentando la lista de POPs a los “veintiún sucios”. Los nueve compuestos adicionales fueron clordecona, 2 α -hexaclorociclohexano (α -HCH), β -hexaclorociclohexano (β -HCH), γ -hexaclorociclohexano (γ -HCH o lindano), pentaclorobenceno, octabromodifenil éter, pentabromodifenil éter, ácido perfluorooctano sulfónico, sus sales y el fluoruro de sulfonilo perfluorooctano.

El aumento de la atención pública y las regulaciones durante las décadas de los años 70 y 80, como consecuencia en parte por el interés suscitado por el libro “silent spring” (Carson 1962), dio lugar a la prohibición de muchos plaguicidas tradicionales (familia DDTs) y al diseño, desarrollo y licitación de nuevos plaguicidas menos persistentes que los anteriores (Hoferkamp et al., 2010; Andreu y Picó, 2012) Estos nuevos plaguicidas tienen diferentes propiedades físico-químicas a los organoclorados y consecuente diferente destino ambiental. Muchos de estos **plaguicidas de uso actual** (*Current Use Pesticides*, CUPs) poseen alta solubilidad en agua, más especificidad en los organismos diana y tiempos de vida más cortos en suelo, por lo que no tienen tanta tendencia a persistir en el medio ambiente. Sin embargo debido a su amplio uso y elevada producción en algunos casos en agricultura y en actividades urbanas han sido encontrados en el medio acuático, aire, campos de cultivo o biota (Zhong et al., 2008) a concentraciones

capaces de ejercer efectos tóxicos (Åkerblom, 2007). Es más, estos CUPs han aparecido en zonas donde ningún pesticida ha sido usado como en alta montaña (Bradford et al., 2011, 2010; Daly et al., 2007; Hageman et al., 2006), en el Ártico (Hoferkamp et al., 2010), en niebla en los mares de Bering (Rice y Chernyak, 1997) o en nieve recogida en el mar helado del noroeste de Alaska o en el ártico noruego (Garbarino et al., 2002; Hermanson et al., 2005).

Otro grupo de compuestos, incluido en el grupo de contaminantes orgánicos persistentes, lo constituyen los **bifenilos policlorados** (PCBs), que pueden persistir en el medio ambiente durante años y bioconcentrarse hasta 70.000 veces. Las formulaciones comerciales de PCBs (mezclas de Aroclor® o Kanechlor®...) han sido ampliamente usadas en el pasado en transformadores, capacitadores, fluidos hidráulicos, plastificantes en pinturas, plásticos o adhesivos. Históricamente las principales fuentes de PCBs hacia el medio marino han sido la producción de energía, los procesos de producción y los desechos (incineraciones en vertederos, tratamiento de residuos y su eliminación) (Webster et al., 2011). Hoy en día siguen accediendo a los mares por medio de maquinaria y residuos de plantas industriales, procedentes de emisiones de materiales de construcción y equipamientos eléctricos antiguos (Kohler et al., 2005). Teóricamente existen 209 congéneres individuales según el número y la posición de los átomos de cloro sustituidos en el esqueleto bifenilo. La Unión Europea y el Consejo Internacional para la Exploración del Mar (ICES) recomendó el seguimiento/vigilancia de 7 PCBs (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, y el PCB180) como indicadores de este grupo, debido a sus altas concentraciones en mezclas técnicas y su alta cloración (3-7 átomos de cloro por molécula). De hecho, los PCBs han sido encontrados en todo tipo de matrices ambientales por todo el mundo, incluso en zonas tan remotas como el Ártico (Brieger, 2011; Eckhardt et al., 2007; Zhang et al., 2014).

Los **hidrocarburos aromáticos policíclicos** (PAHs) también han adquirido una notable importancia por su amplia distribución debido a sus continuos y múltiples aportes, su relativa persistencia en el medio (Dean y Scott, 2004; Hatzinger y Alexander, 1995; Nadal et al., 2004; Teng et al., 2011) y su potencial para bioacumularse (Kwok et al., 2013; Lobo et al., 2010). Todo ello junto con el carácter tóxico, mutágeno y teratogénico de algunos de sus congéneres, especialmente el benzo (e) pireno, para los organismos acuáticos e incluso para el hombre (International Agency for Research on Cancer IARC, 1987), los llevó a ser considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Unión Europea (Directiva 2000/60/EC). Este grupo de compuestos orgánicos están formados por carbono e hidrógeno que se configuran en estructuras aromáticas con dos o más anillos fusionados y que pueden

Introducción y objetivos generales

existir en varias disposiciones isoméricas. Según su peso molecular pueden clasificarse en compuestos de bajo (p. ej. naftaleno, acenaftileno, fluoreno...) y alto peso molecular (p. ej. benzo [g,h,i] perileno, indeno [1,2,3-c,d] pireno). Además, este grupo de compuestos presentan habitualmente una concentración elevada en zonas sometidas a mayor presión humana por lo que son unos excelentes marcadores de contaminación. Aunque se sabe que existen algunas fuentes naturales de PAHs, la mayor parte deben su origen a fuentes antropogénicas, asociadas sobre todo con la combustión de materia orgánica (p.ej. petróleo y sus derivados) a alta temperatura o los vertidos incontrolados de derivados del petróleo en el medio ambiente (Neff, 1979).

En las últimas décadas la comunidad científica está estudiando tanto los contaminantes tradicionales como los emergentes. Los **contaminantes orgánicos emergentes** se definen como “*contaminantes sintéticos o de origen natural previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva ni llevan asociado un control, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma*” (Barceló et al., 2002, 2003b; Barceló, 2003a). El concepto de “emergente” es algo difuso dependiente tanto de la perspectiva como del tiempo en el que se hace (Field et al., 2006). La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/eliminación se pueden compensar con su introducción continua en el medio ambiente debido a su alta producción mundial. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no son conocidos por lo que es difícil predecir qué efectos sobre la salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló et al., 2002, 2003b; Barceló, 2003a). Estos contaminantes son un grupo variado de compuestos químicos entre los que se encuentran productos de uso doméstico e industrial, que no están actualmente regulados ni están incluidos en los programas de seguimiento y cuya presencia en el medio ambiente viene siendo constatada desde hace años a niveles traza sobre todo en aguas residuales, medio ambiente acuático y aguas de consumo. Debido a que muchos de estos compuestos son semivolátiles, su atenuación natural se produce fundamentalmente a través de procesos como la adsorción, la degradación química, la biodegradación, la fototransformación y la dilución. Conforme pasa el tiempo surgen nuevos contaminantes emergentes, actualmente este grupo incluye compuestos biológicamente activos como los fármacos, los productos de cuidado e higiene personal, productos de consumo doméstico, otros compuestos de origen agrícola e industrial, nanomateriales, plásticos (microplásticos) y recientemente se están incluyendo con vista

al futuro cercano los líquidos iónicos y priones (Richardson y Ternes, 2014), junto con los metabolitos y productos de transformación que de todos ellos se deriven.

Uno de los grupos de contaminantes emergentes que se ha considerado en esta tesis son los **fármacos**. La relevancia de este grupo de contaminantes se debe principalmente a su gran volumen de producción e impacto económico (el farmacéutico es el sector industrial que más invierte en investigación en España, Farmaindustria, 2010), su potencial influencia sobre el metabolismo de los seres vivos (Kidd et al., 2007) y por el creciente número de estudios sobre su presencia en fuentes de agua potable y el medio acuático (Daneshvar et al., 2010; Gómez et al., 2007; Gros et al., 2012; Gulkowska et al., 2007; Heberer y Heberer, 2002; Hedgespeth et al., 2012; Hofman-Caris et al., 2013; Zhang et al., 2012). Según la Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios un fármaco es toda sustancia o combinación de sustancias que se presenta como poseedora de propiedades para el tratamiento o prevención de enfermedades en seres humanos o animales o que puede usarse con el fin de restaurar, corregir o modificar las funciones fisiológicas ejerciendo una acción farmacológica, inmunológica o metabólica, o de establecer un diagnóstico médico. Existen alrededor de 4.000 sustancias utilizadas como principios activos en los medicamentos, entre las que se encuentran analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antidiabéticos, antidepresivos, ansiolíticos, antihipertensivos, etc., pero sólo unos pocos de ellos están incluidos en estudios medioambientales (Boxall et al., 2012; Richardson y Ternes, 2014).

Los fármacos han sido usados por los humanos desde hace siglos, siendo su comercialización un hecho a partir del siglo XIX. Los primeros estudios sobre ellos se realizaron en los años 70, pero no ha sido hasta hace relativamente poco tiempo cuando este grupo ha suscitado numerosos estudios de contaminación ambiental. Los productos farmacéuticos se dispersan por el medio ambiente por múltiples y complejas vías (Figura 1.4). Una parte de los fármacos suministrados a la población se excretan vía orina y heces (Göbel et al., 2007; Kumar et al., 2008), y acceden a la red de alcantarillado, que los transporta habitualmente hacia las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). Desafortunadamente la mayoría de las EDARs actuales no están diseñadas para eliminar fármacos y por ello no los eliminan eficientemente y, por lo tanto, una alta proporción de los mismos y de sus metabolitos pasa al ambiente (Carballa et al., 2004; Miao y Metcalfe, 2003). Así pues, pequeñas cantidades de estos productos utilizados de forma habitual, son vertidos diariamente, sobrepasando los procesos de depuración de estas instalaciones. Así la descarga de los efluentes de las EDARs es la principal vía de entrada de fármacos al medio ambiente y su elevado uso en algunos casos conduce a

Introducción y objetivos generales

que se puedan alcanzar concentraciones altas (Baker y Kasprzyk-Hordern, 2013; Gros et al., 2010; Larsson et al., 2007; Terzić et al., 2008).

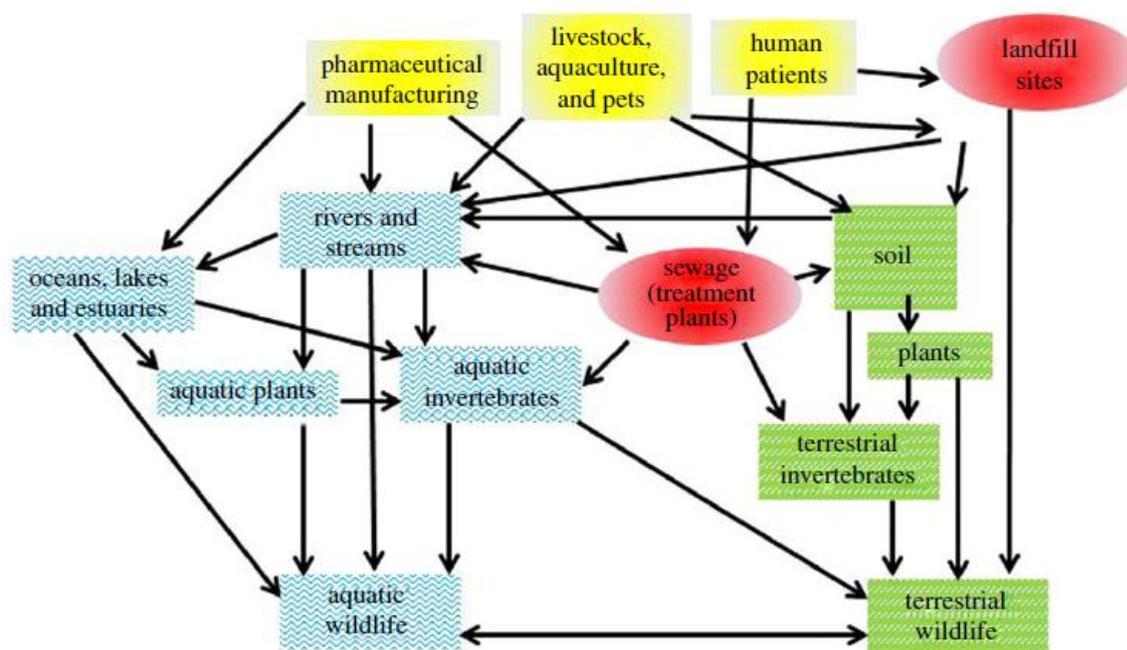


Figura 1.4. Vías de dispersión de fármacos en el medio ambiente; fuente de fármacos (amarillo), vías indirectas de fármacos al medio ambiente (rojo), destino en medio acuático y medio terrestre (azul y verde respectivamente)(Arnold et al., 2014).

La mayoría de los fármacos tienen un destino final en el medio acuático siendo secundario su depósito en matrices terrígenas (Beausse, 2004; Fatta-Kassinos et al., 2011a; Laturus et al., 2007; Xia et al., 2005). El destino medioambiental y los efectos de los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y productos del hogar no han suscitado la atención de la comunidad científica hasta hace relativamente poco (Boxall et al., 2012). Sin embargo a lo largo de los últimos 15 años se han realizado estudios y escrito exhaustivas recopilaciones de los mismos señalando su impacto ambiental (Brausch y Rand, 2011; Daughton y Ternes, 1999; Halling-Sorensen et al., 1998; Monterio, 2010). Este interés deriva de su uso masivo en la sociedad actual, que ha favorecido que su presencia en diversas matrices ambientales, tales como aguas superficiales, aguas subterráneas, aguas marinas, suelos, sedimentos o biota haya sido confirmada.

Las ventas de medicamentos en España durante el año 2010 registraron un incremento del 0,8%, alcanzando la cifra de 14.858 millones de euros a precio de venta de laboratorio. El 72,5% de dichas ventas se realizaron a través de oficinas de farmacia, y el

resto a través de hospitales (Farmaindustria, 2010). Las ventas de productos farmacéuticos a través de oficinas de farmacias por grupos terapéuticos en el año 2010 se muestran en la Tabla 1.1. Los medicamentos del sistema nervioso central, aparato cardiovascular, aparato digestivo y aparato respiratorio suponen el 66% del mercado total en valores y el 67% en unidades. En el caso de los fármacos antiinfecciosos, constituidos en su mayor parte por los antibióticos (90% de las unidades del grupo).

Tabla 1.1. Ventas de especialidades farmacéuticas a través de oficinas de farmacia por grupos terapéuticos (Farmaindustria 2010).

Grupo	Unidades (miles)	Cuota (%)	Incr. (%)	Valores PVL (miles)	Cuota (%)	Incr. (%)	PVL medio (€)	Incr. (%)
A APARATO DIGEST.Y METABOLICO	204.796,6	15,9	2,5	1.433.979,3	13,3	5,5	7,00	2,9
B SANGRE Y ÓRGANOS HEMATOP.	63.260,1	4,9	3,0	463.393,2	4,3	-2,1	7,33	-5,0
C APARATO CARDIOVASCULAR	239.033,8	18,5	3,2	2.178.096,4	20,2	-4,2	9,11	-7,2
D DERMATOLÓGICOS	61.065,7	4,7	-2,7	329.998,5	3,1	2,1	5,40	4,9
G PROD.GENITO URINARIOS	55.936,1	4,3	1,8	730.542,8	6,8	2,2	13,06	0,5
H HORMONAS	19.203,5	1,5	2,2	221.115,8	2,1	3,7	11,51	1,4
J ANTIINFECCIOSOS VÍA GENE.	51.575,2	4,0	-5,6	361.658,5	3,4	-16,2	7,01	11,2
K SOLUCIONES HOSPITALARIAS	2.826,8	0,2	2,5	3.196,9	0,0	0,7	1,13	-1,7
L ANTINEOPLAS. Y AGENT INMUN.	6.549,5	0,5	0,2	582.539,2	5,4	-8,3	88,94	-8,5
M APARATO LOCOMOTOR	110.184,7	8,5	0,0	669.178,4	6,2	-1,8	6,07	-1,7
N SISTEMA NERVIOSO	285.446,0	22,1	-0,9	2.375.906,1	22,1	4,1	8,32	5,0
P ANTIPARASITARIOS	1.167,5	0,1	3,7	8.671,0	0,1	1,1	7,43	-2,6
R APARATO RESPIRATORIO	134.065,7	10,4	-3,9	1.095.663,4	10,2	1,0	8,17	5,1
S ÓRGANOS DE LOS SENTIDOS	55.258,3	4,3	2,0	272.605,5	2,5	5,0	4,93	2,9
T AGENTES DE DIAGNÓSTICO	63,7	0,0	-13,5	1.247,4	0,0	4,4	19,60	20,8
V VARIOS	1.622,6	0,1	-4,2	43.672,7	0,4	2,9	26,92	7,4
TOTAL	1.292.055,6	100,0	0,3	10.771.465,2	100,0	-0,2	8,34	-0,4

1.1.2. Distribución y comportamiento de contaminantes en el medio marino

Una vez acceden al medio ambiente, los contaminantes son transportados y distribuidos entre diferentes compartimentos ambientales, pudiendo ser transformados en otras sustancias o bien permanecer durante cierto tiempo sin ser modificados. El transporte puede producirse dentro de un compartimento (aire, columna de agua o sedimento) o bien entre varios compartimentos (por ejemplo entre agua y sedimento). Los procesos de transformación en el medio ambiente incluyen transformaciones químicas y

Introducción y objetivos generales

biodegradación (Figura 1.5). A continuación se van a describir algunos de ellos de forma general para contaminantes orgánicos.

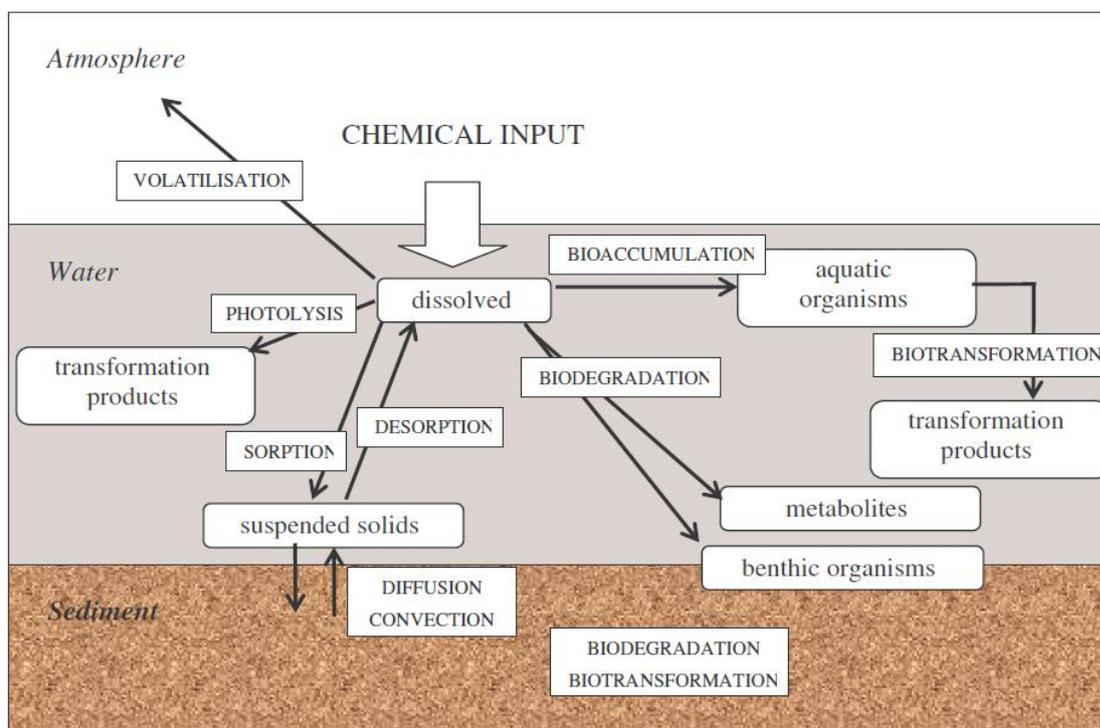


Figura 1.5. Destino y procesos que afectan a los compuestos químicos en un sistema acuático (Holvoet, 2006)

La molécula de un compuesto químico (potencial contaminante) no permanece intacta por tiempo indefinido en el medio ambiente, ya que puede sufrir una degradación influenciada por microorganismos, actividad química, pH, clima, y contenido de materia orgánica del suelo, entre otros. En aguas superficiales los contaminantes sufren una degradación natural o atenuación que conlleva una reducción en la carga del contaminante en el medio, incluso mayor que aquella llevada a cabo por acciones de remediación antropogénicas, bien sea por transformación química del contaminante o no (Acuña et al., 2014; Gurr y Reinhard, 2006; Writer et al., 2011a, 2011b, 2013). El destino final de un contaminante orgánico en el medio acuático está determinado por su reparto entre las diferentes matrices ambientales (sedimento, agua, agua intersticial, aire y biota) y los procesos de disipación que sufre en ellas. Estos incluyen transferencia (volatilización, escurrimiento, lixiviado, adsorción y absorción) y degradación (fotodegradación, degradación química y biodegradación). En el medio acuático, los contaminantes orgánicos hidrófobos tienden a asociarse a la fracción particulada, preferentemente en algunos casos (PAHs, PCBs, plaguicidas o dioxinas) sobre la fracción fina y/o la orgánica (Delle Site, 2001; Jensen, 2012; Karickhoff et al., 1979;

Schorer, 1997). Para entender cómo se comporta un contaminante en el ambiente se necesita conocer cierta información sobre las propiedades físico-químicas de la molécula y su mecanismo de transporte, así como las características medio ambientales y la geografía del lugar en el que se le encuentra. Entre las características físico-químicas que influyen en el destino de un contaminante están su volatilidad (presión de vapor y constante de Henry), sus propiedades ácido/base, su persistencia/vida media, su solubilidad en agua o su hidrofobicidad (coeficiente de partición octanol/agua K_{ow}). Estas características físico-químicas, junto con las propias específicas del compartimento ambiental en que se encuentre, condicionan simultáneamente el destino final de un contaminante en el medio.

La volatilidad representa la tendencia del compuesto a pasar a la fase gaseosa. Los compuestos volátiles tienden a transferirse a la atmósfera, mientras que los semivolátiles se pueden encontrar tanto en fase gas como en fase condensada debido a que sus presiones de vapor se encuentran entre 10^{-14} y 10^{-4} atm. A pesar de esta tendencia a repartirse en ambas fases el transporte atmosférico ha sido considerado como la principal vía de dispersión de estos compuestos detectándose a miles de kilómetros de sus focos de emisión (Figura 1.6) (Jurado, 2006).

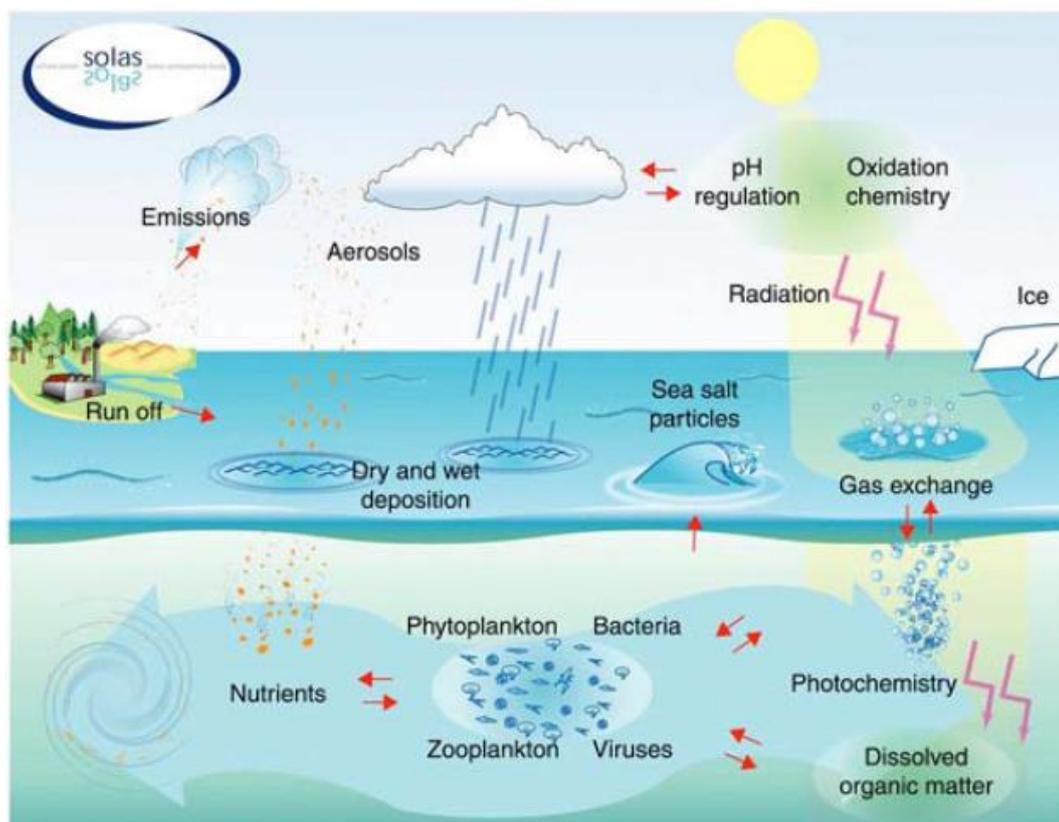


Figura 1.6. Procesos que intervienen en la superficie del océano y la parte baja de la atmósfera (SOLAS, 2004).

Introducción y objetivos generales

El carácter hidrofóbico de muchos contaminantes favorece su asociación a la fracción particulada del medio o su acumulación en las interfases. La adsorción de una molécula en disolución sobre el material particulado es consecuencia de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato que implican desde reacciones químicas (hidrólisis, complejación, intercambio de ligandos o enlaces por puentes de hidrógeno) hasta interacciones de tipo físico (electrostáticas o de polarización). Por tanto, el proceso global de adsorción está determinado por la estructura molecular del adsorbato, las características del adsorbente, y por las condiciones fisicoquímicas/ambientales en las que se desarrolla el proceso (temperatura, fuerza iónica, etc.). Así en el medio ambiente el contenido en materia orgánica en fracción fina del material particulado pueden favorecer la transferencia de los contaminantes a la fracción particulada (suelo, sedimento o material en suspensión).

La persistencia de un contaminante está relacionada con su capacidad para mantener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio. La estabilidad química en el ambiente y por tanto su vida media, está relacionada con la eficiencia de los procesos de degradación natural como biodegradación, fotodegradación e hidrólisis química. Sin embargo la degradación parcial de contaminantes orgánicos puede conducir a la formación de múltiples metabolitos con posibles impactos ambientales, incluso mayores que los de sus compuestos primigenios (Boix et al., 2014; Farré et al., 2008; Furst y Utrecht, 1995; Gardinali et al., 2004; Lajeunesse et al., 2011; Stülten et al., 2008). Los POPs son compuestos orgánicos que, en diversa medida, resisten la degradación fotolítica, biológica y química. Se trata con frecuencia de productos halogenados que se caracterizan por una hidrosolubilidad baja y una liposolubilidad elevada, que da lugar a su bioacumulación en el tejido adiposo. Son también semivolátiles, rasgo que les permite recorrer largas distancias en la atmósfera antes de su deposición (Sanz, 2008; Sánchez et al., 2008).

En resumen, Los POPs presentan 4 características principales que los definen; son medioambientalmente persistentes, bioacumulables en mamíferos, tóxicos y de naturaleza semivolátil, lo que les hace capaces de viajar grandes distancias (O'Hara, 2009). Geyer et al, (2000) describieron con mayor detalle estas características según las cuales los POPs poseen:

1. Potencial de transporte a largas distancias.
2. Suficiente volatilidad para evaporarse y condensarse en aire, agua y suelos a temperaturas ambientales.
3. Alta persistencia en suelo, agua y biota.

4. Alta lipofilicidad ($\text{Log } K_{ow} > 5$).
5. Alto poder de bioacumulación.
6. Potencial tóxico o producción de daños adversos sobre la reproducción, desarrollo y o funciones inmunológicas de organismos terrestres, acuáticos y humanos. De hecho, la mayoría son disruptores endocrinos y algunos son carcinogénicos en experimentos en animales de laboratorio.

Sin embargo la persistencia de un compuesto en el medio ambiente, muchas veces está relacionada con las condiciones fisicoquímicas del compartimento en el que se encuentra. Así algunos compuestos como los PAHs o los tensioactivos, ven ralentizada su degradación en condiciones anaeróbicas (Lara-Martín et al., 2006; Rothermich et al., 2002). Por tanto estos compuestos pueden sufrir una degradación más rápida en la columna de agua y sin embargo cuando se transfieren al sedimento se favorece su permanencia en el medio durante más tiempo. En este sentido tiene también un papel importante la temperatura del medio, ya que la cinética de muchos procesos de degradación aumenta con la temperatura (Leon et al., 2004).

Estas condiciones ambientales también pueden afectar a su especiación (forma iónica en que se encuentran), transporte y biodisponibilidad. Los compuestos ionizables poseen grupos funcionales débilmente ácidos o básicos capaces de protonarse o desprotonarse dando a la molécula cargas netas positivas o negativas. Este tipo de sustancias se encuentran de forma ubicua que rodean nuestra vida diaria (fármacos, productos de cuidado personal, plaguicidas...). La naturaleza polar e ionizabilidad de la mayoría de los fármacos conlleva a su fácil lixiviado desde zonas donde se han vertido (vertederos, campos...) hacia aguas subterráneas o mediante escorrentía hacia aguas superficiales.

1.1.3. Impacto de contaminantes en el medio marino

La presencia de los contaminantes en el medio marino puede provocar efectos adversos si se superan determinados niveles, tanto si se encuentran disueltos como asociados a la fracción particulada. El impacto sobre los organismos se ve favorecido cuando existe bioacumulación, es decir si la capacidad de eliminación-excreción en un individuo es inferior a su tasa de incorporación. De hecho muchos de los contaminantes orgánicos, especialmente los persistentes, pueden acumularse en los tejidos (bioacumulación) de los organismos marinos (Huerta et al., 2013; León et al., 2013; Aly Salem et al., 2014) ejerciendo efectos perjudiciales a diferentes niveles de organización, desde organismos individuales a ecosistemas enteros (Fernández et al., 2010). La presencia combinada de varios contaminantes puede tener diversos efectos. Por ejemplo, la exposición

Introducción y objetivos generales

combinada de diferentes fármacos puede aumentar los efectos citotóxicos incluso a niveles de ng L^{-1} (Pomati et al., 2006). Sin embargo el hecho de aumentar el número de contaminantes presente no implica que la toxicidad aumente. En este sentido del trabajo con plaguicidas (MCPA, metamitrona, quinmerac, metazacloro, isoproturón, glifosato...) llevado a cabo por Stremström (2013) dio como resultado que sólo unos pocos compuestos de mezclas de plaguicidas eran los causantes del 90% de la toxicidad en algas.

Estos efectos observados en los organismos marinos han mostrado que se trata de un medio vulnerable, con una capacidad limitada de amortiguación de estos impactos. Por ello, la protección del medio marino, y especialmente los sistemas costeros, es hoy día una prioridad social europea por la gran importancia de los recursos que alberga y de usos que se concentran en estos espacios. Por ello la legislación europea ha establecido unos niveles de calidad ambiental (NCA) para aguas continentales y costeras a través de la Directiva Marco de Agua (DMA) y sus directivas asociadas (Directive 2013/39/EU, 2013), incluyendo un listado de contaminantes que debe ser controlado en las aguas europeas. Además en los últimos años ha entrado también en vigor la Directiva Marco de Estrategia Marina (Troya y Cachón, 2008) que establece un marco operativo en el cual los Estados Miembros deberán tomar todas las medidas necesarias con el fin de alcanzar o de mantener, para el año 2020 como muy tarde, un buen estado medioambiental de las aguas marinas sobre las que tienen soberanía o jurisdicción. La directiva pivota sobre tres ideas centrales: la evaluación del estado real de las aguas marinas con los datos disponibles, la definición del buen estado ambiental, es decir la situación óptima que se desea para el futuro de las aguas marinas y, la de diseñar y poner en práctica todas las medidas necesarias para alcanzar ese buen estado ecológico. La evaluación del estado inicial del medio marino español se completó en 2012 para todas las demarcaciones españolas (Pérez-Puyol et al., 2012) incluyendo 11 descriptores. Entre ellos se encuentra el descriptor 8, en el que se evalúan las concentraciones de contaminantes químicos en el medio marino, para determinar si éstas se encuentran en niveles que puedan producir efectos biológicos significativos (Benedicto et al, 2012a,b). Por tanto, no se consideran únicamente los niveles de contaminantes en las distintas matrices ambientales, sino también los efectos que éstos pueden ocasionar en determinadas especies indicadoras, evaluados mediante biomarcadores y/o bioensayos de toxicidad. Una limitación de la evaluación realizada en España y otros países europeos es que sólo se están considerando una parte de los contaminantes que pueden tener un impacto en el medio marino, ya que buena parte de ellos todavía no cuentan con criterios de calidad aceptados por los organismos internacionales. Por ello son especialmente relevantes los

estudios más amplios que permitan identificar otros grupos de contaminantes que pueden estar teniendo un impacto en el medio marino, como el que se aborda en esta Tesis. Esta información permitirá ampliar los programas de vigilancia ambiental con otros grupos de contaminantes que pudieran tener un impacto relevante en el medio marino, por su persistencia o efectos. De hecho la información disponible sobre algunos contaminantes emergentes actuales sugiere que algunos compuestos pueden provocar efectos crónicos cercanos a los niveles detectados en el medio ambiente (Franzellitti et al., 2013; Hughes et al., 2013), pero para la mayoría de ellos no se cuenta todavía con estos valores de referencia ambientales.

El impacto de la presencia de contaminantes en el medio marino es mayor en zonas costeras que en mar abierto, ya que son las aguas sometidas a mayor presión, al recibir directa o indirectamente (ríos, deposición atmosférica...) buena parte de los vertidos, y especialmente durante eventos de precipitaciones torrenciales como las que se producen en la cuenca mediterránea. Además el impacto puede verse agudizado en sistemas con una capacidad de dilución limitada como las lagunas costeras, ya que son sistemas altamente estresados caracterizados por una gran variabilidad en factores medioambientales tales como material particulado, producción primaria, salinidad y temperatura (Carrada, 1990). Este es el caso por ejemplo de la laguna costera del Mar Menor, un sistema semiconfinado y somero expuesto a una gran concentración de actividades humanas susceptibles de provocar efectos adversos en el medio, y por ello es el área de estudio considerada en esta Tesis.

1.2. Área de estudio: Mar Menor

1.2.1. Descripción general de la laguna

El Mar Menor es una laguna costera hipersalina (38-51 psu) (De Pascalis et al., 2012) con una superficie de 135 km², una anchura máxima de 10 km y una longitud de 22 km. La laguna está en avanzado proceso de colmatación cerrada por una barra detrítico-volcánica de 23 km de longitud (La Manga del Mar Menor). Se trata de un cordón litoral que la separa del mar Mediterráneo, aunque están conectados mediante 3 golos (Las Encañizadas, El Estacio y Marchamalo), lo que permite el intercambio de masas de agua especialmente a través de las dos primeras, y la evacuación de las aguas continentales aportadas esporádicamente por las ramblas. El carácter semiconfinado, restringido (Kjerfve, 1994) y somero de esta laguna (profundidad media de 3,6 metros) favorece que presente también variaciones térmicas estacionales significativas. De hecho, la temperatura media anual del agua varía entre 17 y 18°C pudiendo alcanzar 10°C en

Introducción y objetivos generales

invierno y de 30°C en verano (Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007; De Pascalis et al., 2012). El tiempo de residencia de sus aguas es aproximadamente de un año (Arévalo et al., 1988; Gilabert, 2009; Pérez-Ruzafa, 1989; Umgeisser et al., 2011 a,b) y los vientos imperantes no favorecen una buena mezcla de las mismas (Ros y Miracle, 1984; Arévalo et al., 1988).

Desde el ensanchamiento de El Estacio, la dinámica del Mar Menor está marcada por los intercambios de agua a través de dicha gola estimados en $1,7 \text{ hm}^3 \text{ d}^{-1}$ de salida (Arévalo, 1988; Martínez-Álvarez et al., 2011) y suponiendo un flujo de intercambio medio de entradas y salidas entorno a los $670 \text{ hm}^3 \text{ año}^{-1}$ (Cabezas, 2009). Esto ha favorecido el incremento de la tasa de renovación, reducido la salinidad y la amplitud del intervalo de temperaturas anual (Pérez-Ruzafa, 1989). Estas entradas se producen fundamentalmente por la cuenca norte de la laguna. La variación en el nivel del mar se considera como el motor de la recirculación del agua salada (Baudrón, 2013) que es a su vez impulsada por los vientos predominantes en la zona (levantes y leveches) (García-Pintado et al., 2007; Martínez-Alvarez et al., 2011). Concretamente existe un claro predominio de los vientos del cuarto cuadrante en invierno, mientras que en verano son normales los del primer cuadrante, siendo variables en primavera del NE-SO y en otoño (Mendoza et al., 2011).

El modelo circulatorio de las aguas en el interior de la laguna propuesto por Pérez-Ruzafa en 1989 (Pérez-Ruzafa, 1989) y modificado por Díaz del Río en 1990 (Díaz del Río, 1990) consta de tres giros principales y corrientes dominantes de norte a sur a lo largo de la costa interna de la laguna (Figura 1.7). Existen así tres cubetas principales bien diferenciadas: norte, central y sur. La cubeta norte tiene la mayor influencia del agua del Mediterráneo a través de los canales de entrada de la zona norte de La Manga y El Estacio, que por ello es la que presenta los valores de salinidad más bajos. La cubeta central presenta valores de salinidad intermedios debido a la mezcla de las aguas del Mediterráneo y de la laguna. Por último la cubeta sur es el área más confinada y es por tanto la que tiene los valores de salinidad más altos y las temperaturas más extremas. El Mar Menor recibe además el aporte de aguas subterráneas en su costa occidental provenientes del acuífero cuaternario superior debido a que los acuíferos inferiores (Triásico, Mioceno superior y Plioceno), están geológicamente desconectados debido a fallas marinas (Rodríguez-Estrella, 2009). Las descargas de aguas subterráneas a lo largo del frente de la línea de costa (30 km de largo y 5 m de profundidad) y de vertidos agrícolas (Rodríguez-Estrella, 2009) han sido estimadas recientemente en 7,6 y $18,3 \text{ hm}^3$ anuales respectivamente (FIEA, 2009). La descarga de agua subterránea dulce originada

por el acuífero representa aproximadamente un 1% de las descargas subterráneas submarinas totales (Baudrón, 2013).

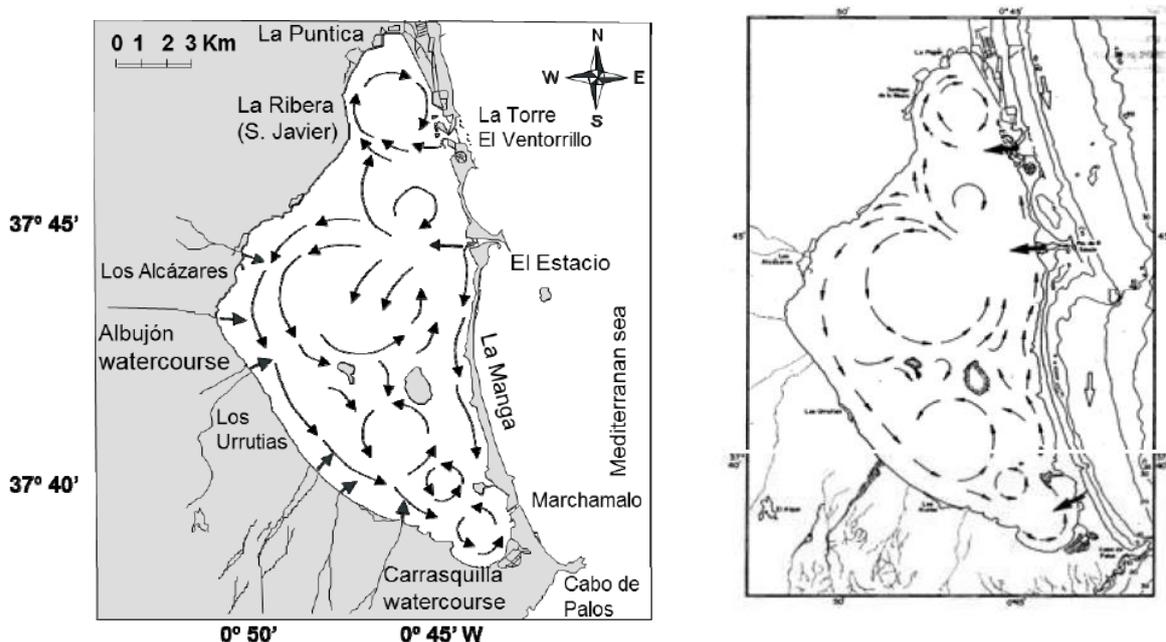


Figura 1.7. Izquierda, patrón circulatorio de la laguna del Mar Menor. Derecha, modelo circulatorio basado en distribución de sedimentos (Mendoza, 2011).

La entrada total anual de agua dulce por lluvias y escorrentía oscila entre 27,9 y 122 millones de m³, frente a los 155 a 205 millones de m³ que se evaporan (Arévalo, 1988; Pérez-Ruzafa, 1989; Pérez-Ruzafa et al., 1991). La elevada evapotranspiración potencial de la zona, próxima a 900 mm m⁻², conduce a un déficit del balance hídrico que excede los 600 mm m⁻² (López-Bermúdez et al., 1981; Pérez-Ruzafa et al., 2005; Cabezas, 2009). Esta pérdida neta de agua se compensa con entradas de agua del mar Mediterráneo (Arévalo, 1988; Pérez-Ruzafa, 1989). Las condiciones hídricas que esto implica condicionan el funcionamiento del Mar Menor (López-Bermúdez et al., 1981) y que se comporte como una cuenca de concentración (MMA 2007).

Algunas particularidades del Mar Menor la constituyen los sistemas de *encañizadas*, donde se llevan a cabo labores de pesca tradicional, que se encuentran en las zonas de transición entre el Mar Menor y el Mar Mediterráneo; y también son característicos los sistemas de dunas periféricas a la laguna. (Perni, 2011). En la actualidad los fondos de la laguna están cubiertos principalmente por dos tipos de sedimentos atendiendo a su composición granulométrica, fangosos (87%) y arenosos, (10% arena, sobre todo en la costa de La Manga), existiendo también algunas zonas (3%) con fondo rocoso

Introducción y objetivos generales

(www.atlasdemurcia.com). Los fondos fangosos cubren toda el área central de la cubeta y los fondos someros, donde el hidrodinamismo es bajo. Estos fondos están cubiertos por un denso césped del alga *Caulerpa prolifera*, introducida en la laguna después de la ampliación del canal de El Estacio, por escasos céspedes de *Ruppia cirrhosa*, y por *Zoostera noltii* en zonas someras y protegidas/resguardadas (CAMP; De Pascalis et al., 2012; Franco et al., 2012). Los fondos arenosos, con un contenido de arenas de hasta el 89%, están localizados en los márgenes de la cuenca y en las bahías que rodean las islas, mostrando pequeñas manchas de la fanerógama *Cymodocea nodosa* (Pérez-Ruzafa et al., 1989; 2012). El contenido de materia orgánica de los sedimentos del Mar Menor es muy variable, oscilando desde menos de 0,3% en arcillas rojas compactadas hasta más de 8,6% en las áreas de *Caulerpa prolifera* (Pérez-Ruzafa et al., 2005). Estacionalmente, desde el otoño al invierno se observa un incremento en el contenido de materia orgánica en los sedimentos, tanto en fondos fangosos como en arenosos, debido por la contribución de las frondas del alga *Caulerpa prolifera* y la fanerógama *Cymodocea nodosa*, respectivamente (Ballester, 2003). Las actuaciones de dragado y rellenado periódicas (Figura 1.8) para la generación de nuevas playas, provocan una situación de estrés que es explotada por especies oportunistas como las masas flotantes de *Chaetomorpha linum* y los céspedes de *Caulerpa prolifera*. Como resultado de esto, los fondos claros arenosos característicos de esta laguna hace décadas han sido sustituidos por fondos fangosos, con un consiguiente aumento del contenido de materia orgánica (Perez-Ruzafa et al., 1991). Así en la actualidad, los valores de oxígeno disuelto muestran también una alta variación a nivel de fondo, oscilando entre las condiciones anóxicas en áreas con céspedes densos o fondos fangosos y altas concentraciones de materia orgánica y bajo hidrodinamismo hasta valores del orden de 11 mg L⁻¹ (Ballester, 2003). Por otro lado, las aguas subsuperficiales muestran valores homogéneos, generalmente de saturación. En este tipo de sistemas la variación en el uso, aplicación y vertido de los contaminantes a lo largo del año, así como en las condiciones fisicoquímicas del medio hacen que sea especialmente relevante el estudio de las variaciones estacionales en la presencia y distribución de los distintos grupos de contaminantes.



Figura 1.8. Acciones de dragado y de relleno de playas (Fotografía propia).

1.2.2. Cuencas que drenan hacia el Mar Menor

En el Campo de Cartagena como consecuencia de la particular disposición del terreno y del régimen climático típicamente mediterráneo (Conesa-García, 1990) se han generado las ramblas o barrancos, dando lugar a 24 unidades de drenaje con un área total de 1.418 km² que en periodos de alta pluviosidad arrastran grandes volúmenes de agua y sedimentos hasta la laguna (Velasco et al., 2006). De las múltiples ramblas o cursos de agua que drenan al Mar Menor, la rambla del Albuñón es la más extensa del campo de Cartagena. Esta rambla nace en las sierras circundantes, Sierra de Carrascoy, Sierra del Algarrobo, Sierra de las Victorias y Sierra de Los Gómez y está compuesta por 17 subcuencas de entre 28 y 55 km² (Martínez-Menchón, 2007) cubriendo un área de 441,3 km². Se trata del principal curso de agua del Campo de Cartagena con una longitud de (29,91 km) y es la única con un flujo permanente de agua que fluye a la laguna del Mar Menor en sus últimos 5-8 km (Figura 1.9).

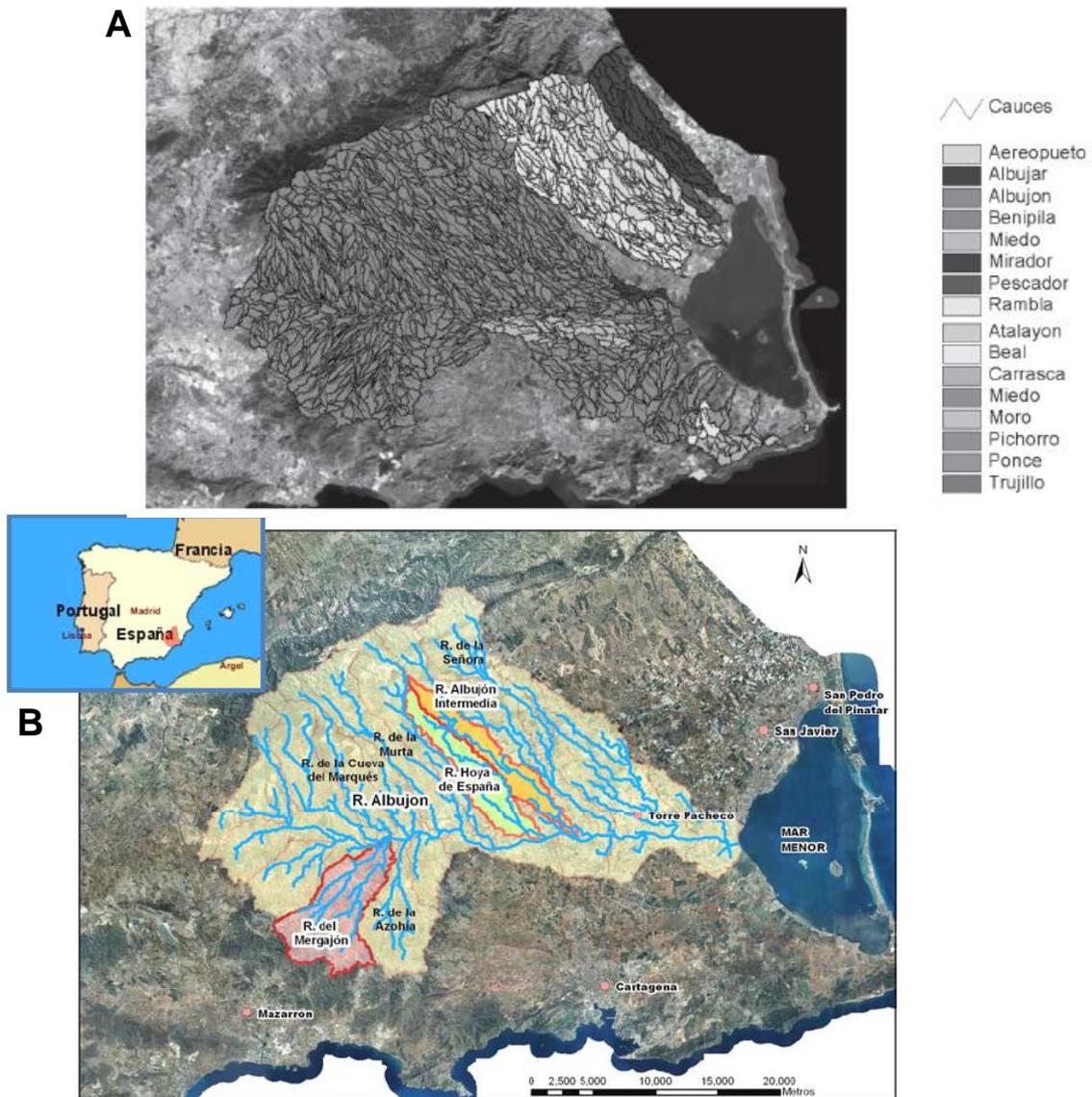


Figura 1.9. A) Ramblas del Campo de Cartagena (Martínez-Menchón, 2007); B) Cuenca de la rambla del Albuja (Marín y Castillo, 2011).



Figura 1.9. C) Principales ramblas que drenan al Mar Menor (adaptado de Mendoza, 2011).

El alto nivel freático del acuífero sumado a la disminución de cota en el encauzamiento de la rambla ha producido que en la actualidad el flujo de base comience aguas arriba de lo que lo hacía en el pasado, por el aumento de flujo de retorno de los excedentes de riego (García et al., 2005; García-Pintado et al., 2007). El resto de cuencas fluyen también hacia el Mar Menor a nivel subterráneo.

La rambla del Albujón se encuentra situada en la mitad occidental del Campo de Cartagena y se prolonga hacia el Mar Menor mediante una franja estrecha que ocupa la parte central de esta comarca. Esta rambla apenas supera un desnivel de 150 m por lo que su régimen hidráulico es de los más bajos de la Cuenca del Segura. No obstante las peculiares condiciones climáticas de la zona, junto con la baja capacidad de evacuación de esta rambla, favorece que en las avenidas (Camero y Velasco, 2008) ordinarias se produzcan daños importantes.

Durante el año 2010 se produjo la mejora del canal de drenaje D-7. Este cauce artificial fue realizado para canalizar hasta la rambla del Albujón y al mar las aguas procedentes de las escorrentías superficiales en épocas de lluvias en la zona de Los Alcázares y las de retorno de riegos del campo de Cartagena (MARM, 2010). Entre este canal y la desembocadura se encuentran varias tuberías que aportan agua adicional a la rambla ya sean las salmueras de pequeñas plantas de desalinización o de drenajes agrícolas. Estas aguas proceden de una captación regulada por una compuerta en el último tramo de la

Introducción y objetivos generales

rambla de Miranda y son transportadas por tubería enterrada, siendo descargadas en el tramo final del cauce de la rambla del Albuñón cerca de su desembocadura. De modo que hidrológicamente están desconectadas de las aguas de la rambla del Albuñón, caracterizan químicamente el agua de la rambla de Miranda, y sirven para cuantificar la parte de los aportes de Miranda que se vierten al Mar Menor por esta vía. En la zona norte y central de la laguna las principales ramblas son además de la Rambla de El Albuñón, la Rambla de Los Alcázares, la de Cobatillas y la rambla del Mirador.

Debido a la existencia de un sistema montañoso en las proximidades de la orilla meridional de la laguna, la red de drenaje resulta más densa en la mitad sur del Mar Menor, donde destacan tres ramblas, la de El Beal, la de Ponce y la Carrasquilla. La rambla de El Beal, es la más importante de las existentes pues canaliza las aguas procedentes de El Llano y de los montes de San Ginés, presentando un cono de deyección muy amplio por lo que no sólo se acarrearán sedimentos en medio hídrico, sino que también en momentos de fuerte intensidad eólica. La rambla de Ponce, es de menor recorrido pero de notable importancia por los aportes que canaliza de los altos de los Blancos. Por último la rambla de la Carrasquilla forma en su desembocadura un prisma aluvial de carácter prodeltaico desembocando entre los Nietos y la Punta de las Lomas (Díaz del Río, 1993). En las desembocaduras de estas ramblas, en depresiones cercanas a la laguna y en las zonas de aguas someras, se encuentran bien representados distintos tipos de humedales, tales como los criptohumedales (p. ej. Saladar de Punta de Lomas, Saladar de lo Poyo, Marina del Carmolí, La Hita) y los humedales con salinas costeras (p. ej. Humedal de las Salinas de Marchamalo, Humedal de las Salinas de San Pedro del Pinatar) (Aliaume et al., 2006; Perni, 2011) (Figura 1.10).

Estos sistemas incrementan el valor ecológico de la laguna y su entorno. De hecho, esta laguna junto con sus salinas está bajo la protección de diferentes leyes y convenciones. Desde 1994 se considera un espacio internacional Ramsar incluyendo cinco lugares de importancia comunitaria (LIC) y zona de especial protección para las aves (ZEPA). En la convención de Barcelona se le designó como zona de protección especial de interés mediterráneo (SPAMI) y está integrada dentro de la Red Natura 2000.



Figura 1.10. Humedales asociados al Mar menor (Aliaume et al., 2006).

1.2.3. Presiones e impactos a que está sometido el Mar Menor: caso particular Rambla del Albuñón.

En la actualidad el entorno del Mar Menor (sistema cuenca-laguna-litoral) experimenta una fuerte competencia en los usos ambientales y socioeconómicos por los recursos suelo, agua y energía. Concretamente las actividades que tienen un mayor impacto en la laguna son la agricultura, la presión urbana y turística, los residuos mineros, la actividad náutico-pesquera, etc. Aunque se suelen identificar las tres primeras como las que ejercen una mayor presión sobre este sistema (Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007).

La **agricultura intensiva** es la actividad económica de mayor relevancia en el entorno de la laguna. De hecho en el Campo de Cartagena se encuentra la Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena (CRCC) que comprende una superficie regable de 41.065 ha con 9.506 comuneros, y se extiende por los términos municipales de Cartagena, Fuente Álamo, Los Alcázares, Murcia, San Javier, San Pedro del Pinatar y Torre Pacheco en la provincia de Murcia, incluyendo también El Pilar de la Horadada en la provincia de Alicante (CRCC, 2013) (Figura 1.11).

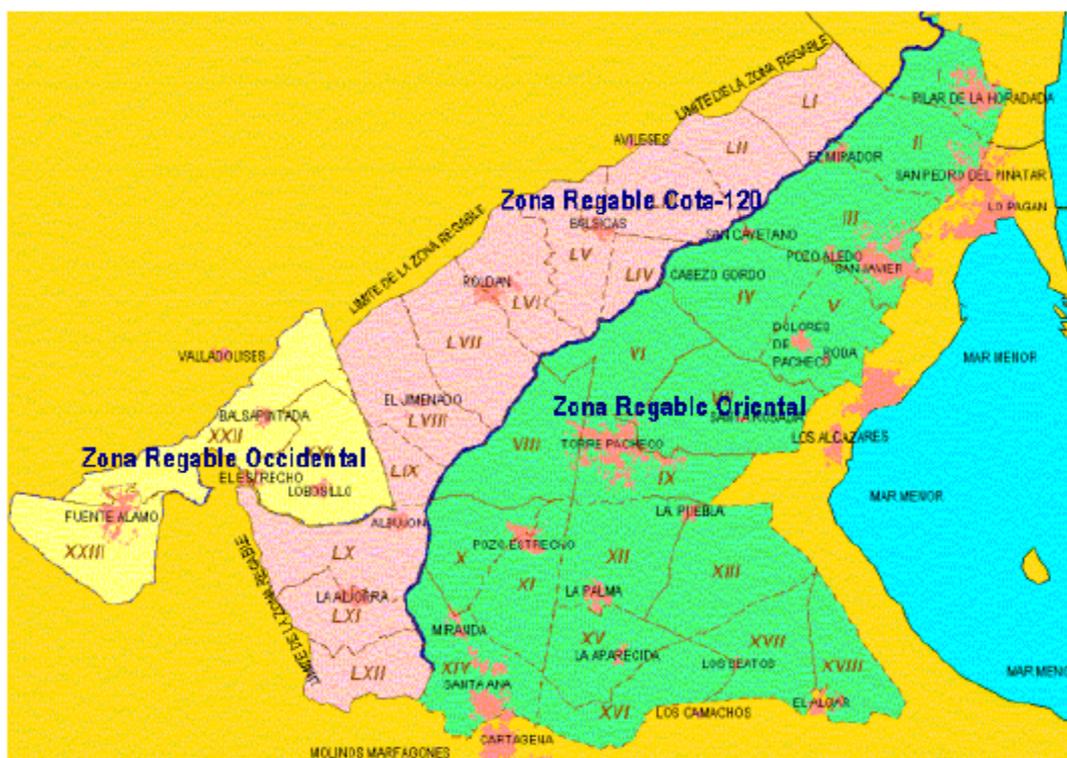


Figura 1.11. Mapa de la Zona Regable de la Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena (CRCC, 2013).

Se trata de una de las Comunidades de Regantes (CRRs) más grandes y tecnificadas de Europa (Alcón et al., 2006). La puesta en marcha definitiva, de las infraestructuras del Trasvase Tajo-Segura en 1979, posibilitó la expansión de la actual horticultura intensiva de la Región de Murcia, que la sitúa entre una de las mayores zonas de producción fuera de temporada de hortalizas al aire libre de Europa (Martínez-Carrasco y Martínez, 2011), convirtiendo a esta región en la denominada “*huerta de Europa*” (Pérez-Sirvent et al., 2003). En el año 2009 la superficie cultivada en el Campo de Cartagena fue de 36.741 ha (cultivos leñosos + cultivos herbáceos) (Estadística agraria de la Región de Murcia 2008-2009). Los cultivos predominantes en la zona regable, por orden de importancia, fueron los hortícolas (lechuga, melón, alcachofa y brócoli), cítricos (limonero y naranjo) y cultivos de invernadero (pimiento) (Soto, 2013). La puesta en regadío del Campo de Cartagena, a raíz del trasvase Tajo-Segura, es el principal responsable de la subida del nivel freático y del aporte de aguas de la rambla del Albuñón. Esta rambla recoge diversas descargas a lo largo de su cauce, destacando entre ellas los vertidos urbanos y las fuentes difusas de origen agrícola. En un informe de la Consejería de Industria y Medio Ambiente de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia se identificaron 28 puntos de vertidos oficiales (Figura 1.12).

	Coordenadas	Origen probable	Caudal	Situación	Observaciones
1	X: 695067; Y: 4188152	Agua de escorrentia		Puerto deportivo de Lo Pagán	Situado debajo de un pantalán
2	X: 695057; Y: 4188133	Aguas de nivel freático	17 litros/segundo	Puerto deportivo de Lo Pagán	Situado debajo de un pantalán
3	X: 695156; Y: 4187927	Aguas de mar	3 litros /segundo	Lonja del Pescado de Lo Pagán	
4	X: 694636; Y: 4187650	Aguas de nivel freático	6 litros /segundo	Frente Urb. La Pinada (San Javier)	La tubería está protegida por espigón de rocas
5	X: 695275; Y: 4187391	Aguas de nivel freático	14 litros/segundo	Junto a la escuela de Vela de San Javier	
6	X: 694043; Y: 4187209	Aguas de nivel freático	15 litros/segundo	Bajo club de oficiales de San Javier	
				Instalaciones restaurante Ciudad del Aire.	
7	X: 693979; Y: 4187006	Aguas de drenaje		Debajo de las instalaciones del bar	
8	X: 693964; Y: 4186812	Aguas de nivel freático	9 litros/segundo	Playa en Santiago de la Ribera	Tubería disimulada con seto
9	X: 693720; Y: 4186284	Aguas de drenaje		Espigón en Santiago de la Ribera	Tubería disimulada con espigón en Santiago de la Ribera
10	X: 693653; Y: 4186072	Aguas de nivel freático	3 litros /segundo	Club Nautico de Santiago de la Ribera	Presencia de 2 conducciones en la arena de la playa
11	X: 6936000; Y: 4185559	Aguas de nivel freático	18 litros/segundo	Academia General del Aire en Santiago de la Ribera	
12	X: 692534; Y: 4182483	Aguas de drenaje	4 litros /segundo	Camping Mar Menor (San Javier)	
13	X: 692138; Y: 4181995			Playa de la Hita (Los Alcázares)	
14	X: 692057; Y: 4181907	Aguas de drenaje	35 litros/segundo	Playa de la Hita (Los Alcázares)	Formación densa de carrizal
15	X: 688832; Y: 4177652	Distintas procedencias	9 litros/segundo	Rambla Los Alcázares	
16	X: 688721; Y: 4177027	Aguas de drenaje	22 litros/segundo	Camping Cartagonova (Cartagena)	Zona de playa
17	X: 688795; Y: 4176744	Agua de salmuera	95 litros/segundo	Estación de bombeo (Cartagena)	al N/A (N.M.) de la Pedrera, y
18	X: 688807; Y: 4176675	Distintas procedencias	134 litros/segundo	Rambla del Albuñón (Cartagena)	
19	X: 690117; Y: 4175037	Distintas procedencias		Los Urrutias (Cartagena)	Cruzada por carretera de Los Alcázares a Los Urrutias
				Rambla El Albuñón (Cartagena)	Bajo el puente de la carretera de Los Alcázares a Los Urrutias, en el margen derecho de la Rambla del Albuñón
20	X: 688633; Y: 4176652	Agua de salmuera	146/litros segundo		
21	X: 691851; Y: 4172340	Agua de salmuera	8 litros/segundo	Los Urrutias (Cartagena)	
				Rambla La Carrasquilla, Los Nietos (Cartagena)	
22	X: 696492; Y: 4169381	Agua de escorrentia		Camping La Manga (Cartagena)	Zona de playa, conducciones pluviales
23	X: 699074; Y: 4167749	Agua de escorrentia		Camping La Manga (Cartagena)	Zona de playa, frente restaurante de camping, conducciones pluviales
24	X: 699108; Y: 4167737	Agua de escorrentia		Camping La Manga (Cartagena)	Zona de playa, frente restaurante de camping, conducciones pluviales
25	X: 699164; Y: 4167719	Agua de escorrentia		Camping La Manga (Cartagena)	Zona de playa, frente restaurante de camping, conducciones pluviales
26	X: 699857; Y: 4167604	Agua de escorrentia		Playa Honda (Cartagena)	Zona de playa, conducción de pluviales
27	X: 699963; Y: 4171382	Agua de escorrentia		Cala del Pino (Cartagena)	
28	X: 688692; Y: 4177143	Agua de escorrentia		Camping Cartagonova (Cartagena)	Rambla con presencia de residuos urbanos en la conducción

Figura 1.12. Inventario de vertidos de tierra al Mar Menor (Consejería de Industria y Medio Ambiente de la Región de Murcia, abril de 2007).

Tradicionalmente, las aguas del Mar Menor se habían considerado oligotróficas con niveles de nutrientes bajos. Pero en menos de una década tras el trasvase pasaron a presentar valores de nutrientes similares a los encontrados en otras lagunas europeas consideradas como muy impactadas (BORM, 2001). De hecho, la principal entrada de nitratos y fosfatos estimada entre unas 270 y 2.000 t anuales para ambos nutrientes a la laguna, se produce a través de la Rambla del Albuñón (García et al., 2005; Álvarez-Rogel, 2006; Velasco et al., 2006; García-Pintado et al., 2007, 2009). El caudal de esta rambla procede del acuífero cuaternario, de los retornos de riego de la agricultura situada en la cuenca de drenaje del Mar Menor, el efluente de la EDAR de Los Alcázares (hasta abril de 2015) y en los últimos años también de los efluentes de las desaladoras utilizadas en el Campo de Cartagena (Baudrón, 2013) para el tratamiento de aguas subterráneas para su posterior aplicación a regadío. Según García-Pintado et al. (2009) la química del agua de los vertidos continuos en la desembocadura de la rambla del Albuñón se compone

aproximadamente de 2/3 de aguas urbanas y 1/3 de aguas agrícolas. Los nutrientes que recibe el Mar Menor generan problemas locales de eutrofización (crecimiento intenso de algas y fitoplancton que consumen de forma excesiva oxígeno y pueden dejar sin posibilidad de supervivencia al resto de elementos del ecosistema) y la proliferación anómala de dos especies de medusas (*Rhizostoma pulmo* y *Cotylorhiza tuberculata*). De hecho el Mar Menor fue declarado como zona “sensible” y a finales del 2002 la zona de 398 km² del campo de Cartagena alrededor de la laguna fue declarada “zona vulnerable” a nitratos de origen agrario (Anexo B, 2008; Directiva 91/676/EEC; Martínez-Paz, 2007).

Los requerimientos de la agricultura de regadío, la falta de cauces superficiales y la escasez de lluvias propician la sobreexplotación de los acuíferos de la zona. Se ha estimado que el acuífero del Cuaternario, conectado al Mar Menor (Rodríguez-Estrella, 1995), aporta un flujo subterráneo de aguas contaminadas de 5 hm³ año⁻¹ (García-Pintado et al., 2007, 2009).

Además de los nutrientes, en la agricultura se utilizan plaguicidas para el control de plagas de insectos, malas hierbas, hongos, etc., que afectan a los cultivos. Las condiciones climáticas permiten la rotación de cultivos a lo largo de todo el año, por lo que la aplicación de plaguicidas varía estacionalmente según los cultivos y las plagas a controlar. La presencia de plaguicidas organoclorados en agua, sedimento y biota de la laguna ha sido solamente descrita en un estudio previo, que consideró un área limitada (próxima a las ramblas de El Albuñón y La Carrasquilla). En este estudio se constató tanto la entrada de plaguicidas organoclorados (δ -hexaclorociclohexano, α -endosulfán, β -endosulfán y endrín aldehído) como su presencia distintas matrices marinas (Pérez-Ruzafa et al., 2000). Por tanto el conocimiento sobre el impacto de contaminantes orgánicos previo a esta tesis era muy limitado.

Al sur de la laguna se encuentra el distrito minero Cartagena–La Unión que ha conocido la **minería**, como mínimo, desde la presencia romana en la zona. No obstante, su mayor actividad se produjo a mediados del siglo XX, gracias a las explotaciones a cielo abierto y a las técnicas de procesamiento del material empleadas por la multinacional Peñarroya España S. A. (Conesa et al., 2008; Robles-Arenas et al., 2006). Si bien las actividades mineras desarrolladas en las sierras del Campo de Cartagena cesaron en 1991, algunas de ellas se realizaron a cielo abierto dando lugar a pozos, balsas y pantanos mineros (Martínez-Menchón, 2007). Actualmente todavía existen muchos de ellos (Robles-Arenas et al., 2006), ya que la mayoría de los cuales no se han sometido a ningún tipo de restauración y que, debido a la acción del viento y de las lluvias torrenciales, continúan erosionándose, vertiendo residuos a las ramblas, a través de las cuales son

transportados y depositados finalmente en el Mar Menor. La presencia e impacto de estos metales pesados ha sido ampliamente estudiada tanto en la propia laguna (Simoneau, 1973; Auernheimer et al., 1996; Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007; María-Cervantes, 2009.; Marín Guirao, 2007; Tsakovski et al., 2009) como en su entorno (Álvarez-Rogel et al., 2004; García, 2004; Martínez-Pagán, 2006; Robles-Arenas et al., 2006; Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007; Conesa et al., 2008).

Otra actividad relevante en el Mar Menor la constituye el **turismo**. El turismo intensivo en esta zona comenzó en los años 60, especialmente con el desarrollo urbanístico de La Manga del Mar Menor, que la convirtió en el principal destino turístico de la Región de Murcia (Vera y López, 2001) y uno de los destinos turísticos de mayor afluencia de visitantes del sureste español. Durante el año 2010 la estimación total de turistas en la Región de Murcia fue de 5.175.087 de los cuales 2.484.376 tuvieron destino en la zona del Mar Menor y La Manga (CARM, 2010). El incremento poblacional en los meses de verano ha provocado episodios de vertidos incontrolados, dados los deficientes sistemas de captación y depuración de aguas residuales de los municipios ribereños (Perni, 2011). Esta situación ha mejorado en los últimos años y de hecho ahora se cuenta con más estaciones de depuración de aguas residuales (EDARs) con capacidad suficiente para la mayor parte de los periodos del año (Figura 1.13).

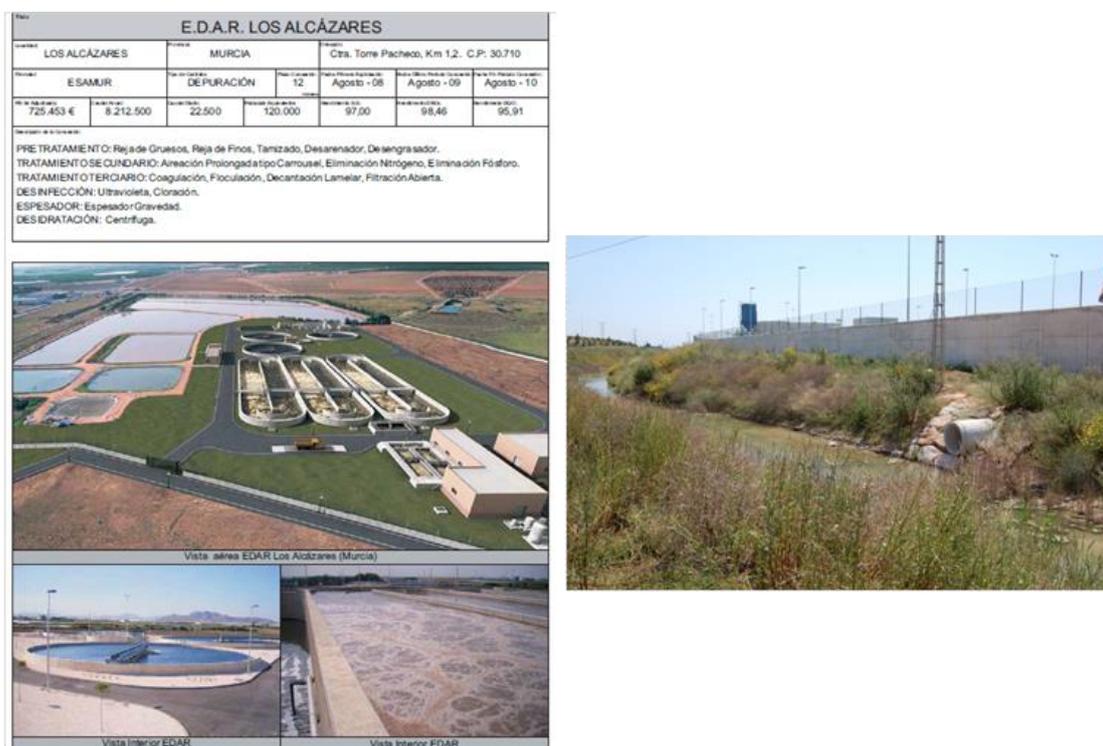


Figura 1.13. Izquierda, EDAR de Los Alcázares (INTERSA). Derecha, canal de desagüe de efluentes en la EDAR de Los Alcázares (Fotografía propia).

Introducción y objetivos generales

Aún así hasta hace pocos años se han estado vertiendo a la laguna residuos urbanos y agrícolas sin el tratamiento adecuado, a lo que se suman las posibles descargas incontroladas especialmente en momentos de lluvias torrenciales y durante el pico de población turística veraniega (Lloret, 2012). Las EDARs de San Javier y Mar Menor Sur vierten sus efluentes al Mediterráneo, sin embargo otras situadas en el campo de Cartagena (Cachimanes, Mar Menor, Torre-Pacheco, La Hortichuela...) (Figura 1.14) reutilizan sus aguas y fangos para agricultura (Navarro et al, 2009) por lo que puede transferirse parte de la carga contaminante no eliminada al suelo y subsuelo. La EDAR de Los Alcázares ha estado vertiendo sus efluentes tratados al canal D-7 de la rambla del Alujón hasta abril de 2015, momento en que sus aguas empezaron a reutilizarse también para riego agrícola.

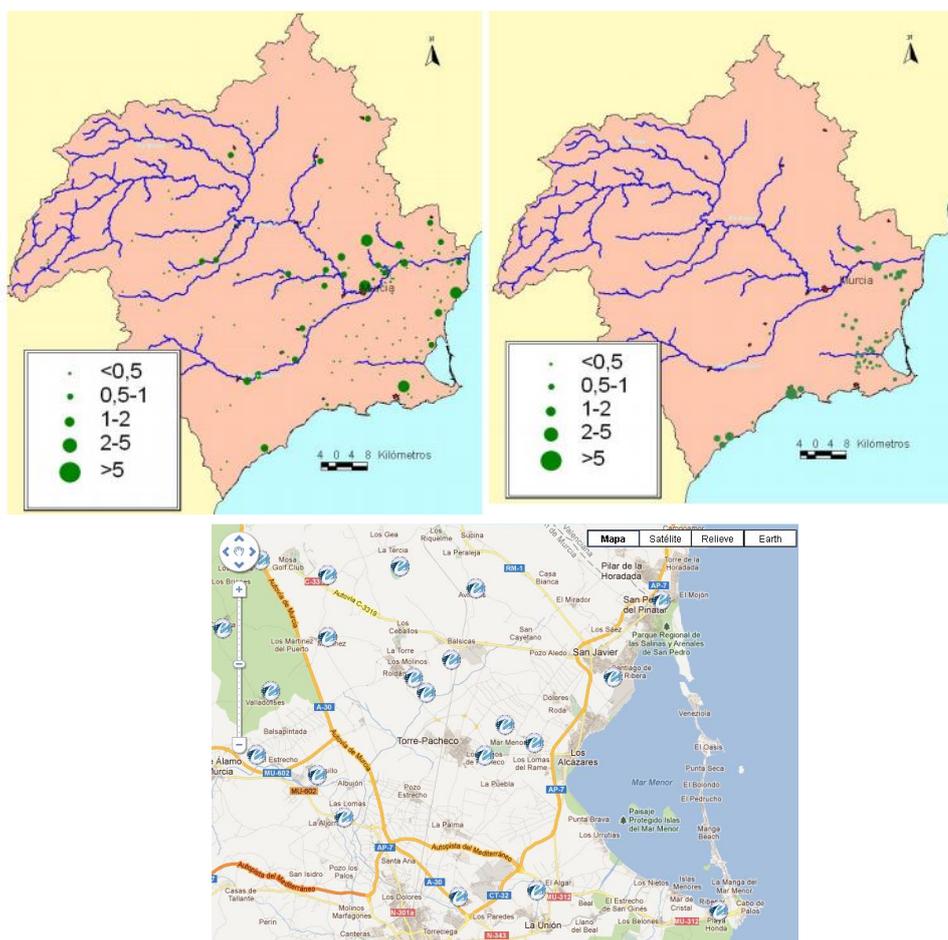


Figura 1.14. Izquierda, EDARs en la Demarcación del Segura y volumen depurado en 2003 ($\text{hm}^3 \text{año}^{-1}$). Derecha, Plantas desaladoras y capacidad teórica de desalación ($\text{hm}^3 \text{año}^{-1}$) (CHS, 2005). Abajo, detalle de las EDARs gestionadas por ESAMUR en el Campo de Cartagena (www.esamur.com).

Esto ha propiciado la declaración de esta laguna como zona sensible a los vertidos de aguas residuales urbanas de acuerdo con la Directiva 91/721/EEC. Las EDARs son además la principal fuente de contaminación del medio acuático por productos farmacéuticos y de cuidado personal (Baker y Kasprzyk-Hordern, 2013; Gros et al., 2010; Heberer y Heberer, 2002; Hedgespeth et al., 2012) debido a que estas instalaciones no son capaces de eliminar con eficiencia muchos de estos contaminantes (Du et al., 2014; Gros et al., 2010; Joss et al., 2005; Ternes et al., 2002; Zhang et al., 2008). El uso de sus aguas sin tratamiento específico para riego o sus lodos como abono, pueden favorecer que los productos contaminantes contenidos puedan acceder al medio ambiente, suponiendo también una amenaza en estos ecosistemas que debe ser también evaluada (Beausse, 2004; Clarke y Smith, 2011; Fatta-Kassinos et al., 2011a; Laturus et al., 2007; Sabourin et al., 2009; Xia et al., 2005).

Otras actividades relevantes en este espacio son la actividad náutico-pesquera, el transporte, la extracción de arena para la regeneración de playas y la industria, entre otras. Un análisis espacial de la distribución de los vertederos pone de manifiesto la gran concentración de los mismos en las inmediaciones de la Rambla del Albuñón en el Campo de Cartagena (PHCS 2009-2015) (Figura 1.15).

Todas estas actividades han generado un aumento de las tasas de sedimentación que favorece el proceso de colmatación de la laguna y consecuentemente la reducción de su superficie. De hecho su área se redujo de 185 km² a 135 km² en 100 años (Mendoza, 2011). Además, la ampliación del canal del Estacio en 1972 dio lugar a una *mediterrización* de la laguna al disminuir su salinidad, reducir los intervalos de variación de la temperatura del agua y disminuir del tiempo de retención de las aguas. Todos estos cambios favorecieron a su vez la entrada de especies invasoras como *Caulerpa prolifera*, *Rhizostoma pulmo*, *Cotylorhiza tuberculata* y recientemente el molusco *Bursatella lechii*.

La evaluación del estado ecológico del Mar Menor, una de las etapas iniciales de la implementación de la DMA y la DMEM, se ha llevado a cabo por el principal organismo gestor de las aguas de la laguna costera, la CHS. Esto ha sido posible ya que actualmente existe una red de control y vigilancia de las aguas litorales de la Región de Murcia (<http://www.medioacuaticomurcia.com>) (Figura 1.16) que tiene como objetivo primordial el disponer de un instrumento de intervención que suministre información sobre la evolución de la calidad del agua y de los ecosistemas acuáticos mediante el empleo de indicadores biológicos, hidromorfológicos y fisicoquímicos. Sin embargo esta red se ha encargado de suministrar información durante algunos años sobre las sustancias

Introducción y objetivos generales

contaminantes en la fase acuosa según establece DMA, con una cobertura limitada para el sedimento y nula para biota, desde el punto de vista de la contaminación orgánica.

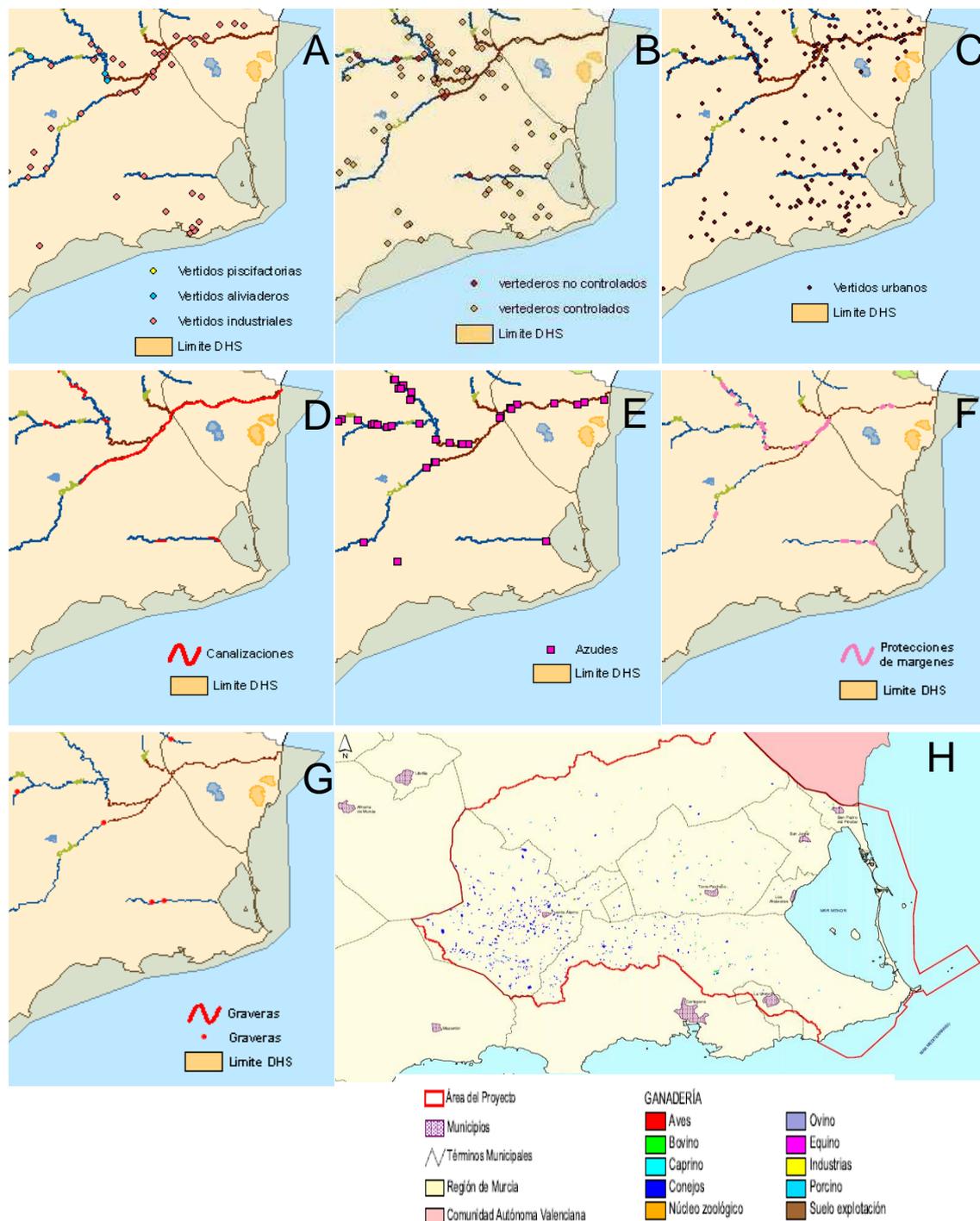


Figura 1.15. Presiones en la Demarcación hidrográfica del Segura (Anexo07, 2013; CAMP).

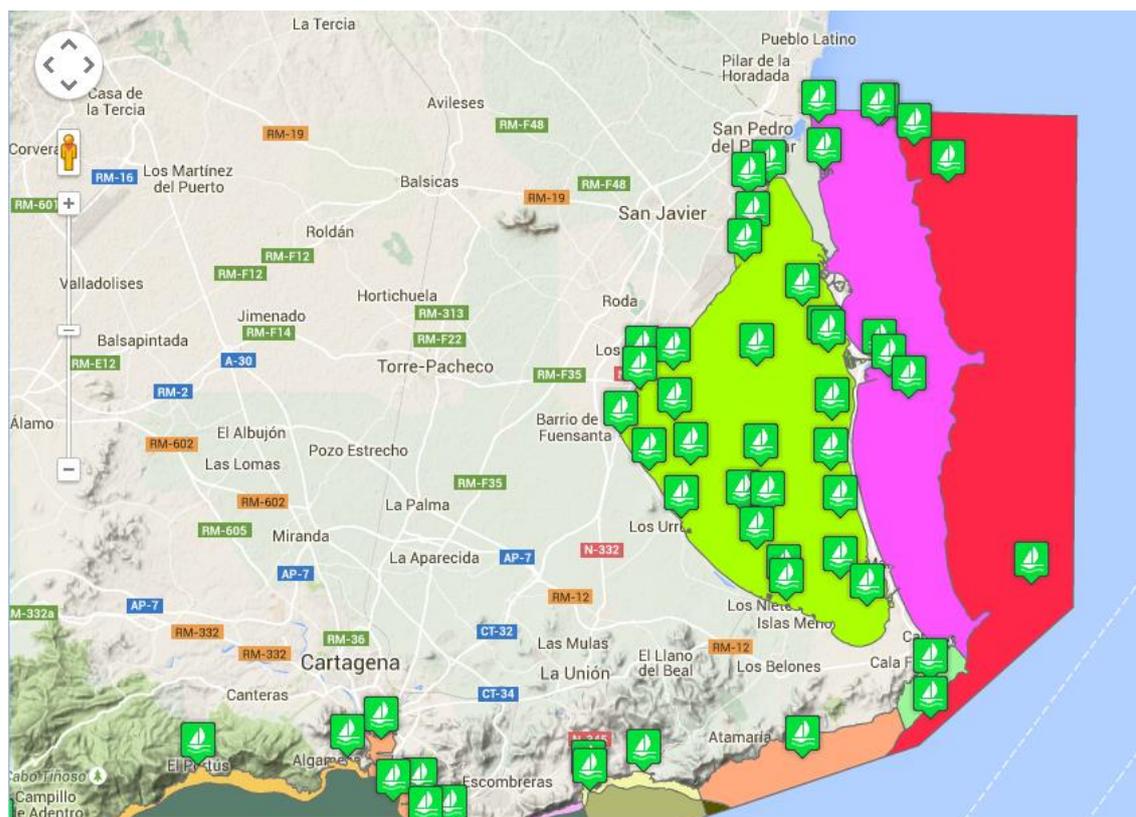


Figura 1.16. Interfaz de consulta de la red de control y vigilancia de las aguas litorales de la Región de Murcia.

Además la CHS monitorea un punto en el tramo final de la desembocadura de la rambla del Albuñón en donde se lleva a cabo un control de biológico de las aguas (Figura 1.17). Según el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2009-2015 (PHCS 2009-2015) la rambla del Albuñón posee un estado “ecológico” de sus aguas como moderado y un estado “químico” calificado como bueno.

En dicha evaluación, el PHCS 2009-2015 ha utilizado indicadores fisicoquímicos, siguiendo la metodología propuesta por Bald et al. (2005), y biológicos (composición, abundancia y/o biomasa de fitoplancton, invertebrados bentónicos y macroalgas), como proponen Orfanidis et al. (2007). A partir de estos indicadores, el estado de un ecosistema acuático se determina en una escala cualitativa de cinco categorías: muy bueno, bueno, moderado, deficiente y malo. Así, la CHS ha definido el estado “ecológico” del Mar Menor como moderado (inferior a bueno con tendencia a empeorar), y su estado “químico” de entre las tres posibles calificaciones (bueno, no alcanza el bueno y sin determinar) no alcanza el nivel de bueno, y con la propuesta para su catalogación ambiental de “buen estado” para el 2027 (CHS 2015-2021), Por ello han propuesto una

Introducción y objetivos generales

serie de medidas para hacer frente al deterioro de la laguna, que están recogidas en el informe titulado *Esquema de Temas Importantes* de la CHS (Grindlay et al., 2011). Estas medidas se centran en la reducción de la contaminación difusa procedente de la agricultura del Campo de Cartagena, y en la mejora en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de los municipios ribereños del Mar Menor y posterior evacuación de las aguas depuradas al Mar Mediterráneo.

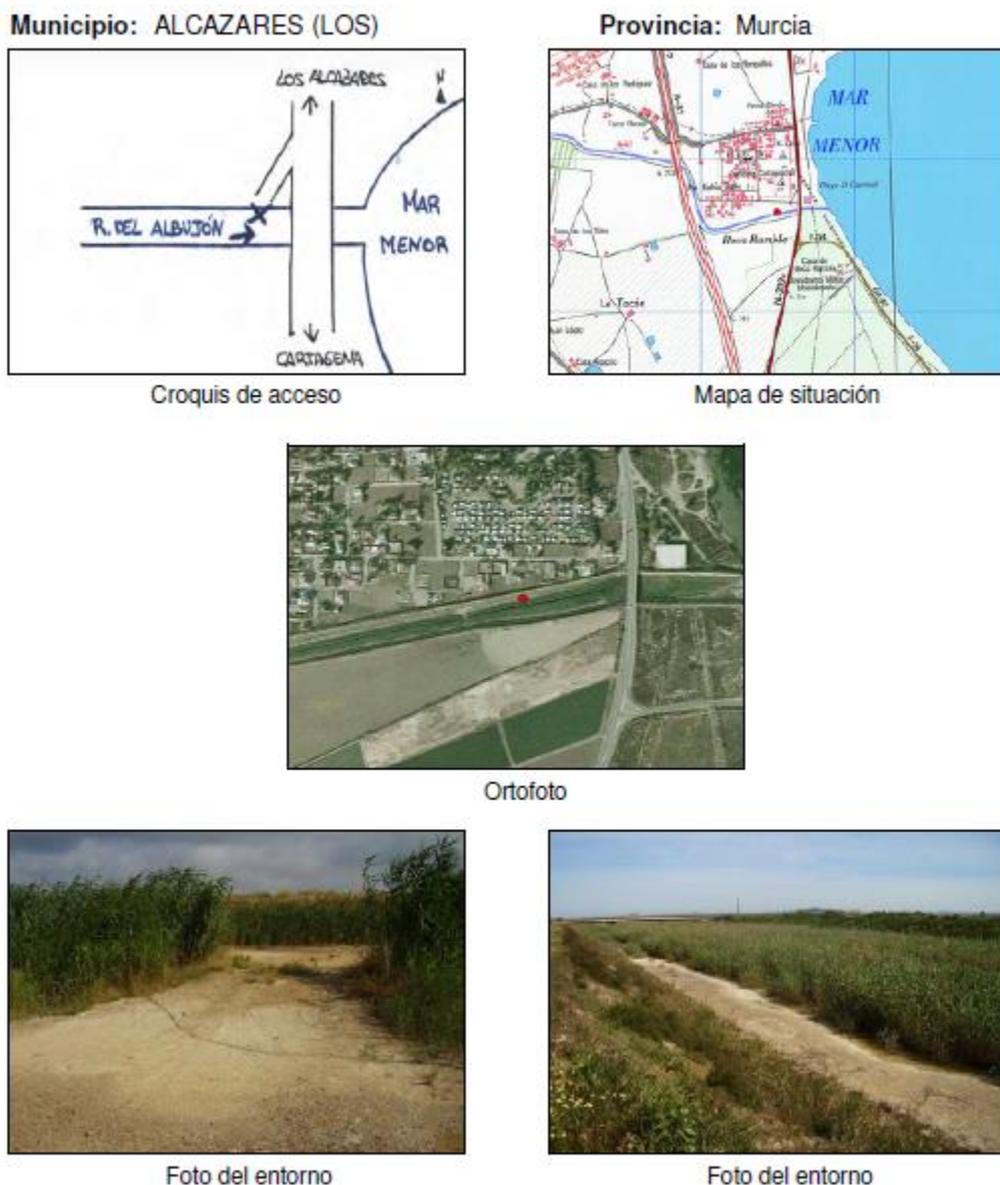


Figura 1.17. Punto de control superficial en la rambla del Albuñón (CHS rambla del Albuñón).

La “Estrategia de gestión integrada de zonas costeras en el Mar Menor y su entorno” es hasta la fecha, la última iniciativa de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia

(CARM) para mejorar la calidad del Mar Menor y su entorno desarrollada mediante un protocolo de colaboración con el MAGRAMA a través de la herramienta de gestión entre administraciones y agentes afectados y el trabajo en sentido horizontal.

1.3. Objetivos generales de la tesis

El Mar Menor y su entorno han sido objeto de diversos estudios ambientales, centrados fundamentalmente en el estudio de la eutrofización asociada a los nutrientes que aporta la zona agrícola anexa así como la entrada de metales pesados desde la sierra de Cartagena-La Unión. Sin embargo hasta la fecha no se ha realizado una evaluación de los distintos grupos de contaminantes orgánicos que puede acceder a la laguna del Mar Menor y cómo se distribuyen en los diferentes compartimentos ambientales existentes. Por ello, para aportar un mayor conocimiento sobre la entrada de contaminantes y su posterior distribución en un entorno marino singular como es la laguna del Mar Menor se propuso el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. De todo el conjunto de contaminantes presentes en el medio se han considerado tanto contaminantes orgánicos regulados por la legislación vigente como otros comúnmente utilizados por la sociedad actual, y especialmente en el área de estudio considerada.

Así, el objetivo principal de esta tesis doctoral es la caracterización de las principales fuentes de entrada de contaminantes regulados y emergentes al Mar Menor y de su posterior distribución en las diferentes matrices ambientales existentes (agua, sedimento y biota).

Para alcanzar este objetivo general se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar y optimizar métodos de análisis de contaminantes orgánicos regulados y emergentes en agua, sedimento y biota marinos.
- Estimación de las fuentes de contaminantes orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados, plaguicidas y fármacos) en el entorno del Mar Menor a través de la principal escorrentía superficial (Rambla del Albuñón) y por vía atmosférica.
- Caracterizar la distribución estacional de contaminantes orgánicos en agua y sedimento del Mar Menor, como vía para identificar otras fuentes posibles de los contaminantes considerados en este estudio.
- Determinar la bioacumulación de algunos de los principales contaminantes detectados en la laguna en especies representativas de esta laguna costera.

1.4. Estructura de la memoria

Esta tesis se ha estructurado en cinco capítulos. Este primero es una introducción general sobre el tema en el que se centra esta tesis doctoral y se indican los objetivos generales que se plantean. En el **capítulo segundo** se incluye la estimación de la entrada estacional de contaminantes orgánicos regulados y emergentes a través de la principal escorrentía superficial, la rambla de El Albuñón, y se determina su concentración en aire. El **capítulo tercero** se centra en la caracterización estacional de la distribución de estos contaminantes en la columna de agua y el sedimento superficial de la laguna del Mar Menor. La caracterización de la bioacumulación de los contaminantes tanto regulados como emergentes en diferentes especies marinas se desarrolla en el **capítulo cuarto**. Por último, las conclusiones que se derivan de esta tesis doctoral se presentan de forma concisa y breve en el **capítulo quinto**. En el apartado de **Anexos** se incluyen tres artículos extra, pendientes de publicación, los cuales completan los capítulos segundo (entrada aérea de contaminantes orgánicos regulados y plaguicidas de uso actual), tercero (presencia y distribución de plaguicidas actuales en sedimentos marinos) y cuarto (bioacumulación de fármacos en biota).

Capítulo 2. Caracterización estacional de las principales vías de entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

2.1. Antecedentes**2.1.1. Vías de entrada de contaminantes al Mar Menor**

Los ecosistemas lagunares costeros, debido tanto a su situación geográfica como a los recursos que poseen, están sujetos a múltiples presiones, que presentan importantes variaciones espaciotemporales. En primer lugar son altamente dependientes de las aguas que los circundan, ya sean las de procedencia continental que desembocan en ellos y su conexión con las aguas marinas. Estos ecosistemas están sujetos a factores meteorológicos como lluvias torrenciales y regímenes de viento propios de la zona, los cuales están implicados directa o indirectamente en el control de los procesos que tienen lugar en ecosistemas someros y con alto grado de confinamiento como las corrientes o la resuspensión de sedimentos (Aliaume et al., 2006).

El Campo de Cartagena no es una cuenca fluvial en sentido estricto o un territorio estructurado en torno a un curso principal, sino que está constituido por varias ramblas no interconectadas que desembocan directamente en el Mar Menor. Se trata de un sistema de ramblas que funcionan por separado e integran unidades específicas de drenaje. Las características climáticas del campo de Cartagena son los regímenes pluviométricos y termométricos, en donde las aportaciones se concentran en un escaso número de días de lluvia y se producen de forma preferente en los meses de otoño y primavera. En otoño se producen una serie de elementos convergentes que dan lugar a intensos aguaceros y riadas. Durante estos fenómenos se produce un efecto de lavado general de la cuenca y un gran arrastre de materiales terrígenos hacia la laguna. Este arrastre puede tener un importante papel en el aporte de contaminantes, especialmente desde un área próxima con una intensa actividad agrícola como el Campo de Cartagena (Conesa-García, 1990; Martínez-Menchón, 2007).

El transporte de plaguicidas se produce principalmente a través de escorrentías superficiales, descargas inducidas por la lluvia, el riego, transporte aéreo (Kreuer, 1999) o derrames accidentales que facilitan que los plaguicidas alcancen caudales de agua (Holvoet, 2006; Mason, 2003; Reichenberger, 2005). De hecho, hay estudios que demuestran que cursos de agua cercanos a zonas agrícolas reciben cargas de plaguicidas que pueden ser considerablemente altas después de episodios de lluvias torrenciales (Mason, 2003; Reichenberger, 2005). De hecho, la contaminación de cauces de agua con plaguicidas procedentes de su aplicación en campos agrícolas está ampliamente reconocida como uno de los mayores impactos antropogénicos sobre éstos (Rasmussen, 2012; Schulz, 2001), en donde los plaguicidas suponen una amenaza hacia

todos los organismos en esos ecosistemas (Liess et al., 2003). Por tanto la existencia de canales de drenaje de bajo caudal (como la rambla del Albuñón) pueden favorecer que las concentraciones de plaguicidas que reciben puedan alcanzar concentraciones extremadamente altas (Neumann et al., 2002; Fenoll y Sáez 2009).

En la laguna del Mar Menor confluyen los dos tipos de fuentes de entrada de contaminantes orgánicos: puntuales y difusas. Las fuentes puntuales son aquellas en las que existen puntos específicos de descarga de contaminantes, como los vertidos urbanos, los vertidos industriales, la navegación, los vertederos de residuos tóxicos y peligrosos, malas prácticas agrícolas, rebosados de alcantarillas y los vertederos industriales (Mason, 2003). Por otro lado las fuentes difusas son aquellas a las que no se les puede derivar de una fuente en concreto, en estas se encuentran las escorrentías superficiales, la erosión, las aplicaciones en cultivos, las aguas subterráneas o la deposición atmosférica (Reichenberger, 2005). La laguna está amenazada por fuentes difusas procedentes de los campos de cultivo y urbanas (García-Pintado et al., 2007; Velasco et al., 2006) y puntuales como la rambla del Albuñón u otros vertidos no controlados. La rambla del Albuñón es la principal vía de entrada de contaminantes en el que concurren a lo largo de su recorrido tanto a fuentes puntuales como difusas.

Tanto las escorrentías procedentes de los campos anexos a la rambla como las aguas subterráneas nutren a la rambla del Albuñón de contaminantes que desembocan a la laguna. En el área del Mar Menor se ha constatado que las cargas de nutrientes durante las riadas no son significativas (Martínez-Mena et al., 2005) en comparación con el flujo regular que se produce (García-Pintado et al., 2007), sin embargo su previsible influencia en la carga de contaminación no se ha evaluado para contaminantes orgánicos. Pero los plaguicidas no son los únicos contaminantes que entran a la laguna a través de la escorrentía superficial de los campos agrícolas. El uso de lodos de EDARs que contienen nutrientes (Sohaili et al., 2012) y sus vertidos directos al campo son, además, una fuente de contaminantes orgánicos como fármacos, productos de cuidado personal, PAHs, tensioactivos, etc. (Fatta-Kassinou et al., 2011a, 2011b; Laturnus et al., 2007; Sabourin et al., 2009).

Sin embargo los primeros datos sobre contaminación por plaguicidas en el Mar Menor se remontan al año 1995, donde Pérez-Ruzafa y colaboradores estudiaron la presencia de plaguicidas (organoclorados, organofosforados y triazinas) en la rambla de la Carrasquilla, la rambla del Albuñón y en las proximidades marinas de sus desembocaduras (Pérez-Ruzafa et al., 2000). En dicho estudio analizaron un total de 78 muestras de agua (26 de agua superficial y marina y 1 de agua subterránea), sedimento

(25 de sedimento fluvial y marino) y biota (27 muestras entre algas, filtradores, herbívoros/detrítivoros y carnívoros). Los niveles de concentración de plaguicidas más altos se encontraron en la biota, seguida del sedimento y el agua. Encontraron un total de 13 compuestos: α -HCH, δ -HCH, γ -HCH (lindano), α y β -endosulfán, endosulfán sulfato, heptacloro, epóxido heptacloro, aldrín, dieldrín, endrín, aldehído de endrín, p,p'-DDE y p,p'-DDD. El 70,5% de las muestras analizadas contenían residuos de plaguicidas organoclorados. En cuanto a los resultados obtenidos en las ramblas se encontró que para las muestras de agua superficiales en la rambla de la Carrasquilla se detectaron más plaguicidas (δ -HCH, α y β -endosulfán y aldehído de endrín) que en la rambla del Albuñón (δ -HCH, α y β -endosulfán). Además éstos se detectaron a mayor concentración, donde por ejemplo la concentración varió entre el límite de detección y $6,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para el β -endosulfán. En el caso de los sedimentos fluviales la rambla de la Carrasquilla también presentó un número mayor de detecciones (δ -HCH, α y β -endosulfán y p,p'-DDE) que en los de la rambla del Albuñón y mayores concentraciones (p.ej. variación entre el límite de detección y $410,4 \text{ ng g}^{-1}$ para el β -endosulfán). En estos sedimentos también detectaron herbicidas triazínicos, aunque no especifican cuáles, en un rango entre $0,1 - 1 \text{ ng g}^{-1}$.

Posteriormente Fenoll y Sáez, (2009) llevaron a cabo un muestreo mensual durante tres años (2005-2008) de agua superficial, marina y de sedimento en la desembocadura de la rambla del Albuñón y de la rambla de Miranda así como de zonas marinas próxima. En dicho estudio se determinaron siete plaguicidas (terbutilazina, terbutrina, simazina, propizamida, norflurazona, metalaxil y diazinón). La concentración más alta correspondió a terbutilazina ($79,8 \mu\text{g L}^{-1}$) y concluyeron que los mayores aportes al Mar Menor a través de las ramblas coinciden con episodios de precipitaciones en la zona. Además estimaron los aportes anuales de estos contaminantes en donde las cantidades oscilaron en torno a los 4,6 kg de terbutilazina, 1,2 kg de terbutrina, 0,4 kg de simazina, 0,8 kg de propizamida, 0,2 kg de norflurazona, 0,8 kg de metalaxil y 0,5 kg de diazinón.

La atmósfera es un compartimento relevante en la distribución y en el ciclo de contaminantes orgánicos ya que las emisiones atmosféricas y el subsiguiente transporte proporcionan un mecanismo para la distribución de contaminantes a escala global. Este transporte puede producirse también a larga distancia y por ello, pese a la prohibición de su uso hace décadas los contaminantes orgánicos persistentes (POPs) se siguen encontrando en toda clase de compartimentos ambientales, debido a su persistencia y a su capacidad de desplazamiento a grandes distancias. De hecho los niveles en aire de estos contaminantes están sometidos a regulación (Harner et al., 2006).

La Red de Vigilancia Atmosférica de la Región de Murcia se encarga de evaluar de forma sistemática la calidad del aire, en aplicación de las directivas europeas para los distintos contaminantes, de forma que se pueda calificar el estado de la atmósfera de las diferentes zonas de la Unión Europea para los contaminantes sujetos a evaluación: dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, plomo (Pb), benceno, monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), níquel (Ni) e hidrocarburos policíclicos. Este informe anual nos muestra el estado general del aire que respiramos, con respecto a las sustancias evaluadas que actúan como indicadores de la contaminación, independientemente de su origen. Estos se basan en los valores límite y en los criterios de evaluación establecidos en la normativa correspondiente a cada uno de ellos

Los CUPs pueden llegar a la atmósfera durante o después de su aplicación en prácticas agrícolas mediante tres vías: fumigación, volatilización desde el suelo y plantas y por erosión de partículas del suelo (Coscollà et al., 2013, 2009). La exposición de las aguas superficiales a plaguicidas depende en gran medida de las condiciones locales, además de variables espaciales y temporales. Sin embargo si queremos obtener una visión total de la contaminación de aguas superficiales es también necesario determinar otros contaminantes potencialmente relevantes. Además, la acción del viento puede favorecer el transporte de partículas de suelo y/o fracción disuelta con plaguicidas u otros contaminantes hacia la costa, viéndose favorecida su deposición al entrar en contacto con la masa de agua. De hecho, se han encontrado niveles de plaguicidas más altos en zonas residenciales próximas a campos agrícolas (Gunier et al., 2011).

Los CUPs pese a ser diseñados para tener menos persistencia que los organoclorados también han sido encontrados en aire, medio acuático, zonas rurales y urbanas (Zhong et al., 2012). Por consiguiente la deposición atmosférica supone uno de los principales procesos por los que estos contaminantes alcanzan zonas remotas oceánicas y otros ecosistemas prístinos (Jurado, 2006). Los medios de transporte urbano e interurbano también son fuente de contaminación por hidrocarburos en la laguna, que pueden acceder por descargas directas o indirectamente a través de deposición atmosférica. Por último también puede ser relevante la entrada de contaminantes derivada de las actividades náuticas y pesquera en la laguna, que se concentran en los puertos y en los fondeaderos ilegales que existen en todo el Mar Menor.

2.2. Objetivos específicos del capítulo

Por tanto, son muy diversas las fuentes de contaminantes orgánicos en el Mar Menor, que presentan variaciones significativas espaciales y temporales. Así se hace necesaria una estrategia de muestreo que atienda a esta variabilidad y permita estimar la entrada de contaminantes a la laguna. Los métodos analíticos ideales para estos estudios lo constituyen los métodos multiresiduo, que permitan caracterizar simultáneamente contaminantes de distintas familias, tanto en aire como en agua superficial.

Con este objetivo, previamente a esta tesis ya se contaba con un procedimiento para la determinación de contaminantes orgánicos (plaguicidas y PAHs) en muestras de agua superficial (León et al., 2003, 2006). Este método multiresiduo puede aplicarse para determinar un mayor número de compuestos y por ello se puede mejorar incluyendo otros compuestos semivolátiles que puedan interesar. Con respecto a las muestras de aire es necesario utilizar muestreadores pasivos y filtros de partículas para evaluar las concentraciones de contaminantes en la fracción disuelta y la particulada. En este caso, los contaminantes deben extraerse al igual que se aplica para otras matrices sólidas. Una vez validados y optimizados estos métodos analíticos para cada una de las matrices ambientales se podrán aplicar para alcanzar los objetivos propuestos en esta tesis.

Los objetivos específicos de este capítulo son los siguientes:

- a) Validar y poner a punto métodos para la determinación de microcontaminantes regulados y emergentes en aguas superficiales y en muestras de aire (fracción disuelta y particulada).
- b) Caracterizar la variación espacial de la carga de hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, bifenilos policlorados y fármacos a lo largo del tramo final de la rambla del Albuñón y el canal de drenaje D-7, como vía para identificar sus posibles fuentes y origen.
- c) Estimar la entrada estacional de hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, bifenilos policlorados y fármacos al Mar Menor a través de la rambla de El Albuñón.
- d) Evaluar el efecto de una riada en la entrada de contaminantes orgánicos, considerando el caso particular de las riadas de septiembre de 2009.
- e) Evaluar la entrada potencial de contaminantes orgánicos regulados y emergentes por vía aérea en el entorno del Mar Menor determinando su concentración en las fracciones disuelta y particulada.

2.3. Entrada estacional de contaminantes regulados y emergentes a través de la rambla del Albuñón y durante las riadas de 2009

La distribución de contaminantes se ha caracterizado en 6-7 puntos a lo largo del tramo final de la rambla del Albuñón y su tributario, el canal de drenaje D-7 (Figuras 2.1 y 2.2) trimestralmente durante 2 años. Concretamente se seleccionaron 3 puntos en el canal de drenaje D-7 (RA1, RA2 y RA3) y 4 en el tramo final de la rambla del Albuñón (RA4, RA5, RA6 y RA7).

El punto RA1 se sitúa aguas arriba de la EDAR de Los Alcázares, justo en el paso del canal por la carretera RM-F35 entre Roda (San Javier) y La Puebla (Cartagena) (Figuras 2.1 y 2.2). El punto RA2 se ubica 500 m aguas debajo de la EDAR y el RA3 está situado justo antes de su confluencia con la rambla del Albuñón. Estos puntos nos permitirán identificar diferentes fuentes y la procedencia de los contaminantes.

El punto de muestreo RA4 se tomó aguas arriba de la confluencia del canal de drenaje D-7, para evaluar el aporte superficial propio de la rambla del Albuñón en este punto. El punto RA5 se sitúa aguas debajo de la rambla del Albuñón a unos 600 m antes de la desembocadura. El punto de muestreo RA6 se ubica justo en la desembocadura de la rambla del Albuñón en el Mar Menor, y permitirá determinar la entrada de contaminantes a la laguna por esta vía. Por último en el segundo año de estudio se incluyó el punto RA7, que es la conducción de encauzamiento de la rambla de Miranda que descarga a unos 100 m antes de la desembocadura, justo debajo del puente de la carretera N-332 situado sobre la propia rambla.

Además para tener una mejor estimación de la entrada de contaminantes se caracterizó con mayor frecuencia la entrada de contaminantes a la laguna tomando 3 muestreos diarios (primera hora de la mañana, mediodía y última hora de la tarde) en la desembocadura de la rambla del Albuñón (RA6) durante una semana en verano de 2009 e invierno de 2010, y 2 muestras diarias (primera hora de la mañana y última de la tarde) en primavera y otoño de 2010 (Figura 2.3). Este segundo muestreo se realizó simultáneamente con otro realizado en 4 puntos de la laguna (capítulo 4) y fue necesario reducir la frecuencia de muestreo para que fuera posible su realización.

Las muestras de agua se almacenaron en botellas de vidrio, previamente limpias con disolventes orgánicos y agua destilada. Se conservaron refrigeradas hasta su traslado al laboratorio donde se congelaron hasta su análisis.

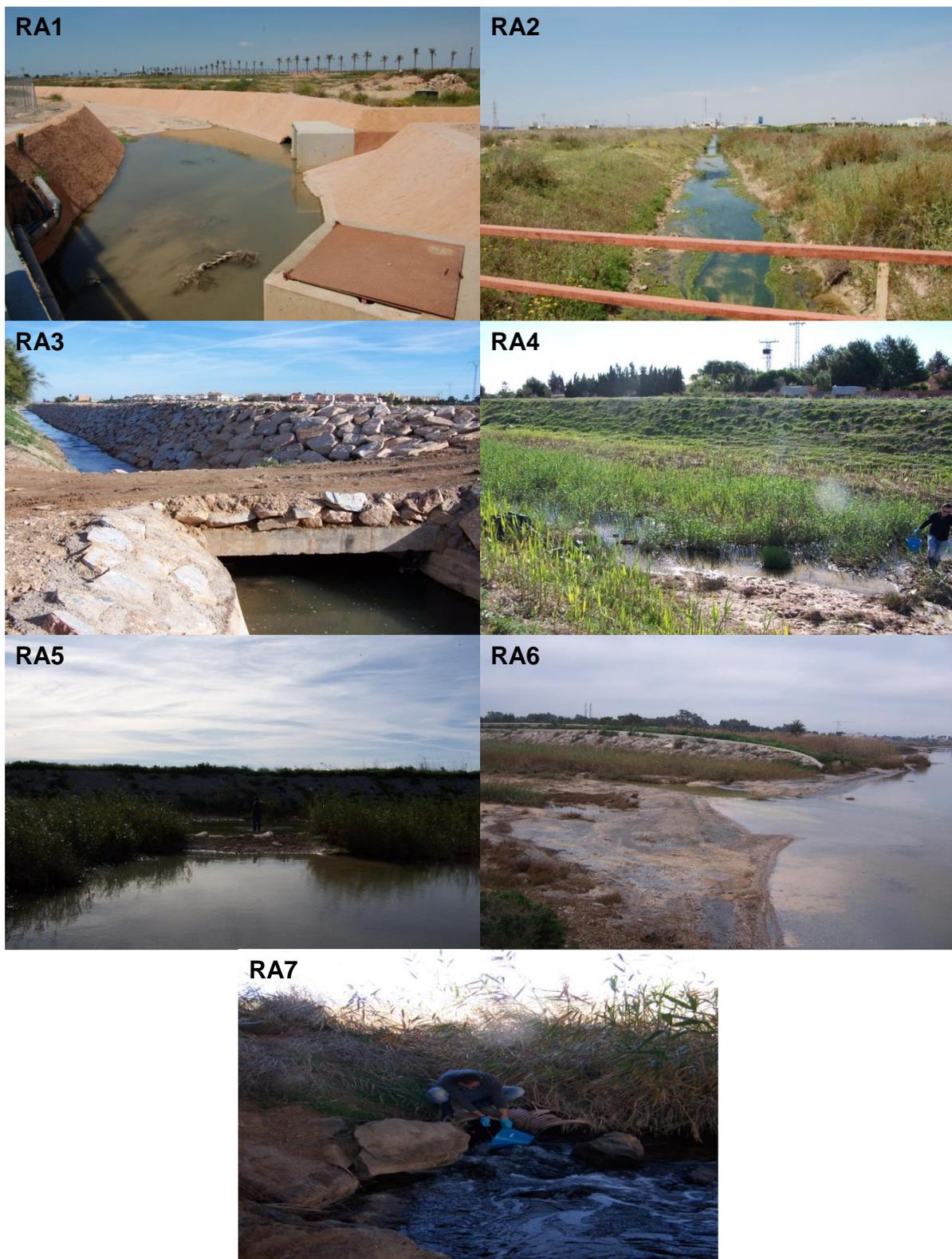


Figura 2.1. Puntos de muestreo en el canal de drenaje D-7 (RA1, RA2, RA3) y en la rambla del Albuñón (RA4, RA5, RA6 y RA7).



Figura 2.2. Vista aérea de los Puntos de muestreo en la rambla del Albuja y en el canal de drenaje D-7.

Se determinaron una serie de parámetros *'in situ'* utilizando una sonda multiparamétrica, concretamente la temperatura, el pH, el oxígeno disuelto y la salinidad. Además se estimó el caudal en cada punto midiendo su sección (anchura y profundidad media) y determinando la velocidad de la corriente media con un mínimo de tres medidas en distintos puntos del cauce (Figura 2.3).

Además se tomaron 2 muestras de agua también en esta desembocadura durante 2 episodios de lluvias torrenciales que acontecieron en septiembre de 2009 (Figura 2.4). Estas muestras permitirán evaluar la importancia de estos fenómenos en los aportes de contaminantes a la laguna. La variación espacial y estacional de la concentración de plaguicidas, PAHs y PCBs a lo largo de la rambla del Albuja durante el primer año de estudio (primavera de 2009 hasta invierno de 2010) se publicó en *Chemosphere* en 2013, y un resumen global considerando todos los datos obtenidos (2 años) se incluye en la recapitulación de este capítulo.



Figura 2.3. Muestras en la rambla del Albuñón.



Fig. 5 - Imagen radar de reflectividad, en dBZ y según escala adjunta, del 28 de septiembre a las 05:10 UTC, junto con la imagen infrarroja, IR, del MSG de las 05:00 UTC.

Figura 2.4. Fotografías sobre lluvias torrenciales de septiembre de 2009. Izq, desembocadura rambla del Albuñón; Der, imagen península Ibérica el 28-09-2009 (AEMET, 2009).

En el caso de los fármacos se caracterizó su entrada al Mar Menor integrando las dos anualidades en el artículo publicado en 2014 en *Science of the Total Environment* en 2014 que también se incluye a continuación.

ARTÍCULO I

2.3.1. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon

ARTÍCULO I

Título: Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon.

Autores: Moreno-González, R., Campillo, J.A., García, V., León, V.M.

Año: 2013

Revista: Chemosphere, 92, 247–257.

Abstract

Seasonal input of organic pollutants through El Albuñón Watercourse to the Mar Menor lagoon was estimated from Spring 2009 to Winter 2010, including regular periods and two flash flood events. 82 semivolatile organic pollutants (persistent organic pollutants, different groups of pesticides and others) were determined by stir bar sorptive extraction and thermal desorption followed by capillary gas chromatography coupled to mass spectrometry from surface waters with quantification limits of a few ng L⁻¹. Pesticide concentrations varied significantly along the watercourse due to the presence of different sources (groundwaters, wastewater effluent, tributary contributions, brackish waters, etc.) and physicochemical/ biological processes that take place simultaneously. The most commonly detected analytes were propyzamide, triazine compounds and chlorpyrifos. A clear seasonal pattern has been detected, with a predominance of insecticides during Summer and of herbicides during Winter. The input of pesticides through this watercourse is particularly relevant during periods of heavy rain, representing more than 70% of total yearly input for many of them.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512015238>

ARTÍCULO II

2.3.2. Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations

ARTÍCULO II

Título: Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): sources and seasonal variations.

Autores: Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Pérez-Cánovas, E., Barceló, D., León, V.M.

Año: 2014.

Revista: The Science of the Total Environment, 490, 59-72.

Abstract

The seasonal occurrence and distribution of 69 pharmaceuticals along coastal watercourses during 6 sampling campaigns and their input through El Albuñón watercourse to the Mar Menor lagoon were determined by UPLC–MS–MS, considering a total of 115 water samples. The major source of pharmaceuticals running into this watercourse was an effluent from the Los Alcazares WWTP, although other sources were also present (runoffs, excess water from irrigation, etc.). In this urban and agriculturally influenced watercourse different pharmaceutical distribution profiles were detected according to their attenuation, which depended on physicochemical water conditions, pollutant input variation, biodegradation and photodegradation rates of pollutants, etc. The less recalcitrant compounds in this study (macrolides, β -blockers, etc.) showed a relevant seasonal variability as a consequence of dissipation processes (degradation, sorption, etc.). Attenuation was lower, however, for diclofenac, carbamazepine, lorazepam, valsartan, sulfamethoxazole among others, due to their known lower degradability and sorption onto particulate matter, according to previous studies. The maximum concentrations detected were higher than 1000 ng L⁻¹ for azithromycin, clarithromycin, valsartan, acetaminophen and ibuprofen. These high concentration levels were favored by the limited dilution in this low flow system, and consequently some of them could pose an acute risk to the biota of this watercourse. Considering data from 2009 to 2010, it has been estimated that a total of 11.3 kg of pharmaceuticals access the Mar Menor lagoon annually through the El Albuñón.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971400607X>

2.4. Entrada de contaminantes por vía aérea en el entorno del mar menor

La determinación de la presencia y concentración de contaminantes orgánicos en aire se realiza con diferentes tipos de muestreadores, usando materiales específicos según las propiedades de los grupos de contaminantes en estudio. En general, son muchos los contaminantes que pueden ser muestreados en el aire de forma activa o pasiva. El muestreo de forma activa utiliza un sistema de bombeo introduciendo aire hacia los materiales donde los contaminantes quedarán atrapados. Estos dispositivos suelen ser caros, necesitan mantenimiento, una fuente eléctrica y un operador experimentado y debido a sus dimensiones y peso no pueden ser usados en cualquier sitio. Sin embargo sirven para calibrar los muestreadores pasivos y proporcionan concentraciones absolutas ya que el volumen muestreado es conocido. También se pueden obtener diferentes fracciones de contaminantes según su tamaño y la fase donde están disueltos. El procedimiento pasivo de captación de muestras tiene su fundamento en los fenómenos de difusión y permeación, por los cuales las moléculas de un gas, que están en constante movimiento, son capaces de penetrar y difundirse espontáneamente a través de la masa de otro gas hasta repartirse uniformemente en su seno, así como de atravesar una membrana sólida que le presente una determinada capacidad de permeación (Sánchez, 2013). Los muestreadores pasivos comprenden cualquier técnica de muestreo que permite la transferencia libre de una sustancia desde el medio de muestreo (aire, agua o suelo) al medio colector. Con ellos se puede analizar de presencia o ausencia de contaminantes, estudiar la variación espaciotemporal de contaminantes en el ambiente, evaluar el destino de contaminantes y el transporte entre compartimentos ambientales y evaluar la toxicidad de los contaminantes biodisponibles en los extractos obtenidos de los muestreadores pasivos.

El litoral del Mar Menor es una de las 6 zonas en las que se divide la Región de Murcia para el estudio de la calidad del aire según sus características geográficas, las actividades humanas y ambientales que se desarrollan, y la dinámica de contaminantes que condiciona la calidad del aire y el tipo de contaminación predominante. La zona del Mar Menor asociada a esta red es una gran área de aproximadamente unos 2.441 Km² que comprende toda la franja costera desde el límite suroeste hasta el límite este con la Comunidad Valenciana a excepción de dos espacios que son Cartagena y Escombreras. Sin embargo esta red de vigilancia no incluye compuestos tales como los plaguicidas que son usados en el campo de Cartagena u otros procedentes de las emisiones industriales del entorno, a los que por consiguiente la población puede estar expuesta en esta zona. De hecho se constató la presencia de 73 compuestos volátiles pertenecientes a 18 familias (ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, alquilbencenos, BTEX, cetonas,

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar menor

ésteres, éteres, ftalatos, glicoles, PAHs, hidrocarburos cíclicos, hidrocarburos lineales, nitrogenados, silanoles, siloxanos, sulfurados y terpenos) en un estudio reciente en el entorno de San Pedro del Pinatar (PINACOV, 2009). Entre estos 73 compuestos se hallaban compuestos inocuos, tóxicos agudos, tóxicos crónicos, cancerígenos probados, cancerígenos probables y odoríferos desagradables u ofensivos.

La distribución de contaminantes orgánicos en aire se ha determinado en 6 puntos (Figuras 2.5 y 2.6) del perímetro del Mar Menor mediante muestreadores pasivos compuestos de espumas de poliuretano. El primer punto (A1) se situó al norte del Mar Menor en Lo Pagán, concretamente en la terraza del propio Centro Oceanográfico de Murcia (COMU). El segundo punto de muestreo se estableció en la playa de la Hita, junto al aeropuerto de San Javier-Murcia. El siguiente punto se situó al oeste de la laguna, en el centro de Los Alcázares (A3), concretamente en la terraza de un edificio situado en primera línea de playa. El cuarto punto de muestreo se ubicó en la entrada de Los Urrutias, en una parcela previa al entorno urbano (A4). El quinto punto de muestreo se estableció en el sur de la laguna, concretamente a las afueras de Mar de Cristal. Por último se fijó otro punto en el este del perímetro lagunar, en la Manga del Mar Menor, en una zona libre del apantallamiento urbano.

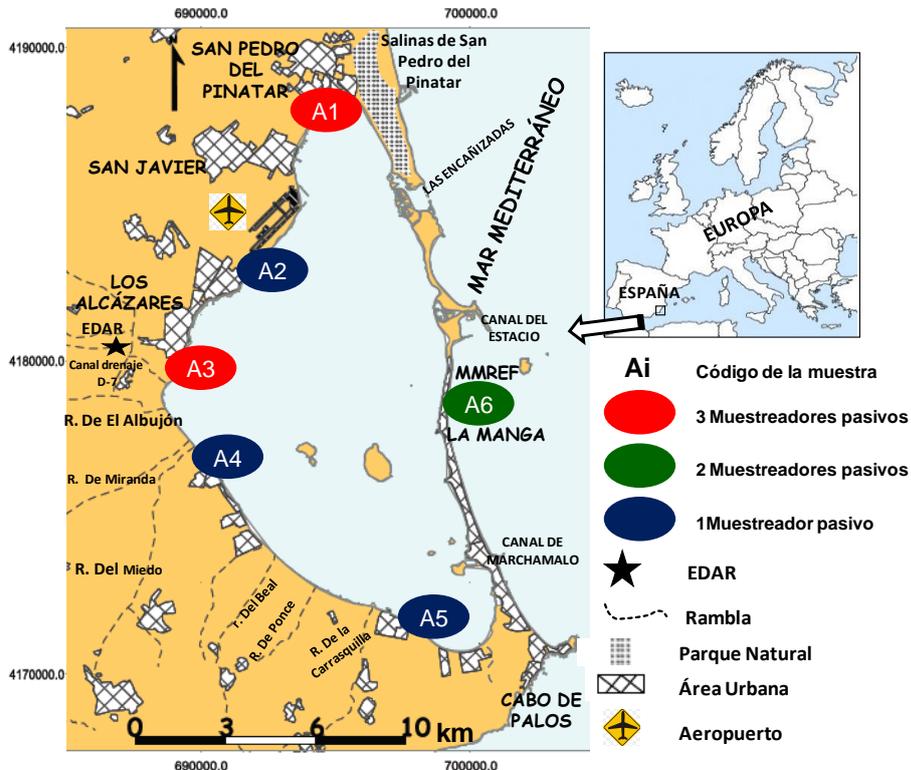


Figura 2.5. Situación y número de los muestreadores pasivos colocados en el perímetro del Mar Menor.



Figura 2.6. Puntos de muestreo aéreo alrededor del Mar Menor y detalle del interior de un muestreador pasivo.

Estos muestreos se realizaron en las cuatro estaciones del año para evaluar las diferencias estacionales en la presencia y distribución de plaguicidas y PAHs. La estimación de las tasas de muestreo que permiten determinar la concentración en aire se han realizado utilizando en paralelo un muestreador activo, tipo DIGITEL-80 de la Universidad de Alicante (Figura 2.7). Este muestreador además de utilizarse para calibrar los muestreadores pasivos permitió evaluar por separado las concentraciones en la fase particulada y disuelta del aire. Con el conjunto de resultados obtenidos se ha elaborado un artículo (Anexo I) que está pendiente de envío para su publicación en una revista sobre contaminación atmosférica de alto índice de impacto como *Atmospheric Environment*.



Figura 2.7. Fotos del muestreador activo DIGITEL-80 utilizado en este estudio. Foto Izquierda: instalado en el Centro Oceanográfico de Murcia (agosto 2009). Foto Derecha: instalado en edificio de Los Alcázares (enero 2010).

2.5. Recapitulación

La caracterización de las principales vías de entrada de contaminantes orgánicos (rambla del Albuñón y deposición atmosférica) ha requerido la optimización y validación de varios procedimientos de extracción y análisis. Para ello se optimizó un método analítico para la determinación simultánea de un total de 82 contaminantes orgánicos regulados y plaguicidas de uso actual en agua superficial mediante SBSE/GC/MS. En este procedimiento se incorporaron nuevos plaguicidas de uso actual detectados al realizar un barrido en las muestras de la rambla del Albuñón. Además, se estudió el efecto de la filtración de las muestras y la presencia de sólidos en suspensión en muestras de aguas superficiales.

Para el análisis de fármacos en agua superficial se filtraron las muestras a través de un filtro de nylon de 0,45 µm, y a continuación se llevó a cabo la purificación y preconcentración de la muestra mediante extracción en fase sólida (SPE). La determinación simultánea de 69 compuestos farmacéuticos se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de ultra alta eficacia acoplada a espectrometría de masas-masas.

La extracción de los contaminantes orgánicos regulados y plaguicidas de uso actual adsorbidos en el poliuretano o asociados a la fracción particulada se realizó con extracción con disolventes presurizados con hexano y los extractos obtenidos se analizaron por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS).

Como resultado del trabajo de investigación desarrollado en este capítulo, se han detectado por vez primera en el tramo final de la Rambla de El Albuñón una gran cantidad y variedad de contaminantes orgánicos tanto regulados como emergentes, incluyendo plaguicidas de uso actual y fármacos. Concretamente se ha caracterizado la distribución de plaguicidas organoclorados, organofosforados y de uso actual, aditivos de plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, triazinas, y fármacos en agua superficial, identificando en cada caso el impacto de la actividad agrícola, industrial y urbana, principalmente a través de la Estación de Depuración de Aguas Residuales (EDAR) de Los Alcázares como principal foco de este tipo de polución. En el artículo publicado sobre la entrada de contaminantes orgánicos solo se incluyeron los datos del primer año de muestreo (primavera de 2009 a invierno de 2010), y por ello en este apartado se va a describir la entrada total de contaminantes considerando también la

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

segunda anualidad. En el caso del artículo de los fármacos ya se incluyeron los datos de ambas anualidades y no es necesario por tanto añadir información adicional.

El origen de los plaguicidas es eminentemente agrícola habiéndose detectado diversas fuentes a lo largo del tramo final de la rambla del Albuñón, aunque también se confirmaron para algunos de ellos aportes desde la EDAR de Los Alcázares. Sin embargo en el caso de los fármacos la principal fuente la constituyeron las descargas de la EDAR de Los Alcázares, aunque también se detectó la presencia de algunos fármacos aguas arriba de este punto de descarga. Así el hecho de detectar plaguicidas y fármacos aguas arriba del canal de drenaje D-7 (RA1) de los vertidos de la EDAR de Los Alcázares confirmó la existencia de otras fuentes de contaminación. También se evaluó la entrada desde la propia rambla del Albuñón (RA4) al flujo principal proveniente del canal D-7 y del colector de la rambla de Miranda (RA7). De hecho el 41,5% de los fármacos cuantificados en otoño de 2010 (acetaminofén, ibuprofeno, propifenazona, atorvastatina, pravastatina, alprazolam, citalopram, diazepam, lorazepam, cimetidina, famotidina, ranitidina, metoprolol, irbesartán, clopidogrel, salbutamol y levamisol) accedieron exclusivamente a través de RA4. Para el caso de contaminantes regulados y plaguicidas de uso actual (Tabla 2.1) también se confirmó la entrada de contaminantes desde la rambla de Miranda (RA7), detectándose el número más alto de compuestos en verano de 2010 (fenantreno, antraceno, atrazina, cianofós, propizamida y miclobutanil). Sin embargo ningún fármaco se encontró exclusivamente en RA7, al contrario que los plaguicidas, ya que la procedencia de estas aguas no parece tener un origen urbano (escorrentía de la rambla de Miranda y rechazo de desaladoras).

La distribución de contaminantes a lo largo del canal de drenaje D-7 y la parte final de la rambla del Albuñón dio como resultado que los compuestos detectados con mayor frecuencia fueron propizamida (73%), pireno (75%), terbumetón (77%), desetil terbutilazina (89,5%), flutolanil (91,5%), terbutilazina, clorpirifós y tributilfosfato (100%) por parte de los contaminantes regulados y plaguicidas de uso actual. Para los productos farmacéuticos los más comúnmente detectados fueron antibióticos (azitromicina 89,1%, claritromicina 73,3%, sulfametoxazol 100% y trimetropina 97,6%), fármacos psiquiátricos (carbamazepina 100%), reguladores lipídicos (bezafibrato 100%, gemfibrozil 72,2%), antihipertensivos (valsartán 73% e hidroclorotiazida 89,7%) antiinflamatorios (diclofenaco 94,5%, ketoprofeno 100%, naproxeno 92,1%, fenazona 95,2% y ácido salicílico 100%), agente antiplaquetario (clopidogrel 74,2%), antihelmíntico (tiabendazol 100%) y beta bloqueantes (metoprolol 84%, propranolol 72,3% y sotalol 84,1%). Las concentraciones

más altas de fármacos se encontraron en RA2 (azitromicina 16,6 µg L⁻¹ y desetil terbutilazina 0,79 µg L⁻¹), aguas debajo de la descarga de la EDAR de Los Alcázares.

Tabla 2.1. Contribución de los puntos de muestreo RA4 (rambla del Albuñón) y RA7 (entubación de la rambla de Miranda) al cauce principal. Contribuciones expresadas en porcentaje frente al flujo total en cada estación del año.

	Primavera 2009	Otoño 2009	Invierno 2010	Primavera 2010		Verano 2010		Otoño 2010		Invierno 2011	
	RA4 (%)	RA4 (%)	RA4 (%)	RA4 (%)	RA7 (%)	RA4 (%)	RA7 (%)	RA4 (%)	RA7 (%)	RA4 (%)	RA7 (%)
<u>Organoclorados</u>											
β-Endosulfán	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β-HCH	-	-	-	-	-	-	30,6	-	-	-	-
Aldrín	-	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-
Endrín	-	-	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-
Lindano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p,p'-DDD	-	100,0	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-
p,p'-DDE	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>PCBs</u>											
PCB 52	-	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	13,9	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>PAHs</u>											
Acenafteno	-	100,0	5,3	100,0	2,1	-	-	20,6	-	0,3	100,0
Acenaftileno	-	2,9	3,9	30,6	100,0	-	-	-	-	-	-
Antraceno	-	-	-	-	-	-	-	100,0	-	-	-
Benzo(a) antraceno	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a) pireno	-	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(e) pireno	-	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b) fluoranteno	-	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(ghi) perileno	-	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k) fluoranteno	-	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Criseno	-	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	-	0,8	-	-	-	-	100,0	-	-	-	100,0
Fluoranteno	-	1,9	-	-	1,9	-	51,0	38,6	23,7	0,7	89,6
Fluoreno	-	0,4	-	11,6	4,1	0,4	100,0	81,2	-	-	94,1
Indeno pireno	-	7,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno	-	6,1	-	100,0	0,8	0,7	59,6	29,0	4,8	0,7	78,9
Pireno	-	1,8	11,9	100,0	-	-	61,6	-	-	1,0	-

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

Tabla 2.1 (cont.). Contribución de los puntos de muestreo RA4 (rambla del Albuñón) y RA7 (entubación de la rambla de Miranda) al cauce principal. Contribuciones expresadas en porcentaje frente al flujo total en cada estación del año.

	Primavera	Otoño	Invierno	Primavera		Verano		Otoño		Invierno	
	2009	2009	2010	2010	2010	2010	2010	2010	2010	2011	2011
	RA4	RA4	RA4	RA4	RA7	RA4	RA7	RA4	RA7	RA4	RA7
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<u>Triazinas</u>											
Ametrina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atratón	-	1,2	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazina	-	-	-	-	-	-	25,2	-	16,3	-	-
Desetil terbutilazina	0,2	-	-	0,2	1,8	-	21,4	-	7,1	0,7	2,2
Prometón	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prometrina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propazina	-	-	-	-	-	-	100,0	-	100,0	-	-
Secbumetón	-	19,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Simetrina	-	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbumetón	-	-	0,2	0,2	0,4	-	-	-	-	-	2,5
Terbutilazina	2,3	3,2	1,4	21,6	0,5	-	18,9	43,0	3,2	1,2	7,0
Terbutrina	-	-	-	-	-	-	37,2	97,4	0,2	7,6	32,9
<u>Organofosforados</u>											
Cianofós	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinfós	-	-	-	-	-	-	-	100,0	-	-	-
Clorpirifós	-	1,3	6,7	22,9	0,8	0,1	64,8	2,8	4,8	1,0	54,8
Diazinón	-	-	6,3	40,4	-	-	27,8	22,9	-	100,0	-
Disulfotón	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etoprofós	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenclorfós	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fensulfotión	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fentión	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Forato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil clorpirifós	-	-	-	-	-	-	100,0	7,1	2,4	-	-
Metil paratión	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulprofós (Bolstar)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraclorvinfós	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tokutión (protiofós)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloronato	-	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Miscelánea</u>											
4-n-Nonilfenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alacloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benalaxil	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Boscalid (nicobifen)	-	-	28,0	-	-	-	100,0	-	-	100,0	-
Ciprodinil	-	12,3	-	-	-	-	49,7	100,0	0,6	6,2	-
Dimetil clortal	-	-	18,8	43,5	0,6	-	-	24,1	3,4	100,0	-
Flutolanil	-	-	4,0	8,7	2,8	0,4	25,7	99,5	0,2	44,8	72,1
Miclobutanil	-	-	100,0	-	-	-	-	100,0	-	100,0	-
Oxifluorfen	-	20,1	100,0	-	-	-	55,4	-	21,4	0,2	16,7
Pendimetalina	-	1,4	4,1	-	-	-	24,0	7,1	0,7	0,0	2,5
Procimidona	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Propizamida	36,4	-	14,3	27,6	-	100,0	-	10,0	0,5	0,8	-
Tributilfosfato	0,1	-	5,0	97,8	1,4	-	100,0	100,0	-	-	100,0

Considerando únicamente los muestreos semanales en la desembocadura de la rambla (RA6) y por tanto con una mayor representatividad temporal, los contaminantes regulados y plaguicidas de uso actual detectados con mayor frecuencia (> 70%) fueron flutolanil (94,5%), desetil terbutilazina (93,7%), terbumetón (84,5%), clorpirifós (75,3%), terbutilazina (73,7%) y dimetil clortal (73,1%). Mientras que por parte de los productos farmacéuticos predominaron los antibióticos (azitromicina 80%, sulfametoxazol 100% y trimetropina 100%), los fármacos psiquiátricos (carbamazepina 98,8%), los reguladores lipídicos (bezafibrato 90,5%, gemfibrozil 87,3%), los antihipertensivos (valsartán 95,4% e hidroclorotiazida 100%), los diuréticos (torasemida 73,5%), antiinflamatorios (diclofenaco 100%, ketoprofeno 100%, naproxeno 98,8%, fenazona 95% y ácido salicílico 100%), el antihelmíntico (tiabendazol 100%) y los β -bloqueantes (metoprolol 71,4%, y sotalol 85,4%). Las concentraciones más altas correspondieron a clorpirifós ($23 \mu\text{g L}^{-1}$) y azitromicina ($11,2 \mu\text{g L}^{-1}$) que se encontraron en RA6 durante los muestreos semanales en otoño de 2010 y en primavera de 2010 respectivamente.

Las concentraciones de contaminantes orgánicos mostraron variaciones diarias y estacionales significativas, evidenciando que un muestreo puntual de agua superficial no es representativo en este tipo de sistemas, siendo para ello necesario obtener una serie temporal suficientemente representativa como la realizada en este estudio o una muestra integrada (muestreador pasivo, biota o sedimento). Considerando la entrada semanal de contaminantes al Mar Menor en la desembocadura de la rambla del Albuñón en cada estación del año se estimó la entrada de un total de $27,4 \text{ kg año}^{-1}$ de contaminantes orgánicos hacia el Mar Menor (Tabla 2.2), de los que $11,4 \text{ kg}$ correspondieron a fármacos y el resto a los demás contaminantes considerados en este estudio. Los insecticidas y herbicidas supusieron un 26,9% y un 27% del total de contaminantes evaluados respectivamente y los antibióticos un 19%. Los insecticidas más abundantes fueron clorpirifós ($5,6 \text{ kg}$) y metil clorpirifós (1 kg), registrándose para el primero una entrada a lo largo de todo el año, ya que es un insecticida de amplio espectro. Con respecto a los herbicidas las principales entradas se observaron para la terbutilazina y su intermedio de degradación desetil terbutilazina ($2,7 \text{ kg}$), pendimetalina ($1,7 \text{ kg}$) y terbutrina ($1,3 \text{ kg}$). Estos resultados son consecuencia de la intensa actividad agrícola que rodea al Mar Menor, que rota cultivos a lo largo de todo el año gracias al clima benigno de esta zona y evidencian su potencial influencia en este ecosistema.

La mayor parte de la entrada anual de fármacos la constituyeron los antibióticos que representó el 45,6%, seguido de los antihipertensivos (37,9%) y antiinflamatorios y fármacos no esteroideos (10%). En el caso de los fármacos fueron tres los que superaron

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

el kilogramo en la entrada anual hacia el Mar Menor: azitromicina (4,2 kg), hidroclorotiazida (1,9 kg) y valsartán (1,8 kg). Estas importantes descargas reflejan el uso regular por parte de la población de los antibióticos, que no son eliminados por los tratamientos de aguas residuales convencionales y la patología cardíaca como fuente principal de enfermedad crónica de la población.

La entrada de contaminantes presentó variaciones significativas según la época del año. En primavera predominaron los insecticidas (40,3%) y los antibióticos (40,5%), mientras que en verano los herbicidas supusieron un 25,8%, los diuréticos un 19,8% y los antihipertensivos un 28,1%. En el caso de las estaciones más frías (otoño e invierno) predominaron los herbicidas (76,1%) y los analgésicos/antiinflamatorios (10,7%) en otoño, y en invierno predominaron los herbicidas (36,8%) seguidos de insecticidas (28,6%). Las máximas concentraciones en primavera se observaron para la azitromicina (11.204,7 ng L⁻¹) y desetil terbutilazina (386,86 ng L⁻¹), en verano para la azitromicina (1.272 ng L⁻¹) y el metil clorpirifós (1.561 ng L⁻¹), en otoño también para la azitromicina (162,9 ng L⁻¹) y clorpirifós (23.017,1 ng L⁻¹) y finalmente en invierno claritromicina (710,5 ng L⁻¹) y terbutrina (4.968,3 ng L⁻¹).

En cuanto a su persistencia (resistencia a la atenuación) a lo largo del cauce estudiado (canal de drenaje D-7 y tramo final de la rambla del Albuñón), en los fármacos se encontró que los antibióticos (sulfametoxazol y trimetropina), fármacos psiquiátricos (carbamazepina y lorazepam), reguladores lipídicos (gemfibrozil y bezafibrato), diuréticos (torasemida e hidroclorotiazida), antiinflamatorios (fenazona y diclofenaco) y los antihipertensivos (irbesartán y valsartán) fueron los más persistentes (< 30% de atenuación entre RA2 y RA6). Así los fármacos menos persistentes (macrólidos y especialmente β-bloqueantes) mostraron una marcada estacionalidad en su entrada a la laguna en primavera. Sin embargo en verano como consecuencia del turismo la población aumenta por más de 10 veces en el Mar Menor, fue cuando se constató la mayor entrada en los fármacos más persistentes como las drogas psiquiátricas, antihipertensivos o diuréticos. Por último, los fármacos antiinflamatorios prevalecieron en otoño, mientras que en invierno hubo más grupos de fármacos que entraron a la laguna como, antihipertensivos, antibióticos y antiinflamatorios y fármacos no esteroideos. En cuanto a los contaminantes orgánicos regulados y plaguicidas de uso actual las menores atenuaciones (mayor persistencia) se encontraron en herbicidas (terbutrina, terbutilazina, propizamida, flutolanil y dimetil clortal), insecticidas (clorpirifós y diazinón) y en el plastificante y aditivo tributilfosfato (Figura 2.9).

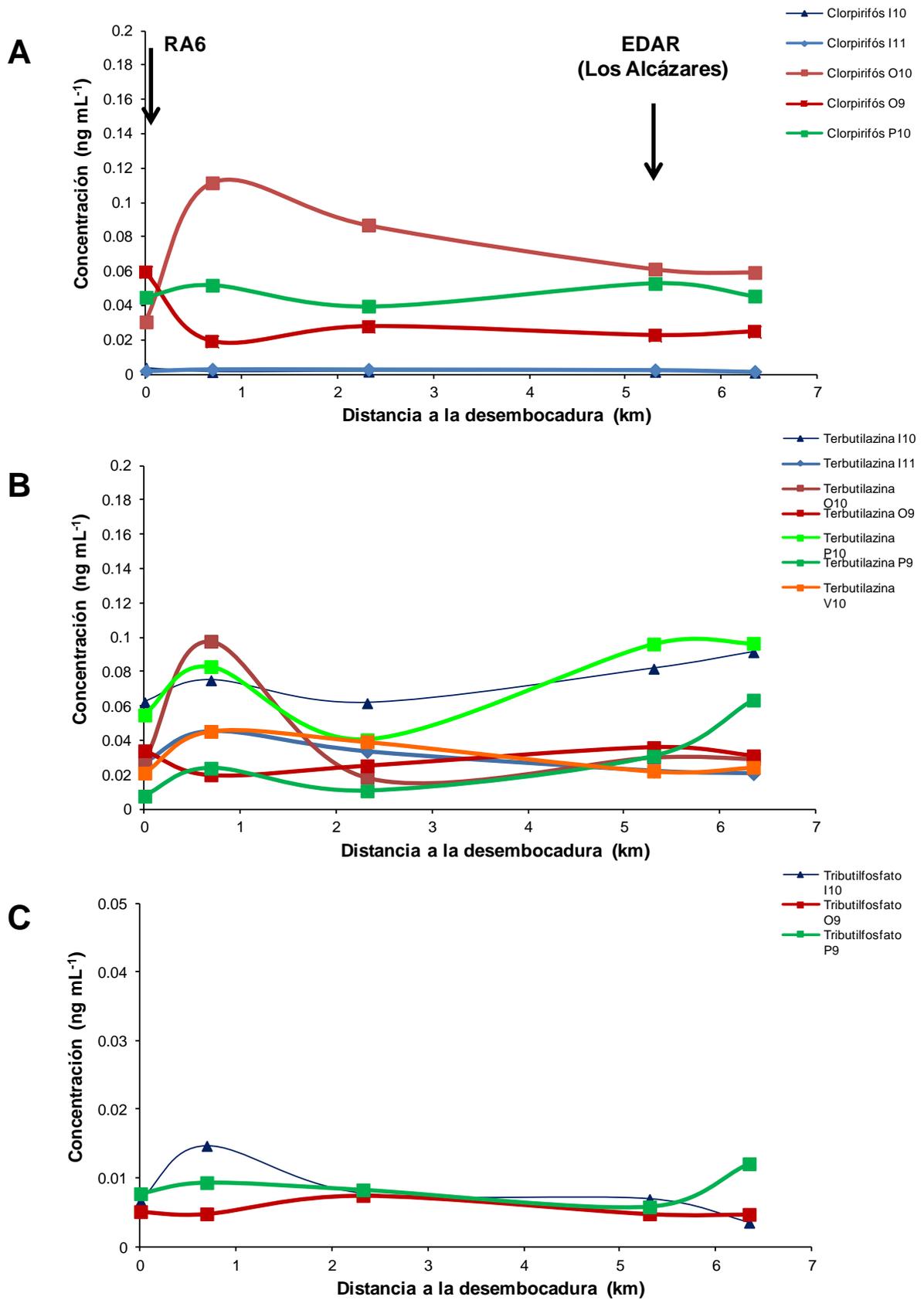


Figura 2.8. Atenuación de contaminantes (A = Clorpirifós; B = Terbutilazina; C = Tributilfosfato) a través del canal de drenaje D-7 y rambla del Albuji3n

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

Tabla 2.2. Tabla de entrada estacional y anual de contaminantes orgánicos regulados y CUPs. Los cálculos están hechos en base a entradas semanales (1 semana de muestreo con 3 tomas de muestras diarias).

APORTE TRIMESTRAL (g) (con datos semanales)					ANUAL
ANALITO	Verano 2009	Invierno 2010	Primavera 2010	Otoño 2010	TOTAL (g)
Herbicidas					
Atrazina	0,0	7,4	14,7	4,8	26,9
Desetil terbutilaz.	936,3	705,6	418,6	184,9	2245,4
Dimetil clortal	0,0	6,0	5,2	0,9	12,0
Oxifluorfen	0,0	162,9	0,0	2,1	165,0
Pendimetalín	0,0	2,9	119,2	1635,3	1757,3
Prometrina	0,0	0,7	0,0	0,0	0,7
Propazina	0,0	0,0	0,9	2,9	3,8
Propizamida	0,0	241,0	60,0	29,8	330,8
Simazina	0,0	740,9	15,4	0,0	756,2
Simetrina	0,0	2,6	0,0	0,0	2,6
Terbumetón	189,7	14,4	38,0	10,8	253,0
Terbutilazina	32,5	305,5	140,8	34,3	513,1
Terbutrina	0,0	1316,9	13,1	3,8	1333,9
Subtotal	1158,4	3506,8	825,9	1909,7	7400,7
Insecticidas					
Cianofós	0,0	574,3	0,0	0,0	574,3
Clorfenvinfós	0,0	150,9	0,0	0,0	150,9
Clorpirifós	161,5	1133,6	4309,3	11,6	5616,0
Metil clorpirifós	78,2	858,9	97,5	0,0	1034,7
Tokutión	50,2	0,0	0,0	0,0	50,2
Tricloronato	0,0	1,0	0,0	0,0	1,0
Subtotal	289,9	2718,8	4406,8	11,6	7427,1
Fungicidas					
Benalaxil	0,0	175,9	0,0	0,0	175,9
Boscalid (nicobifen)	25,5	187,2	2,0	9,4	224,1
Ciprodinil	0,0	0,0	0,5	3,3	3,8
Flutolanil	44,3	8,6	49,2	47,2	149,3
Miclobutanil	0,0	0,0	0,0	9,4	9,4
Procimidona	0,0	177,7	0,0	0,0	177,7
Subtotal	69,8	549,4	51,6	69,3	740,1
Aditivo pesticidas					
Tributilfosfato	25,5	243,0	54,1	12,1	334,7
PAHs					
Acenafteno	0,0	6,6	0,0	0,0	6,6
Acenaftileno	0,0	1,8	0,0	0,0	1,8
Naftaleno	0,0	13,1	0,0	0,0	13,1
Pireno	0,0	0,9	0,0	0,0	0,9
Subtotal	0,0	22,5	0,0	0,0	22,5
Organoclorados					
β-HCH	0,0	0,0	10,8	0,0	10,8
TOTAL (g)	1543,6	7040,4	5349,3	2002,6	15936,0

En todos los casos hay una clara influencia de las condiciones fisicoquímicas del medio en la persistencia de los contaminantes, favorecida por las singularidades de este entorno como la alta irradiación solar, la temperatura (próxima a 30°C en algunos puntos en verano), la reducción de la concentración de los contaminantes susceptibles de volatilización, la sorción, la fotodegradación y/o degradación biológica. Estas condiciones han podido reducir la entrada de contaminantes al Mar Menor especialmente en verano que es la época en la que hay una mayor población en el entorno lagunar.

El efecto de las riadas en la entrada de plaguicidas se evaluó, obteniéndose que aportaron un 68% de los contaminantes en forma disuelta durante ambos episodios torrenciales, y constituyeron más del 90% de la entrada total anual de contaminantes hacia el Mar Menor. Estos resultados evidencian la gran importancia que tienen los episodios de lluvias torrenciales en el aporte de contaminantes, especialmente en áreas semiáridas con baja pluviosidad como el área de estudio. Los contaminantes mayoritarios encontrados en las riadas fueron los plaguicidas de uso actual, como el clorpirifós y el naftaleno por parte de los contaminantes regulados. En el siguiente capítulo se describirán los datos del balance completo de la entrada de contaminantes procedentes de estas riadas, considerando tanto los aportes en fase disuelta como asociados a los sólidos en suspensión.

Las concentraciones observadas en la rambla se han comparado con los criterios de calidad ambiental disponibles (*Environmental Quality Criteria*, EQS) establecidos por la Unión Europea y por el gobierno de España para los sistemas hídricos (Real Decreto 60/2011). El 29% de las muestras analizadas en verano de 2009 presentaron unos valores de concentración para clorpirifós mayores que los EQS (concentración máxima admisible). En el caso de los productos farmacéuticos no existe una legislación sobre sus riesgos ambientales, por lo que en su caso se calcularon los cocientes de riesgo (HQs). Atendiendo a estos criterios cuatro fármacos (acetaminofén, gemfibrozil, bezafibrato y claritromicina) presentaron valores mayores de 1, lo que puede llevar asociado un riesgo ecológico, y consecuentemente futuros estudios de los potenciales riesgos que representan deberían llevarse a cabo. Sin embargo estos riesgos deben ser inferiores en la actualidad, al menos para los fármacos, ya que desde abril de 2015 se está reutilizando el efluente de la EDAR de Los Alcázares para riego agrícola.

Por primera vez se ha caracterizado la distribución y variación estacional de la concentración de PAHs, OCPs, PCBs y plaguicidas de uso actual en aire utilizando tanto muestreadores pasivos como activos (Anexo I). Las tasas de muestreo de los muestreadores pasivos se calibraron con el muestreador activo en verano e invierno, que

Entrada de contaminantes orgánicos al Mar Menor

además permitió analizar separadamente en aire la fracción disuelta y la particulada. En la fracción particulada y sobre todo en la fase disuelta se encontraron 32 contaminantes pertenecientes a PAHs, PCBs y plaguicidas de uso actual. Del estudio llevado a cabo en aire se ha caracterizado la presencia y distribución de PAHs, OCPs, PCBs y plaguicidas de uso actual en 6 puntos alrededor del Mar Menor mediante el uso de muestreadores activos a lo largo del año 2010. En el caso de los muestreadores pasivos se detectaron 28 compuestos, en su mayoría coincidentes con los encontrados con el activo. Los contaminantes más abundantes fueron el clorpirifós, el metil clorpirifós y el fenantreno con un porcentaje de detección superior al 95%. Las concentraciones más altas encontradas correspondieron al fenantreno (6000 pg m^{-3}) y al clorpirifós (4900 pg m^{-3}). Las concentraciones más altas de PAHs se localizaron cerca del aeropuerto de San Javier mientras que las concentraciones más altas de herbicidas se localizaron en las zonas anexas a campos de cultivo. Además se constató una clara estacionalidad en la detección de los contaminantes, detectándose las mayores concentraciones de PAHs y herbicidas en invierno mientras que los insecticidas, como el clorpirifós, prevalecieron en otoño.

En este capítulo se ha caracterizado la entrada de contaminantes regulados y emergentes a través de la rambla del Albuñón y se han identificado sus principales fuentes. El gran esfuerzo de muestreo y analítico ha permitido aportar estimaciones representativas de la entrada anual de pesticidas, PAHs, PCBs y fármacos a la laguna. También se ha confirmado la presencia de pesticidas y PAHs en aire, susceptibles por tanto de ser transferidos al Mar Menor por deposición seca y/o húmeda.

Capítulo 3. Distribución estacional de contaminantes orgánicos en agua y sedimento del Mar Menor

3.1. Antecedentes

3.1.1 Estudios previos de contaminación en el Mar Menor

El interés por la calidad ambiental del Mar Menor ha movido a la comunidad científica y a los organismos competentes a realizar estudios de su estado, aunque centrados fundamentalmente en los efectos de la eutrofización y de los metales traza. De hecho los estudios sobre aportes de nutrientes a la laguna muestran las importantes cargas de estos y la relación directa entre aportes antropogénicos y eutrofización (Pérez-Ruzafa et al., 2002; (García et al., 2005; Álvarez-Rogel, 2006; Velasco et al., 2006; García-Pintado et al., 2007, 2009). Los metales traza se llevan estudiando desde los años setenta y aún hoy en día se detectan en el agua, los sedimentos, productores primarios, invertebrados y peces. Durante los episodios de lluvias torrenciales las concentraciones aumentan de forma brusca y donde las aguas son tóxicas durante varios días (Marín Guirao, 2007; Benedicto et al., 2009).

Como ya se avanzó previamente, se producen entradas de plaguicidas al Mar Menor a través de la rambla de la Carrasquilla y la rambla del Albujón (Pérez-Ruzafa et al., 2000) en donde además también analizaron aguas y sedimento marinos. En agua de mar sólo se detectaron δ -HCH y α y β -endosulfán. En la zona correspondiente al entorno marino en las proximidades de las ramblas, la rambla del Albujón presentó la mayor de concentración de δ -HCH ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$). En el caso de los sedimentos de la zona de la rambla del Albujón se encontraron tres compuestos más (aldrín, aldehído de aldrín y p,p'-DDE) además de δ -HCH y α y β -endosulfán, que en la zona de la Carrasquilla. La concentración más alta en sedimentos marinos se encontró en la zona del Albujón para el α -endosulfán (420 ng g^{-1}).

En cuanto al estudio de Fenoll y Sáez, (2009) sólo encontraron en ocasiones esporádicas y después de eventos de tormentas importantes el herbicida terbutilazina en muestras de agua de mar y no encontraron ningún compuesto de los que ellos analizaron en muestras de sedimento marino.

De los estudios anteriores se constata la poca cobertura espacial en la laguna del Mar Menor, que limita su representatividad. Esto es especialmente relevante en un sistema semiconfinado como el Mar Menor que está sometido a una alta variabilidad espacio-temporal, por lo que para un mejor conocimiento se hace necesaria una mayor cobertura espacial del agua y sedimento en diferentes épocas del año. Este estudio debe incluir agua y sedimento cubriendo la laguna en su totalidad y sólo en las zonas cercanas las

desembocaduras como se ha hecho hasta ahora, para realizar una evaluación integral de la contaminación.

3.1.2. Métodos analíticos para determinación de contaminantes

Como consecuencia de todos los procesos que actúan de forma simultánea sobre los contaminantes orgánicos, estos suelen estar presentes en el medio a bajas concentraciones (microcontaminantes), por lo que es necesario disponer de métodos analíticos precisos y sensibles para su determinación en diversas matrices ambientales. Sin embargo, la complejidad y diversidad de las matrices ambientales y la baja concentración en la que generalmente se encuentran estos compuestos dificulta la consecución de este objetivo. Las interferencias se suelen minimizar mediante etapas previas de purificación y separación de los analitos de interés. Estas etapas se utilizan también para mejorar la sensibilidad concentrando en un extracto final de menor masa o volumen la cantidad de analito presente inicialmente en la muestra. La identificación y cuantificación de los contaminantes se realiza habitualmente por métodos cromatográficos. En general la metodología analítica optimizada y desarrollada en esta Tesis consta de una etapa de extracción, la purificación del extracto obtenido, la preconcentración de los analitos y finalmente su determinación mediante la técnica cromatográfica más adecuada (líquida o de gases) con el sistema de detección más sensible disponible. A continuación se van a describir de forma general las distintas técnicas de extracción, purificación y análisis que han sido aplicadas en esta Tesis para muestras de agua y sedimento, y en cada línea de trabajo específica se detallará el procedimiento completo aplicado.

Extracción y purificación de contaminantes en agua. Los contaminantes orgánicos presentes en las muestras de agua (superficial y marina) de esta tesis se han analizado mediante la extracción con barras magnéticas polimerizadas (SBSE, *Stir Bar Sorptive Extraction*). Esta técnica desarrollada por (Baltussen et al., 1999) consiste en introducir en una muestra o extracto acuoso una barra magnética recubierta de polidimetilsiloxano (PDMS) (Figura 3.1), por el que tienen gran afinidad los compuestos orgánicos con log K_{ow} superior a 2.



Foto 3.1. Detalle de barra agitadora magnética o Twister®, y agitación durante la extracción.

Esta barra se mantiene agitando en la muestra (Figura 3.1 centro y derecha) en las condiciones idóneas para los analitos considerados, preferiblemente hasta que se alcanza el equilibrio entre la fase acuosa y el PDMS.

A continuación la barra magnética polimerizada se retira de la muestra, se enjuaga con agua bidestilada para eliminar restos de sales y se seca cuidadosamente con un paño suave de papel. Los analitos pueden ser desorbidos mediante desorción térmica de la barra en la unidad de desorción (TDU, *Thermal Desorption Unit*) o desorción líquida (TBE, *Twister Back Extraction*), y posteriormente son introducidos en línea en el inyector del cromatógrafo de gases o analizados mediante cromatografía líquida, respectivamente. La sencillez de la preparación de la muestra es otra característica fundamental de esta técnica, que además es potencialmente automatizable. Estas excelentes propiedades hacen de la extracción con barras magnéticas polimerizadas una técnica competitiva, sensible, rápida y sencilla para el análisis de compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles. Durante los últimos años son muchas más las aplicaciones de extracción por inmersión con SBSE en matrices ambientales (Kawaguchi et al., 2006; León et al., 2003; León et al., 2006; Ochiai et al., 2006) de muy distinta naturaleza (agua, suero humano, sangre, líquidos alimentarios, extractos de muestras sólidas...). También se han desarrollado en los últimos años procedimientos específicos para agua de mar (Pérez-Carrera 2009; Martínez et al., 2013; Masiá et al., 2014), incluyendo el análisis simultáneo de PAHs, PCBs, plaguicidas, etc. Estos métodos multiresiduo no son específicos y son por tanto potencialmente aplicables a otros contaminantes orgánicos con $\log K_{ow} > 2$.

Extracción y purificación de contaminantes en matrices sólidas. En el análisis de los contaminantes orgánicos en matrices sólidas ambientales, la preparación de la muestra continúa siendo una etapa larga y crítica. En pocas ocasiones, las muestras ambientales pueden ser analizadas directamente, ya que su naturaleza ha de ser compatible con la técnica de detección. Antes de la extracción la muestra se suele liofilizar, aunque algunos autores han encontrado pérdidas de contaminantes (PAHs y PCBs) asociadas a este proceso (Muir y Sverko, 2006). A continuación la muestra se homogeneiza mediante molidura ya sea en molino de bolas o en molinillo eléctrico, para permitir una toma de muestra representativa y para aumentar el área superficial, lo que facilita la extracción de los analitos.

El análisis de los contaminantes requiere de un tratamiento de la muestra cuya etapa principal es la extracción de analitos a partir de la matriz. En esta etapa previa es fundamental la elección de la técnica de extracción que debe resultar de un compromiso entre la eficacia y la reproducibilidad de la misma, la facilidad del procedimiento (considerando coste y tiempo), el grado de automatización, las medidas de seguridad y el número de muestras que se pueden extraer simultáneamente. La extracción puede realizarse mediante distintas técnicas (extracción Soxhlet, ultrasonidos, extracción con disolventes presurizados, microondas, fluidos supercríticos...) y diversas condiciones extractivas (disolventes, tiempo de extracción, temperatura, presión...) que permiten extraer compuestos de muy distinta volatilidad y polaridad. La relación de polaridad entre el analito y disolvente constituye un parámetro clave en las condiciones de extracción ("Semejante disuelve a semejante"). Así determinados compuestos volátiles se podrán extraer en su mayoría usando disolventes orgánicos polares, mientras que para compuestos más hidrofóbos se emplearán disolventes más apolares.

La extracción Soxhlet (Figura 3.1 A), consiste en una serie sucesiva de extracciones líquido-sólido en un sistema cerrado, en el que se produce un ligero calentamiento de los analitos, por tanto no puede ser empleada para compuestos termolábiles.

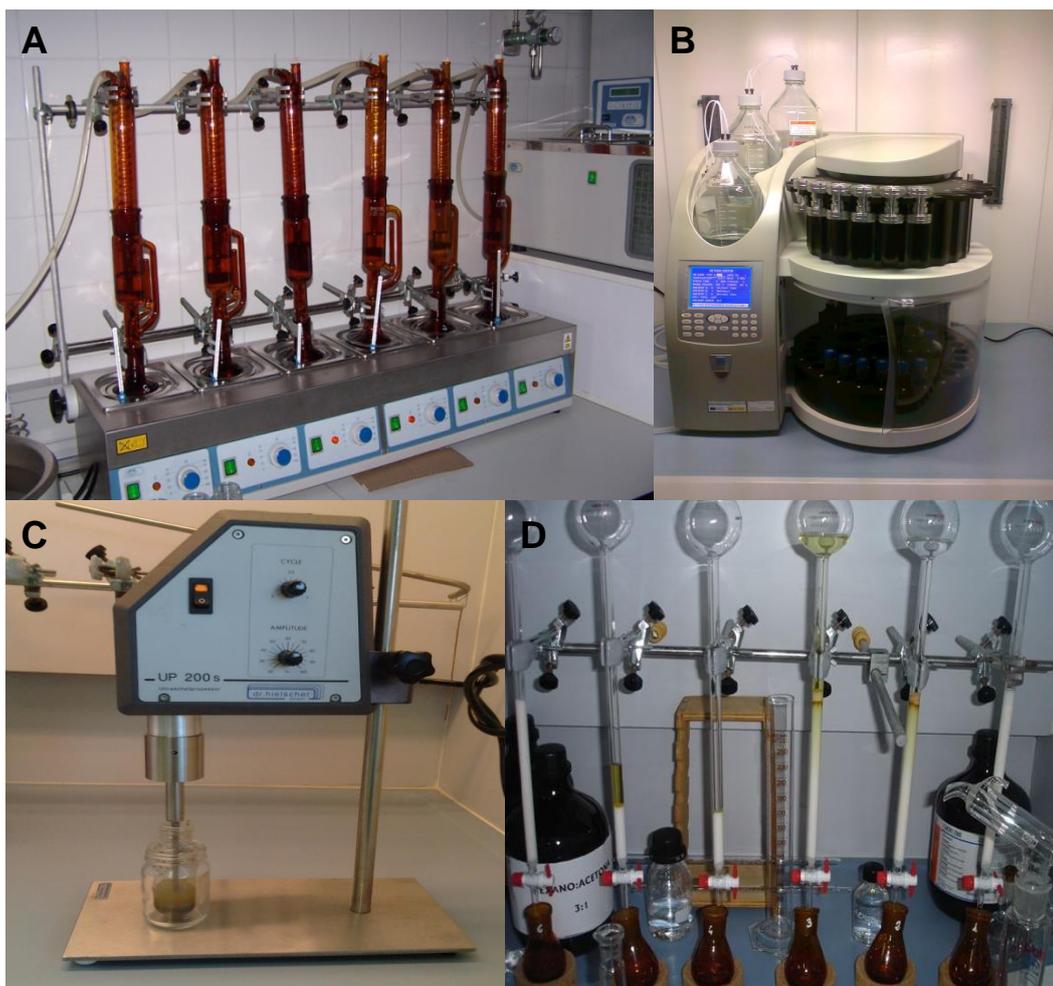


Figura 3.1. Sistema de extracción Soxhlet (COMU) (A); Sistema PLE (Institut Català de Recerca de L'Aigua) (B); Sonda de ultrasonidos (COMU) y detalle columnas de alúmina (D) empleados en esta tesis.

Además no es un procedimiento rápido ya que requiere horas de extracción ni fácilmente automatizable, y requiere el uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos. Esta extracción suele ser la técnica estándar a comparar por el resto de técnicas. La tendencia hacia la que se dirigen los métodos de preparación de muestras actualmente implica: el uso de pequeñas cantidades de disolventes con el consecuente menor volumen de residuos, menor tiempo posible a que se vea sometido el analista expuesto a disolventes peligrosos y menores costes operacionales.

La extracción por ultrasonidos consiste en el uso de ondas de sonido con frecuencias superiores a 16 KHz para facilitar la extracción de los analitos por el disolvente adecuado, debido a la energía suministrada y a la gran área de superficie de contacto entre la

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

muestra sólida y el líquido (Figura 3.1 C). El tiempo requerido para el procesamiento de una muestra es inferior al de la extracción Soxhlet.

Por su eficiencia, rapidez y posibilidad de automatización en los últimos años se está consolidando el empleo de la técnica de extracción con disolventes presurizados (*Pressurized Liquid Extraction*, PLE) (Figura 3.1 B). La aplicación de elevada presión y temperatura, permite mantener el disolvente en estado líquido por encima de su punto de ebullición con un menor volumen de disolventes usados comúnmente en el Soxhlet. Esta extracción permite obtener extracciones cuantitativas, en algunos casos, en menos de 15 minutos. La elevada temperatura a la que se somete la muestra durante la extracción, cuando la comparamos con la extracción convencional Soxhlet, incrementa la capacidad del disolvente para solubilizar el analito, y la elevada presión incrementa la velocidad de difusión en los poros de la matriz, facilitando la transferencia de masa del analito en el disolvente extractante. Al incrementar la temperatura se facilita la ruptura de los enlaces entre el analito y la matriz, y se disminuye la viscosidad del disolvente con la consiguiente mejor penetración en la matriz y por tanto aumento del rendimiento de extracción. El rendimiento de la extracción es superior frente a las realizadas a presión atmosférica y temperatura ambiente ya que: (a) se incrementa la solubilidad y se mejora la transferencia de masa y (b) se facilita la ruptura del equilibrio superficial analito-matriz (Pérez-Carrera, 2009).

La purificación consiste en la eliminación de los constituyentes de la muestra que interfieren en el análisis de los analitos de interés. El análisis directo después de la extracción no es siempre posible sin una limpieza de los extractos ya que pueden llevar impurezas y coeluyentes de la matriz que pueden ocultar o impedir una adecuada detección sumado a las bajas concentraciones a las que estos analitos se espera que estén. Para la eliminación de estas sustancias interferentes existen fundamentalmente la extracción líquido-líquido en matrices simples y la extracción en fase sólida que es la que permite una mayor selectividad, y por ello, es la de más extendido uso en muestras ambientales.

La extracción en fase sólida se basa en la interacción de una sustancia química disuelta en un disolvente y una superficie con propiedades adsorbentes (Figura 3.1 D). La fase sólida la constituye un material adsorbente (florisil, alúmina, gel de sílice...) mientras que la fase líquida móvil es un disolvente o mezcla de disolventes.

La separación de los distintos compuestos de la muestra se basa en su diferente adsorción sobre la superficie de un adsorbente, y ello depende, fundamentalmente, de la polaridad de dichos compuestos. Seguidamente se realiza una etapa de lavado con la que se pretende desorber las interferencias que hayan podido quedar retenidas. Finalmente, los compuestos de interés se eluyen mediante el paso del volumen necesario de una disolución adecuada. Es por ello que el proceso de extracción en fase sólida se puede considerar como una cromatografía de baja resolución llevada a cabo en dos situaciones extremas: retención máxima de los analitos durante el paso de la muestra y retención mínima durante la elución. La tecnología de adsorbentes está específicamente y especialmente desarrollada con vistas a conseguir ampliar el rango de polaridades (Hennion, 1999; Toribio, 2003).

Podemos encontrar una gran variedad de adsorbentes según sea la naturaleza de los analitos a retener. Para los productos farmacéuticos y algunos metabolitos estudiados en esta tesis se han empleado los polímeros de balance hidrofílicos-lipofílicos en fase reversa (HLB Oasis® compuesto de un copolímero de divinilbenceno y *N*-vinilpirrolidona), que son humectables en agua, adecuados para la extracción en fase sólida de todo tipo de compuestos. Además, poseen resistencia a pHs extremos, extraordinaria retención de compuestos polares y una capacidad relativa tres veces mayor que la de los rellenos tradicionales de base sílice, como el C18. Este tipo de sorbentes se han usado satisfactoriamente tanto en análisis de aguas superficiales (Gros et al., 2012) como en peces (Huerta et al., 2013). Sin embargo en la purificación de PAHs y organoclorados se ha utilizado alúmina, incluyendo una segunda etapa con gel de sílice en el caso de los organoclorados.

Análisis cromatográfico de contaminantes orgánicos. El análisis de los extractos obtenidos en los distintos procedimientos de extracción y purificación se realiza por cromatografía líquida o de gases con distintos sistemas de detección, según su idoneidad y selectividad para los contaminantes a determinar (Figura 3.2).



Figura 3.2. Diferentes cromatógrafos empleados en esta tesis, ubicados en el COMU. A) GC-MS, B) HPLC-Fluorescencia, C) GC-ECD.

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

La cromatografía de gases es una técnica que separa mezclas en componentes individuales en donde los compuestos a separar se distribuyen entre dos fases: una estacionaria y otra móvil. La separación depende de los equilibrios de adsorción-desorción de los componentes de la mezcla, entre la fase estacionaria sólida y la fase móvil gaseosa. La fuerza con que un compuesto es adsorbido dependerá de la polaridad de este, de la actividad del adsorbente y de la polaridad de la fase móvil. Es una separación en el tiempo y en el espacio en donde la muestra en fase gas pasa a través de una columna que tiene afinidad por unos compuestos más que por otros, y el tiempo de separación es característico de cada compuesto. Los requerimientos para que una muestra sea adecuada para su análisis por cromatografía gaseosa son: poseer suficiente volatilidad, estar libre de residuos y estabilidad térmica.

En esta tesis se han empleado dos tipos de detectores, los detectores de captura de electrones (ECD) y los de espectrometría de masas (MSD). La cromatografía de gases acoplada a ECD se empezó a utilizar en los años 60 para la detección de compuestos organoclorados mediante el uso de columnas empacadas, posteriormente en la década de los 80 se empezó a utilizar las columnas capilares de forma rutinaria (Basse, 2011). En un detector ECD se emplea una fuente de radiación β^- que bombardea el gas portador pasando a través de una cámara de ionización generándose un plasma de iones positivos, radicales libres y electrones térmicos. La fuente más utilizada en este detector es el ^{63}Ni y como gases (ultrapuros) portadores se pueden emplear el nitrógeno (N_2), hidrógeno (H_2) o gases nobles. Es un detector muy sensible capaz de detectar plaguicidas en matrices ambientales a muy bajas concentraciones (pg-ppm) debido a su alta afinidad electrónica por los halógenos y los grupos nitro.

El uso de un espectrómetro de masas como detector en cromatografía de gases data de los años 50 a raíz de los trabajos de Roland Gohlke y Fred McLafferty (Muir y Sverko, 2006). El principio básico de funcionamiento se basa en la ruptura molecular de los analitos en fragmentos ionizados y detectándolos mediante su relación masa/carga (m/z). Se compone de una fuente de ionización, un analizador (filtro de masas) y un detector todos ellos situados en un sistema de alto vacío. Es una técnica analítica muy potente utilizada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos y permite elucidar la estructura química de las moléculas. Es un detector universal (trabajando con barridos completos -modo SCAN) o bien específico y muy sensible (trabajando con iones selectivos -modo SIM) aunque presenta una sensibilidad algo menor que el ECD.

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) es la técnica de separación más ampliamente utilizada para compuestos no volátiles. Las razones de su popularidad las encontramos en su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria y en muchos campos de la ciencia. En general es una técnica de separación para los materiales menos volátiles e iónicos (aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas, terpenoides, plaguicidas, antibióticos esteroides...). Esta técnica se encuadra dentro de la cromatografía de elución, en donde un líquido (fase móvil) circula en contacto íntimo con un sólido u otro líquido inmiscible (fase estacionaria). Atendiendo a la polaridad de la fase estacionaria encontramos dos tipos de cromatografía:

- Cromatografía en fase normal, en donde la fase estacionaria presenta puntos activos de alta polaridad en donde las interacciones con el analito son específicas.
- Cromatografía en fase reversa en donde la fase estacionaria tiene una naturaleza apolar y las interacciones con el analito son inespecíficas.

Los componentes se separan debido a la diferencia de migración entre la fase estacionaria y la fase móvil. Hay dos formas de proceder para realizar la separación, trabajar en elución isocrática (un disolvente con composición constante) o en elución en gradiente (se utilizan dos, y a veces más disolventes con una polaridad significativamente distinta). La fase móvil introduce los analitos en la columna y a través de todo el sistema. En esta tesis se han empleado dos tipos de detectores con la cromatografía líquida: de fluorescencia y de masas.

La fluorescencia se basa en la emisión de radiación de longitud de onda mayor que la incidente debido a la presencia de determinadas estructuras y grupos funcionales en los analitos. La fluorescencia más intensa y la más útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos. Los compuestos que contienen estructuras alifáticas y alicíclicas de carbonilo o estructuras con dobles enlaces muy conjugados pueden presentar también fluorescencia. Una de las características más atractivas de los métodos de

fluorescencia es su sensibilidad siendo de uno a tres órdenes de magnitud mejor que la de la espectroscopía de absorción. Sin embargo, la fluorescencia es aplicable sólo a un número limitado de contaminantes como los PAHs que tienen anillos aromáticos, y por ello la espectrometría de masas se utiliza cada vez más por su especificidad y validez para la mayoría de las sustancias.

Antes de la realización de esta Tesis también se contaba con una serie de métodos validados para matrices sólidas marinas. Concretamente se disponía de un método para análisis de PAHs en sedimento por HPLC con detección de fluorescencia (León et al., 2014) y otro para organoclorados por GC/MS o GC/ECD (Fernández et al., 2010). Ambos métodos son validados regularmente participando en ejercicios internacionales de intercomparación como QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) o IAEA (International Atomic Energy Agency). Otros grupos de investigación también habían desarrollado procedimientos para análisis de plaguicidas en sedimentos marinos (Camino-Sánchez et al., 2011) y de fármacos en lodos de EDARs y sedimentos continentales (Jelić et al., 2009). En el primer caso consistía en una extracción con ultrasonidos y análisis del extracto obtenido por SBSE/GC/MS, aunque fue sólo aplicado para sedimentos arenosos. El análisis de fármacos propuesto fue validado para sedimentos continentales. Por tanto está pendiente la validación de ambos procedimientos para sedimentos marinos con diferentes contenidos en materia orgánica y granulometría como los del Mar Menor.

3.2. Objetivos específicos del capítulo

Una vez optimizados y validados los métodos de análisis para cada grupo de contaminantes y matrices, se han aplicado a las muestras ambientales para caracterizar su distribución espacial y temporal en agua y sedimento del Mar Menor. Concretamente los objetivos específicos de este capítulo son los siguientes:

- a) Validar y poner a punto métodos para la determinación de microcontaminantes regulados y emergentes en agua y sedimentos marinos.
- b) Determinar la presencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, bifenilos policlorados y fármacos en agua del Mar Menor y caracterizar su distribución estacional.
- c) Determinar la presencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, bifenilos policlorados y fármacos en sedimento del Mar Menor y caracterizar su distribución semestral.
- d) Identificar las posibles fuentes de los distintos grupos de contaminantes según sus perfiles de distribución.

3.3. Presencia y distribución estacional de contaminantes orgánicos regulados y emergentes en agua y sedimento

Para conseguir estos objetivos se realizó un muestreo trimestral durante 2 años de agua superficial (1-15 cm) en 31 puntos del Mar Menor y un muestreo semestral de sedimento superficial (0-1,5 cm) (Figura 3.3) durante un año en 18 puntos (Figura 3.4 puntos marcados con asterisco). El objetivo fue contar con una red suficiente de datos que permitiera evaluar con precisión la variabilidad espacial y temporal e identificar las principales fuentes de contaminación de los diferentes grupos de contaminantes considerados. Además se estableció otro punto de muestreo en el Mediterráneo para utilizarlo como área de referencia.



Figura 3.3. Botella Niskin utilizada para muestreo de agua (A), botella de vidrio ámbar para conservar muestras de agua (B), draga van Veen (C) y detalle sedimento superficial (D).

La distribución de los puntos de muestreo incluyó puntos próximos a las desembocaduras de las principales ramblas y sus áreas de influencia como El Mirador (MM2), Cobatillas (MM5), Los Alcázares (MM15), El Albuñón y Miranda (MM11, MM12, MM13 y MM18), Ponce (MM25) y La Carrasquilla (MM29). Otros puntos se ubican próximos al resto de núcleos urbanos relevantes como Lo Pagán-Santiago de la Ribera (MM1 y MM2) y Los

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

Urrutias (MM21). También se establecieron puntos de muestreo próximos a los principales canales de conexión de la laguna con el Mediterráneo, como Las Encañizadas (MM7) o el Estacio (MM9 y MM10). El resto se distribuyó para cubrir las zonas más profundas de la laguna y el resto de áreas de interés (Tabla 3.1).

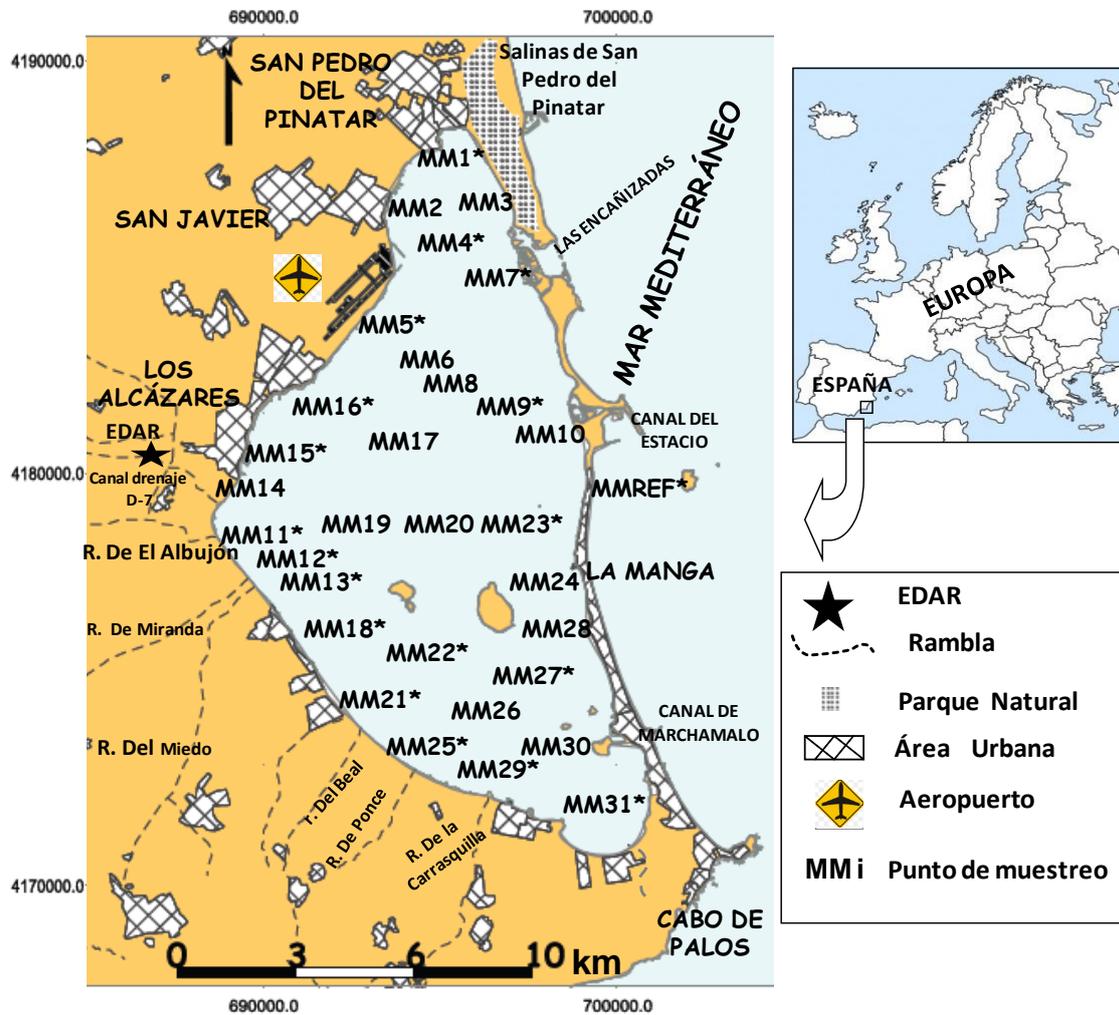


Figura 3.4. Ubicación de los puntos de muestreo de agua y sedimento (con asterisco) en el Mar Menor seleccionados en este estudio, mostrando los principales núcleos urbanos y ramblas del perímetro lagunar.

Tabla 3.1. Situación y descripción de los puntos de muestreo para agua y sedimento en el Mar menor.

ESTACIÓN	Situación (coordenadas)		Descripción
	LATITUD	LONGITUD	
MM1*	N37.81679	W0.77848	Muelle Club Piragüismo
MM2	N37.79490	W0.79771	Academia General del aire
MM3	N37.80282	W0.77071	Molino de la Calcetera
MM4*	N37.79434	W0.78094	Zona centro de la zona norte
MM5*	N37.77275	W0.80317	Aeropuerto de San Javier
MM6	N37.76941	W0.79304	Transecto aeropuerto canal del Estacio
MM7*	N37.78275	W0.76031	Encañizadas
MM8	N37.76186	W0.77719	Transecto aeropuerto canal del Estacio
MM9*	N37.75337	W0.75878	Entrada y salida de tráfico marítimo, influencia mediterránea
MM10	N37.75076	W0.74899	Entrada y salida de tráfico marítimo, influencia mediterránea
MM11*	N37.71683	W0.85699	Desembocadura rambla El Albuñón
MM12*	N37.71365	W0.85370	Pluma de rambla El Albuñón
MM13*	N37.71268	W0.84752	Pluma de rambla El Albuñón
MM14	N37.73047	W0.83825	Base militar de Los Alcázares
MM15*	N37.74295	W0.84458	Desembocadura rambla de Los Alcázares
MM16*	N37.74946	W0.81705	Norte de Los Alcázares
MM17	N37.73963	W0.79865	Zona centro de la laguna
MM18*	N37.70190	W0.83382	El Carmolí
MM19	N37.71497	W0.81314	Zona centro de la laguna
MM20	N37.71618	W0.80009	Zona centro de la laguna
MM21*	N37.67382	W0.81416	Urb. Estrella de mar
MM22*	N37.68492	W0.80023	Sur isla Perdiguera
MM23*	N37.72386	W0.77054	Zona centro de la laguna
MM24	N37.71942	W0.75061	Urb. El Pedruchillo
MM25*	N37.65878	W0.79364	Desembocadura rambla de Ponce
MM26	N37.67145	W0.78297	Pluma rambla de Ponce
MM27*	N37.68303	W0.76357	Sur isla Mayor
MM28	N37.68887	W0.74632	Punta del Galán
MM29*	N37.65102	W0.77156	Los Nietos
MM30	N37.66138	W0.74791	Isla Redondella
MM31*	N37.64018	W0.73599	Playa Honda
Referencia*	N37.72617	W0.71513	Isla Grosa

* Muestreo de Agua y sedimento

El análisis de contaminantes orgánicos de propiedades fisicoquímicas muy diversas requiere de una validación previa de dichos procedimientos, intentando que permitan la determinación simultánea del mayor número de analitos posible. Por ello se han aplicado 2 métodos diferentes para análisis de fármacos y el resto de contaminantes en agua, 2 procedimientos para la determinación de PAHs y plaguicidas organoclorados en sedimento y biota y 2 procedimientos para la determinación de plaguicidas de uso actual y fármacos en sedimentos y biota. Por tanto considerando las 368 muestras de agua y las 76 de sedimento obtenidas en este estudio se han realizado más de 500 análisis de agua y más de 300 análisis de sedimento. Esto ha sido posible también gracias a la colaboración del personal técnico del laboratorio en los análisis de PAHs y organoclorados en sedimento.

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

Este gran volumen de resultados generado se ha estructurado en cuatro artículos (tres de los cuales ya han sido publicados). El primero muestra la variabilidad estacional en agua durante el primer año (*Marine Pollution Bulletin*). El segundo caracteriza la distribución de PAHs y contaminantes organoclorados semestral en sedimento, y evalúa la incidencia que tuvieron dos riadas en dicha distribución (*Environmental Science and Pollution Research*). El tercero describe la presencia y el destino de fármacos en agua y sedimento, considerando su distribución estacional en ambas fases (*Environmental Research*). Posteriormente se incluyen también los resultados de la distribución estacional de plaguicidas de uso actual en sedimentos, cuyo artículo (Anexo II) está en fase de preparación para su envío a publicar.

ARTÍCULO III

3.3.1. Influence of an intensive agricultural drainage basin on seasonal distribution of organic pollutants in seawater from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain)

ARTÍCULO III

Título: Influence of an intensive agricultural drainage basin on seasonal distribution of organic pollutants in seawater from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).

Autores: Moreno-González, R., Campillo, J.A., León, V.M.

Año: 2013

Revista: Marine Pollution Bulletin, 77, 400-411.

Abstract

The seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, triazines and other organic pollutants in surface seawater from the Mar Menor lagoon (SE Spain) was characterized from spring 2009 to winter 2010 by stir bar sorptive extraction and thermal desorption followed by capillary gas chromatography coupled to mass spectrometry (SBSE–GC–MS). The most ubiquitous pollutants were chlorpyrifos, chlortal-dimethyl, terbuthylazine, naphthalene and propyzamide throughout the year. Insecticides and herbicides were predominant in summer and spring, and fungicides were more abundant in autumn and winter. Chlorpyrifos was predominant in autumn and spring; herbicides (propyzamide, terbuthylazine and terbuthylazine desethyl) in autumn and fungicides (flutolanil, boscalid, cyprodinil) in autumn and winter. The highest concentrations for the majority of pollutants were detected in autumn as consequence of air and surface/ ground water inputs, and above all of desorption from terrigenous materials deposited in sediments by two intense flash flood events (September 2009).

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13005912>

ARTÍCULO IV

3.3.2. Impact of flash flood events on the distribution of organic pollutants in surface sediments from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).

ARTÍCULO IV

Título: Impact of flash flood events on the distribution of organic pollutants in surface sediments from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain).

Autores: León, V.M., Moreno-González, R., García, V., Campillo, J.A.

Año: 2015.

Revista: Environmental Science and Pollution Research (en prensa 15 mayo de 2015).
DOI 10.1007/s11356-015-4628-y.

Abstract

The influence of flash flood events on the input and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and organochlorinated pesticides (OCPs) in surface sediments from the Mar Menor lagoon were characterized in this study. These contaminants were analyzed in surface water samples collected during two flash flood events in the main surface watercourse which flow into the Mar Menor lagoon. Surface sediments were sampled semiannually before and after flash flood events. The total input of PAHs, OCPs, and PCBs (sorbed + dissolved) during two flash flood events was estimated at 0.98, 1.32, and 0.34 kg, respectively, the main input corresponding to p,p'-DDE (1.00 kg). The distribution of organic contaminants in surface sediments was not homogeneous as a consequence of the presence of many simultaneous sources and different meteorological, hydrodynamic, and physicochemical conditions. As a consequence of flash flood events, p,p'-DDE concentrations in surface sediments increased significantly in the central and south zones of the lagoon. However, in the case of PCBs, a dilution effect was observed in the south zone after such events, reducing the environmental risk. These changes in the pollutant distribution persisted at least 1 year later (autumn 2010), showing that the impact of flood events in the distribution of persistent organic contaminants in Mediterranean coastal lagoons is of relevance according to the ecological risk assessment carried out. The impact of these events should be also considered in other coastal systems, especially in semiarid and semiconfined areas.

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-015-4628-y>

ARTÍCULO V

3.3.3. Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a Mediterranean coastal lagoon (SE Spain)

ARTÍCULO V

Título: Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a Mediterranean coastal lagoon (SE Spain).

Autores: Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Barceló, D., León, V.M.

Año: 2015.

Revista: Environmental Research, 138, 326-344.

Abstract

The seasonal variations in the occurrence and distribution of pharmaceuticals were evaluated in seawater and sediment of Mar Menor lagoon from spring 2010 to winter 2011. A total of 20 pharmaceuticals in seawater and 14 in sediments were found at concentrations from low ng L^{-1} up to 168 ng L^{-1} (azithromycin) in seawater and from low ng g^{-1} up to 50.3 ng g^{-1} (xylazine) in sediments. Azithromycin, xylazine and metoprolol were the most ubiquitous compounds in seawater since they were found in all seawater samples collected. 7 compounds were quantified in both matrices: clarithromycin, erythromycin, hydrochlorothiazide, irbesartan, losartan, salicylic acid and valsartan. Seasonal distribution profiles revealed different sources of pollutants associated to both, El Albuñón watercourse (which receives the input of a WWTP) and other non-controlled discharges, into the lagoon. In summer the highest concentrations in seawater for most of the pharmaceuticals were detected close to main touristic nuclei, probably as consequence of sources such as the excretion from bathers and/or other non-controlled discharges, these being significantly higher than in autumn and winter for antibiotics. On the contrary, the mean concentration of lorazepam was significantly higher in colder seasons than in warmer ones. Sulfamethoxazole, erythromycin and especially clarithromycin showed hazard quotients higher than 1 in seawater at some areas of this lagoon indicating a potential risk to aquatic organisms in such specific areas.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935115000444>

3.4. Recapitulación

Antes de su aplicación a las muestras del Mar Menor fue necesario optimizar y/o validar los métodos para analizar plaguicidas de uso actual y fármacos en agua y sedimentos marinos. Para el caso de contaminantes regulados (PCBs, PAHs y plaguicidas organoclorados) y plaguicidas de uso actual en agua de mar se empleó la extracción mediante barras magnéticas polimerizadas (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) y su análisis por cromatografía de gases mediante desorción térmica (Pérez-Carrera, 2009). Este método se mejoró incluyendo más plaguicidas de uso actual detectados en la rambla del Albuñón, hasta un total de 82 analitos con límites de cuantificación de pocos $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. La extracción de contaminantes regulados en sedimento se llevó a cabo mediante extracción Soxhlet y el análisis se llevó a cabo mediante HPLC con detección de fluorescencia para los 14 PAHs y mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones para 13 plaguicidas organoclorados y 9 PCBs. Los plaguicidas de uso actual en sedimento y sólidos en suspensión se determinaron con extracción de ultrasonidos o de disolventes presurizados y analizando posteriormente el extracto por SBSE-GC-MS. Para el análisis de fármacos en dos matrices marinas (agua y sedimento) se aplicaron dos metodologías analíticas desarrolladas para el análisis de aguas superficiales (Gros et al., 2012), sedimentos fluviales y lodos de plantas depuradoras (Jelić et al., 2009). Concretamente la extracción de compuestos farmacéuticos en sedimentos marinos se llevó a cabo mediante extracción con disolventes presurizados, donde los extractos obtenidos se diluyeron y se sometieron a extracción en fase sólida. Por otra parte la aplicación de la cromatografía de líquidos de ultra alta eficacia y detección con espectrometría de masas con la tecnología de triple cuadrupolo ha permitido una inequívoca identificación y cuantificación de estos compuestos en matrices complejas como las muestras marinas.

Como consecuencia de las lluvias torrenciales registradas a principios de otoño de 2009 se produjeron dos grandes avenidas a través de la rambla del Albuñón hacia el Mar Menor en las que se pudieron recoger muestras para su análisis. La cantidad total (disueltos + sorbidos) de PAHs, OCPs, PCBs, plaguicidas triazínicos, plaguicidas organofosforados y otros aportada por el segundo evento torrencial fue de 0,97; 1,32; 0,34; 1,4; 8,7 y 5,9 kg respectivamente, y fue aproximadamente unas 100 veces menor en el primero (0,009; 0,017; 0,002; 0,14; 0,54 y 0,85 kg, respectivamente). El mayor aporte individual correspondió al p,p'-DDE en la segunda avenida con un total de 1 kg. La segunda riada aportó un total del 84,3% del total de contaminantes de ambos eventos en donde un 46,7% correspondió a la fracción sorbida.

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

Respecto a la entrada total de contaminantes, estos dos eventos aportaron un total de 40,9 kg de contaminantes (22,4 kg en fase disuelta + 18,5 kg en fase sorbida) frente a los 27,4 kg de contaminantes (fase disuelta) de entrada anual a través de la desembocadura de la rambla del Albuñón. La entrada de contaminantes en fase disuelta a través de riadas hacia el Mar Menor a través de la rambla del Albuñón supuso el 81,7% de la entrada anual de contaminantes a través de esta rambla en un año hidrológico normal. Los datos de entrada de contaminantes son meramente estimativos y corresponden únicamente a la rambla del Albuñón. Por tanto la entrada total a la laguna del Mar Menor durante ambos episodios torrenciales debe ser muy superior a esta estimación ya que existen unas 20 ramblas que desembocan a él que también canalizaron las escorrentías asociadas a estos fenómenos meteorológicos.

Las muestras de agua de mar analizadas han aportado una valiosa visión puntual de la distribución de los contaminantes en la capa superficial. Considerando todas las muestras de este estudio se han detectado en esta matriz 18 pesticidas de uso actual, 16 PAHs y 3 plaguicidas organoclorados. En el caso del sedimento se detectaron 8 compuestos en 2009 y 11 en 2010. En el caso de los fármacos, tanto para el caso de agua de mar y sedimento marino se analizaron un total de 50 compuestos a lo largo del período de muestreo (primavera y otoño de 2010) de los cuales 42 fueron detectados en agua de mar y 36 en el sedimento.

Considerando las series anuales de muestras los plaguicidas y PAHs más ubicuos en agua de mar fueron el clorpirifós (77%), dimetil clortal (68%), terbutilazina (68%), naftaleno (63%) propizamida (56%) y fluoreno (50%). Los fármacos detectados con mayor frecuencia a lo largo del año en agua de mar fueron trimetoprim, xilacina, azitromicina (100%), metoprolol (98,4%), ácido salicílico (97%), claritromicina (96,9%) y eritromicina (71,1%).

Las concentraciones más altas y el mayor porcentaje de pesticidas de uso actual en agua de mar se detectaron en otoño de 2009, debido probablemente a su desorción desde la gran cantidad de materiales terrígenos que entraron a laguna como consecuencia de las lluvias torrenciales del mes de septiembre. La concentración más alta encontrada correspondió a desetil terbutilazina (84,2 ng L⁻¹) en este período de otoño de 2009.

La distribución de contaminantes en agua superficial de la laguna es heterogénea para la gran mayoría de los contaminantes estudiados. Este hecho ha evidenciado que la entrada de plaguicidas no se produce sólo por la rambla del Albuñón sino también a través de las aguas subterráneas y por deposición atmosférica. De forma similar para los

fármacos se constataron otras vías de entrada de contaminantes distintas a la EDAR de Los Alcázares, probablemente asociados a como vertidos residuales no controlados y al impacto directo de los bañistas durante los meses cálidos.



Figura 3.5. Izquierda, masificación de bañistas en Lo Pagán en verano en contraste con otoño, derecha.

Los compuestos encontrados en el Mar Menor fueron encontrados en su mayoría en aguas superficiales de la rambla del Albuñón, por tanto su origen corresponde preferentemente al exceso de agua de riego agrícola (plaguicidas) y a los efluentes de la EDAR de Los Alcázares (fármacos) además de otras descargas incontroladas en la laguna del Mar Menor.

Al igual que en la rambla del Albuñón se ha constatado en distintos puntos del Mar Menor que existen variaciones diarias y estacionales significativas en las concentraciones de los contaminantes orgánicos en la columna de agua. Este hecho confirma la necesidad de utilizar muestras integradas (muestreadores pasivos, sedimento u organismos) para obtener datos ambientalmente representativos en sistemas costeros, especialmente si se trata de sistemas semiconfinados como el Mar Menor. La presencia de todos los contaminantes orgánicos estudiados presentó variaciones estacionales significativas, relacionadas con los usos preferentes de cada compuesto, sus particularidades fisicoquímicas y las condiciones ambientales.

En cuanto a la variación estacional en agua, el insecticida clorpirifós y los herbicidas propizamida, terbutilazina y desetil terbutilazina en agua fueron predominantes en verano y primavera, y sin embargo los fungicidas (flutolanil, boscalid y ciprodinil) lo hicieron en otoño e invierno. Por tanto hay una clara relación entre los compuestos que se detectan y

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

la época de aplicación agrícola preferente de cada plaguicida, siendo también fundamental la influencia de las lluvias torrenciales en la zona del campo de Cartagena sobre el destino de estos contaminantes en la laguna.

Las concentraciones más altas de fármacos en agua se registraron en verano cerca de los principales núcleos urbanos y turísticos, correspondiendo la mayor a la azitromicina ($163,8 \text{ ng L}^{-1}$), que es una de las más altas encontradas en medio marino. Este compuesto presentó concentraciones máximas superiores a los 100 ng L^{-1} a lo largo de todo el año. Los fármacos eritromicina, sulfametoxazol y losartán presentaron concentraciones máximas en alguna época del año superior a los 50 ng L^{-1} . Además es necesario reseñar que las concentraciones fueron significativamente mayores para antibióticos en verano y para lorazepam en meses más fríos. En cuanto al sedimento la concentración más alta se encontró en otoño para xilacina ($50,3 \text{ ng g}^{-1}$), y en general las distribuciones de los contaminantes en sedimento estuvieron asociados a la zona este de la laguna rambla del Albuñón y núcleos urbanos. Un total de 7 fármacos obtuvieron unos valores por encima del límite de cuantificación en ambas matrices claritromicina, eritromicina, hidroclorotiazida, irbesartán, losartán, ácido salicílico y valsartán. En sedimento en primavera los compuestos detectados con mayor frecuencia fueron irbesartán (100%), hidroclorotiazida (78,5%), valsartán y ácido salicílico (71,4%), mientras que en otoño fueron hidroclorotiazida, nadolol y ácido salicílico (81,2%). Allí donde fue posible se estimaron los coeficientes de reparto sedimento/agua (valores entre $1,3 \text{ L kg}^{-1}$ - $4280,5 \text{ L kg}^{-1}$), encontrándose una tendencia baja-media para la acumulación de fármacos en sedimentos. En el Mediterráneo se encontraron también productos farmacéuticos tanto en agua de mar como en sedimentos. Las concentraciones en agua fueron mayores en verano y correspondieron a sulfametoxazol ($64,8 \text{ ng L}^{-1}$) y eritromicina ($40,7 \text{ ng L}^{-1}$). En sedimento el único fármaco detectado fue xilacina y presentó una concentración mayor que la registrada en la laguna ($54,2 \text{ ng g}^{-1}$).

En el caso de los contaminantes regulados se analizaron un total de 36 en sedimento y se detectaron 33. Los más abundantes en todas las muestras analizadas fueron PAHs (100%), p,p'-DDE (96%), PCB180 (95%), PCB153 (86%) y PCB101 (82%). La concentración media para la suma de PAHs fue de 163 ng g^{-1} (p.s.) y 242 ng g^{-1} (p.s.) para primavera y otoño respectivamente. Los homólogos más abundantes fueron fluoranteno, benzo (e) pireno, y pireno (>10% de la suma total de PAHs) en donde fluoranteno presentó la mayor concentración con 45 ng g^{-1} (p.s.). Las relaciones fenantreno/antraceno (<10) y fluoranteno/pireno (<1) indican un origen eminentemente

pirogénico de los PAHs, excepto en zonas urbanas y puertos donde el origen fue petrogénico.

En el caso de los CUPs, se estimó una entrada de 38,9 kg entre las dos riadas, siendo por tanto mayor que la previamente estimada para hidrocarburos aromáticos policíclicos y contaminantes organoclorados. La presencia de sebumetón, ametrina, prometrina (herbicidas) y miclobutanil (fungicida) se detectó exclusivamente durante las riadas.

La distribución de los CUPs fue heterogénea en los sedimentos del Mar Menor como consecuencia de sus diferentes vías de entrada (escorrentía superficial, aguas subterráneas, deposición atmosférica, etc.), la hidrodinámica de la laguna (corrientes predominantes, áreas de deposición sedimentaria, etc.) así como las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos y de cada plaguicida. Las concentraciones medias de CUPs fueron en general inferiores a 20 ng g^{-1} , excepto para el clorpirifós y el tributilfosfato en sedimentos del 2010. Las concentraciones más altas para los diferentes plaguicidas se han encontrado en las áreas de influencia de las principales ramblas como la del Albuñón y Los Alcázares al este, la del Mirador al norte y La Carrasquilla al sur de la laguna, y también en zonas más alejadas como el área próxima al canal del Estacio. A pesar de la importante entrada de plaguicidas observada a través de la rambla del Albuñón durante las riadas, la enorme resuspensión en gran parte de la laguna, la dilución con los sedimentos del medio, y la menor eficiencia de extracción en sedimentos de granulometría fina y alto TOC puede haber dificultado la extracción de gran parte de los contaminantes que entraron a la laguna. Las variaciones temporales parecen tener más peso que las espaciales en los niveles de concentración encontrados. Se ha constatado también que la influencia del área agrícola del Campo de Cartagena no se restringe al Mar Menor, sino que se extiende también al Mar Mediterráneo, bien sea por deposición atmosférica o por exportación desde el Mar Menor a través del canal del Estacio.

Además se realizó una evaluación de riesgo medioambiental basada en la comparación de las concentraciones encontradas con los valores de referencia *effect range low* (ERL) aceptados por los programas CEMP (Convenio OSPAR) y MEDPOL (Convenio de Barcelona) como criterios ambientales. Se encontró que para el p,p'-DDE se sobrepasaron los valores máximos, entre el 28% (primavera 2010) – 44% (otoño 2009) de las muestras, los cuales suponen un riesgo medioambiental para la zona del suroeste de la laguna.

En el caso de los fármacos aunque todavía no están regulados, han cobrado gran importancia en las últimas décadas por su inclusión dentro de los denominados

Distribución de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

contaminantes emergentes y por tanto su seguimiento en el medio ambiente es necesario, ya que su amplia presencia en el medio puede llevar asociado un riesgo ecológico. Por ello se realizó una evaluación del riesgo ambiental a partir de las concentraciones encontradas utilizando los HQs, en donde tres antibióticos (azitromicina, eritromicina y claritromicina), presentaron valores de riesgo ecológico mayores de 1. En concreto claritromicina presentó los mayores valores, por lo que se requerirían nuevos estudios para dimensionar los efectos de estos compuestos en los sistemas costeros. Además la distribución del riesgo ecológico presentó estacionalidad estando asociado en primavera a la zona central y norte de la laguna y en verano a la zona este.

Capítulo 4. Bioacumulación de contaminantes orgánicos en especies representativas del Mar Menor

4.1. Antecedentes

El alcance de la contaminación marina puede evaluarse mediante medidas de la concentración de los contaminantes en agua, sedimento y biota. El muestreo y análisis de compuestos orgánicos en agua, aunque es fácil de procesar, representa un reto tanto analítico, debido a la baja concentración a la que estos compuestos se encuentran, como económico debido a la gran cantidad de muestras de agua necesarias para obtener valores ambientalmente representativos. Esto es fundamental ante la dificultad de interpretación de los datos obtenidos de muestras puntuales de agua, tal y como se ha evidenciado en los capítulos anteriores, ya que suelen presentar una visión sesgada de las variaciones temporales y espaciales de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos en agua que tienen lugar en zonas costeras, debido al constante movimiento de las masas de agua y a la discontinuidad de sus múltiples fuentes.

Los sedimentos marinos también pueden usarse para vigilar la contaminación orgánica presente en el medio, ya que actúan como sumideros de compuestos químicos mediante procesos de adsorción, absorción, precipitación, deposición, etc. (Sahuquillo et al., 2002), integrando la contaminación antropogénica a través del tiempo y de la columna de agua (Feldstein et al., 2003). No obstante, los datos de contenidos totales en los sedimentos tienen el inconveniente de que no nos aportan información sobre la biodisponibilidad de los contaminantes, que sin embargo sí se conocerá analizando directamente los organismos que puedan vivir en el medio en estudio.

Los organismos pueden acumular determinados compuestos en su cuerpo por distintas vías como la dieta o por entrar sus tejidos en contacto con el medio que los alberga. En relación con este tema se van a describir a continuación tres conceptos relacionados con la acumulación de contaminantes en los organismos: bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación. La bioacumulación es un proceso por el cual una sustancia química es absorbida por un organismo a través de cualquier vía de exposición en el medio ambiente. Es el resultado del balance neto de todos los procesos metabólicos tanto de absorción como de eliminación del organismo al alimentarse de otros (Sijm, 1992). El grado en el cual ocurre dicho proceso se determina calculando el Factor de Bioacumulación (*BioAccumulation Factor*, BAF) que es la razón de la concentración en el organismo con respecto a la del medio con el que está en contacto. Este factor se mide en condiciones ambientales o en ensayos de laboratorio, y viene dado según el medio de exposición principal al contaminante; si se produce a través del agua sería el cociente entre la concentración de analito en el organismo y en el agua. Si la exposición se produce en mayor medida a través del material particulado o del sedimento se denomina

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

llamado factor de bioacumulación desde el sedimento (*BioAccumulation Sediment Factor*, BASF); calculado como el cociente entre la concentración en el organismo o tejido analizado y en el sedimento (Arnot y Gobas, 2006; Katagi, 2010).

La bioconcentración es el resultado del balance neto de los procesos de absorción respiratorios y los de eliminación tanto de intercambio de aire, defecación, transformación metabólica y la dilución en el sistema. El grado en el cual ocurre dicho proceso se llama factor de bioconcentración (BCF) y sólo puede ser obtenido mediante condiciones de laboratorio controladas. Este factor es el resultante del ratio entre la concentración en el organismo y la concentración del analito en el agua bajo la suposición de estado estacionario. El contenido lipídico en un organismo marino es un factor muy importante para el BCF, seguido por importancia el metabolismo y excreción y el estado de desarrollo del organismo, ya que los contaminantes orgánicos tienden a acumularse en el tejido lipídico de los animales acuáticos (Arnot y Gobas, 2006; Katagi, 2010; Tierney et al., 2014).

La biomagnificación es un proceso en el que la actividad termodinámica de un organismo excede a la de su dieta, es decir cuando los niveles de un contaminante acumulados por un organismo son el resultado de la concentración de este contaminante a través de dos o más niveles tróficos en una cadena alimentaria (Arnot y Gobas, 2006; Katagi, 2010) (Figura 4.1). Se puede determinar tanto bajo condiciones de laboratorio como en campo. La biomagnificación se puede expresar como la relación entre la concentración de una sustancia química en un organismo y la concentración de este analito en su dieta (organismos de los que se alimenta). Este comportamiento se produce como consecuencia de la persistencia de determinados contaminantes y de que su retirada del organismo sea inferior a su incorporación (limitada capacidad excretora y metabólica). Como ejemplos de biomagnificación en el medio marino se han observado en determinadas especies para metales traza, contaminantes organoclorados o retardantes de llama (Arnot y Gobas, 2006; Katagi, 2010; Tierney et al., 2014).

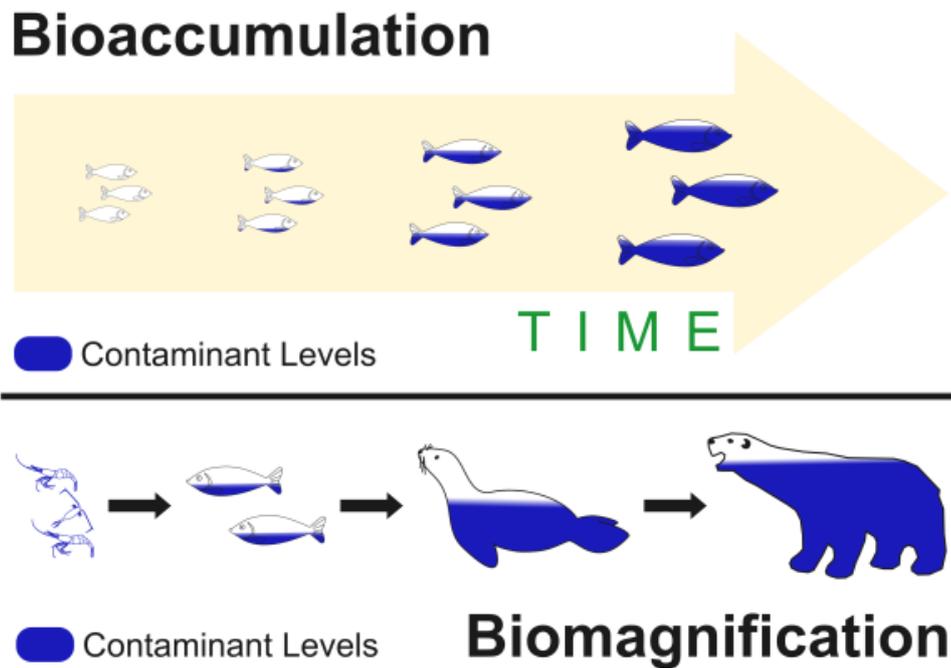


Figura 4.1. Diferencia entre bioacumulación y biomagnificación (www.sustainable-nano.com).

Las propiedades químico-físicas de los contaminantes van a ejercer un papel clave en su acceso a un organismo acuático. El carácter hidrofóbico de un contaminante favorece su acumulación en la biota acuática, ya que el propio organismo es una matriz más hidrófoba que el agua circundante. Aun así, tal y como se ha expuesto previamente la hidrofobicidad no es el único factor que afecta a la bioacumulación de un contaminante. Por ejemplo los macroinvertebrados bentónicos pueden absorber contaminantes de su entorno mediante diferentes rutas como el agua circundante, el agua intersticial y a través de partículas de sedimento (Conrad et al. 1999; Leppänen, 1995). Los organismos bentónicos tienen un mayor riesgo de acumular sustancias tóxicas que los animales pelágicos debido a que los primeros están expuestos a todas las posibles rutas de absorción (Leppänen, 1995). De hecho, Sharpe y Mackay (2000) estimaron que el 95% de la cantidad de contaminantes acumulados en organismos bentónicos provienen del sedimento. Sin embargo, algunos investigadores discrepan acerca de la importancia relativa de las posibles rutas de absorción a través de las branquias, epidermis desde el agua intersticial o vía ingesta de comida contaminada (Widenfalk, 2002). En cualquier caso su evaluación es importante ya que los invertebrados son la base de la alimentación de organismos de niveles tróficos superiores (peces, aves acuáticas, etc.), jugando un papel clave en la transferencia de energía entre los flujos de nutrientes, sedimentos y contaminantes. La biota acuática está constantemente expuesta a los contaminantes

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

orgánicos, incluso para fármacos con tiempos de vida media cortos, debido a las continuas descargas procedentes de las EDARs (Vera-Candioti et al., 2008).

Existen múltiples factores que afectan a la bioacumulación de contaminantes en organismos, incluyendo no sólo las características intrínsecas del contaminante sino también las del hábitat y las propias condiciones biológicas del organismo (Van der Oost et al., 2003; Baird y Van Der Brink, 2007; Rubach et al., 2011; Meredith-Williams et al., 2012; Huerta et al., 2012). En el caso de los contaminantes orgánicos existen dos propiedades esenciales que determinan su acumulación en la biota; su hidrofobicidad y su persistencia. Si la solubilidad en agua del compuesto es menor de 1 mg L^{-1} o posee un K_{ow} mayor de 1.000 y un tiempo de vida media mayor de 30 días, tendrá el potencial de acumularse (Andreu y Picó, 2012; van der Oost et al., 2003). Otro factor que puede afectar a la biodisponibilidad de los contaminantes orgánicos en el medio acuático es la cantidad de materia orgánica presente (Kukkonen y Oiraki, 1991; Haitzer et al., 1999) y su calidad (Lundquist, 2011). La presencia de organismos vivos en el sedimento (microbios y biofilm) contribuye a la creación de una fuente de comida digerida fácilmente disponible. Estas fuentes de comida digerida aumentan la biodisponibilidad de los contaminantes asociados al sedimento hacia los organismos bentónicos (Lundquist, 2011). Según Laudrum et al. (1996) el asunto no es sólo si un compuesto está biodisponible sino en qué escala de tiempo lo estará.

En otros casos como los fármacos, la bioacumulación en el medio acuático es consecuencia fundamentalmente por su continua presencia en el medio debido a los vertidos de las EDARs más que a su carácter hidrófobo. Así determinados fármacos parecen tener tendencia a acumularse en tejidos de peces cercanos a efluentes de depuradoras. (Ramírez et al., 2005, 2007; Brooks et al., 2005).

4.1.1 Bioacumulación de contaminantes orgánicos en distintas especies marinas

Tal y como se ha apuntado anteriormente, la bioacumulación de un contaminante depende de factores ambientales, de las condiciones fisicoquímicas del compuesto y de las particularidades de la especie en cuestión (a nivel fisiológico, metabólico, de comportamiento, etc.). La incorporación se puede producir por respiración, a través de la dieta, por adsorción a los tejidos externos, etc. De este modo dependiendo del hábitat variará también su exposición a contaminantes. Por ejemplo las especies pelágicas van a estar fundamentalmente expuestas a los contaminantes presentes en la columna de agua, mientras que las especies bentónicas tendrán además un contacto más estrecho con los sedimentos, y consecuentemente con la carga contaminante asociada.

Los organismos costeros son de gran importancia a la hora de evaluar los riesgos y los efectos de los niveles de contaminación en el medio marino, por su mayor proximidad y exposición a los focos de contaminación. De hecho, los bivalvos, en especial las especies de mejillón (*Mytilus galloprovincialis* y *Mytilus edulis*) están ampliamente aceptados como organismos centinela de la contaminación química debido a que son abundantes, sedentarios, fáciles de recoger, tienen vidas largas y están ampliamente distribuidos geográficamente. Además son buenos integradores de la contaminación química en un área dada debido a que son capaces de filtrar grandes cantidades de agua incorporando contaminantes disueltos y aquellos asociados a material particulado en sus tejidos. (Widows y Donkin 1992; Edgar et al., 2006). Estos bivalvos pueden bioconcentrar/bioacumular contaminantes lipofílicos de la fase acuosa en factores desde 10^2 a 10^5 , dando como resultado una mejora en los límites de detección comparado con el muestreo de agua (Farrington et al., 1987; Peven et al., 1996; Neef, 2002). Desafortunadamente en el Mar Menor no se dispone de una población de mejillón apta para su uso en los programas de seguimiento, ya que se trata de especies de muy pequeño tamaño (p. ej. *Modiolus adriaticus* o *Mytilaster minimus*) y con una distribución restringida a determinadas zonas. Por ello es necesario evaluar la idoneidad de otras especies alternativas presentes en este tipo de sistemas usando poblaciones salvajes o el fondeo de organismos durante un periodo de tiempo (*biomonitoring activo*).

En el caso de los vertebrados, como los peces, tienen mayor capacidad metabólica de algunos contaminantes que los moluscos, y de hecho poseen el citocromo P450 capaz de biotransformar los PAHs (Van der Oost et al., 2003). Sin embargo, son utilizados como indicadores de contaminantes organoclorados y metales, por ejemplo el salmonete de fango es utilizado en el programa de seguimiento del Mediterráneo (Benedicto et al., 2012 a,b).

La acumulación de contaminantes por organismos usados en los experimentos de *biomonitoring* activo puede depender de factores medioambientales tales como temperatura, salinidad, material en suspensión, biodisponibilidad de alimentos, niveles de oxígeno y toxinas así como parámetros fisiológicos del organismo tales como tasa de alimentación, madurez sexual y estrés (O'Hara, 2009). Cada especie acumula contaminantes a una velocidad dada bajo diferentes condiciones anatómicas, fisiológicas y etológicas (lípidos, hábitos de alimentación, tasa de respiración...) (Hofelt y Shea, 1997).

Como consecuencia de la gran variedad de contaminantes y comportamientos para el estudio de su impacto es necesario considerar especies de distintos niveles tróficos con

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

diferentes hábitos alimenticios y de comportamiento. En un espacio como el Mar Menor, donde no se dispone de una población válida de mejillón para el seguimiento ambiental es necesario evaluar otras especies. De hecho en esta laguna existen diferentes especies de bivalvos y peces, que deberían evaluarse como alternativa al mejillón, para identificar el mejor bioindicador para los contaminantes orgánicos regulados y emergentes. Por ello es necesario hacer una caracterización previa de su capacidad de bioacumulación en muestras reales de la laguna.

4.1.2. Métodos analíticos para la determinación de contaminantes en biota

El análisis de contaminantes orgánicos, y especialmente de aquellos denominados emergentes en biota, es más exigente y desafiante que el análisis de aguas o suelos debido a la complejidad de las matrices biológicas (ricas en compuestos orgánicos naturales) y las bajas concentraciones a las que suelen encontrarse. Por tanto, han de desarrollarse métodos específicos que aseguren medidas exactas y precisas de los analitos. En muestras de peces se suele utilizar tanto el individuo entero como porciones concretas de músculo u otras partes en las que se puede producir la acumulación preferencial de algunos contaminantes como el hígado, la bilis, el cerebro o el plasma. En el caso de los bivalvos es necesario antes de su procesado escurrir el agua que puedan tener y se les rocía con agua libre de impurezas para evitar cualquier partícula ajena al animal (posible contaminación) y a continuación se separa el tejido de las valvas. La etapa determinante a la hora de analizar contaminantes orgánicos en biota es la preparación de la muestra ya que va a determinar la velocidad de todo el proceso. En concreto para el análisis de contaminantes orgánicos es fundamental la eliminación de la fracción lipídica de la muestra, bien a través de extracción en fase sólida con resinas específicas (por ejemplo alúmina) o mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC) (Figura 4.2).

La cromatografía de permeación en gel es una técnica alternativa al uso de columnas rellenas de gel de sílice o alúmina, en donde se pretende eliminar las interferencias debidas a la matriz como lípidos, pigmentos, resinas o proteínas los cuales están presentes en los extractos. En GPC los compuestos se separan en base a sus diferencias de tamaño molecular. Esta técnica tiene la ventaja que la columna puede ser usada durante meses sin que pierda su capacidad de purificación y es acoplable en línea junto al equipo de separación (HPLC) (Carabias-Martínez et al., 2006).

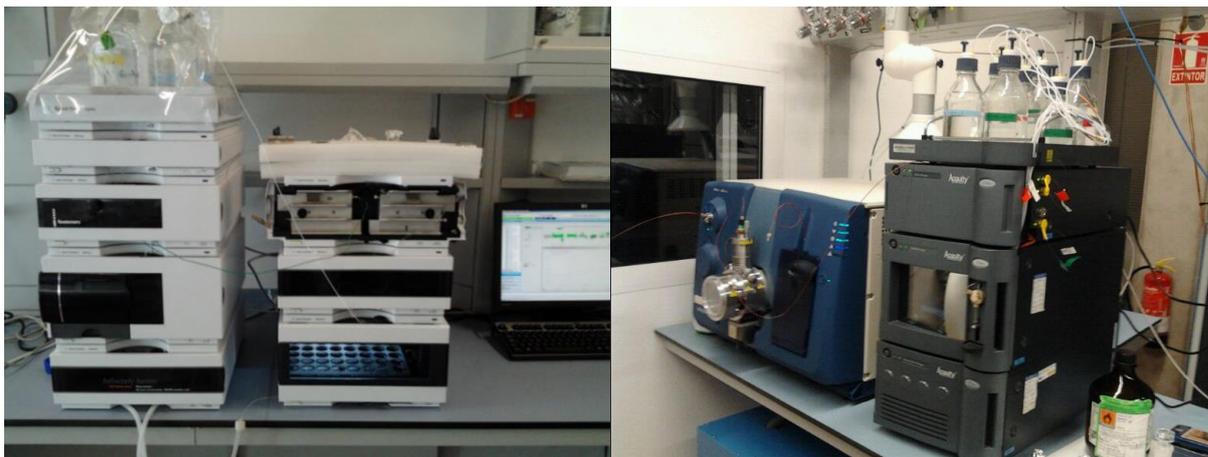


Figura 4.2. Equipos utilizados para la determinación de fármacos en el Institut Català de Recerca de L'Aigua. Izquierda, sistema HPLC acoplado a GPC. Derecha sistema UHPLC acoplado a MS/MS.

El grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta tesis dispone de métodos validados para la determinación de PAHs y para contaminantes organoclorados (plaguicidas y bifenilos policlorados) en sedimento y biota. Estos métodos consisten en una extracción Soxhlet de las muestras previamente liofilizadas (Figura 4.3), seguida de una purificación alúmina y para el caso de los plaguicidas organoclorados y PCBs se emplea un paso más utilizando gel de sílice (Fernández et al., 2010; León et al., 2013). Posteriormente los extractos se analizan por HPLC con detector de fluorescencia para los PAHs y mediante GC-MS para los organoclorados y PCBs. Además semestralmente ambos procedimientos son validados para el análisis de muestras marinas participando en los ejercicios de intercomparación QUASIMEME. Por tanto estos fueron los procedimientos utilizados en esta tesis para estos contaminantes. Sin embargo se pretende también determinar la presencia de contaminantes emergentes y por ello era necesario evaluar/validar otros procedimientos para ello.

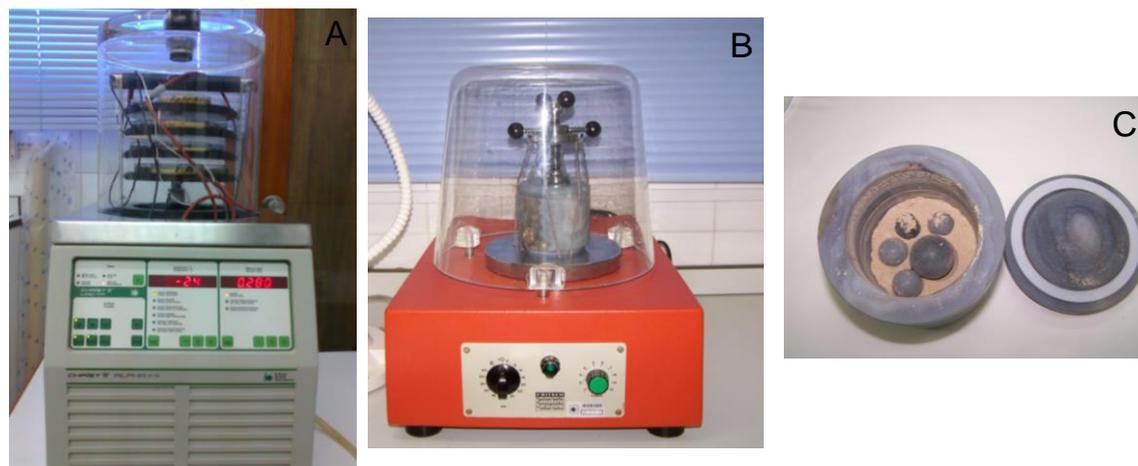


Figura 4.3. Sistema de liofilización (A), molino de bolas (B) y bolas y recipiente de ágata (C) empleados en esta tesis.

Un método ideal para el análisis de contaminantes emergentes debe ser sensible, selectivo, preciso, automatizado, barato, aplicable a un amplio rango de analitos y capaz de proveer información estructural inequívoca (Andreu y Picó, 2012; Picó y Barceló, 2012). A través del examen de los resultados obtenidos en biota se puede dilucidar su movimiento en un organismo y a través de las cadenas tróficas, proveyendo el contexto para entender y cuantificar los daños en organismos y ecosistemas. La tendencia actual en el análisis de contaminantes orgánicos es la siguiente:

1. Miniaturización de los sistemas de extracción capaces de extraer eficazmente tantos compuestos como sea posible (análisis multirresiduo) de una manera sencilla, rápida y ecológica.
2. Desarrollo de las cromatografías de gases y líquidos acopladas a espectrometría de masas (GC-MS y LC-MS) en todas sus formas.
3. Desarrollo de técnicas biológicas de detección, y su integración y combinación con técnicas químicas.

Debido a las complejidades antes señaladas, el reto en el caso de los fármacos consiste en obtener extracciones eficaces para todos los analitos objeto de estudio en donde los porcentajes de recuperación no suelen ser tan estrictos en el caso de otros grupos de contaminantes homogéneos. Esto se debe a las grandes diferencias en las propiedades fisicoquímicas que tienen entre sí las diferentes familias de fármacos y a que en un método multirresiduo no se tienen las mejores condiciones para todos los analitos. En el caso de los fármacos esta es la razón por la cual no existen muchos métodos multirresiduo (Huerta et al., 2012; Huerta et al., 2013 a,b). Pese al auge de estos métodos

no todos los analitos pueden ser incluidos en estas técnicas y requieren el desarrollo de técnicas específicas como son los ditiocarbamatos (mancozeb, maneb, zinem) o el glifosato (Andreu y Picó, 2012). A veces el estado de agregación de la muestra marca la técnica de extracción a seguir.

En el caso de los fármacos si la matriz no es sólida (bilis o sangre) se realiza una dilución previa, evitando las interferencias asociadas a la matriz, seguido de una etapa de preconcentración mediante cartuchos de extracción en fase sólida o de una centrifugación (Mehinto et al., 2010; Nallani et al., 2011; Owen et al., 2009; Togunde et al., 2012). En cambio en matrices sólidas (músculo, hígado o cerebro) se utilizan técnicas más agresivas como los ultrasonidos y más recientemente el uso de extracción con líquidos presurizados (Huerta et al., 2012; Huerta et al., 2013 a,b) (Figura 4.4). Este procedimiento ha sido validado para 20 compuestos en hígado y músculo de peces, pero no se ha aplicado ni validado para otras matrices marinas (peces, bivalvos, gasterópodos, etc.). Recientemente Jakimska et al. (2013) han empleado el método QuEChERS para el análisis de disruptores endocrinos en peces.

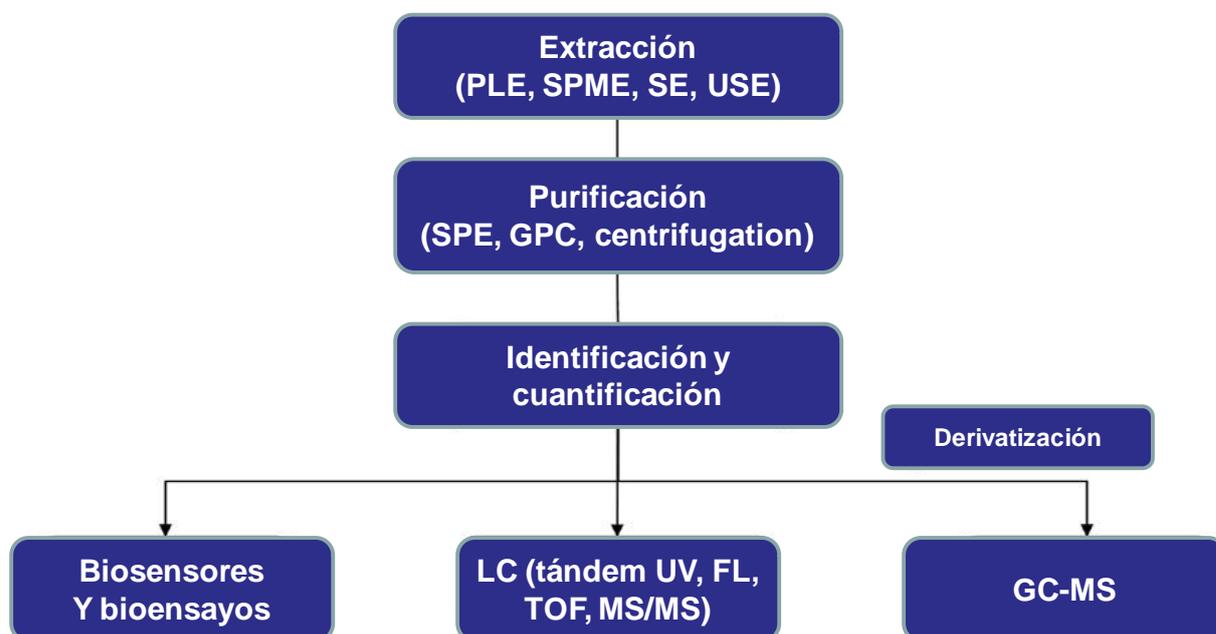


Figura 4.4. Etapas básicas para la determinación de fármacos en biota (adaptada de Huerta et al., 2013b)

La técnica mayoritariamente utilizada en la extracción de plaguicidas de uso actual en biota es la extracción sólido-líquido, y recientemente aumenta el uso de QuEChERS (Quick Easy Cheap Rugged Effective and Safe; rápido, fácil, barato, eficaz, robusto y

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

seguro) (Andreu y Picó, 2012). Este método desarrollado por Anastassiades et al., (2003) se basa en la extracción de una muestra previamente homogeneizada con acetonitrilo y se crea una partición líquido-líquido agregando un exceso de sales y tampones, por último se centrifuga en presencia de sulfato de magnesio (elimina el agua remanete) y una amina primaria y secundaria (PSA) y el sobrenadante está listo para su análisis bien por GC-MS o LC-MS.

4.1.3. Bioacumulación de contaminantes orgánicos en el Mar Menor

Antes del trabajo realizado en esta tesis sólo se había estudiado la bioacumulación de metales traza y plaguicidas organoclorados en algunas zonas del Mar Menor (Marín-Guirao et al., 2008; Pérez-Ruzafa et al., 2000). En el caso de contaminantes orgánicos como son los plaguicidas el único estudio realizado fue llevado a cabo en dos ramblas que fluyen hacia la laguna y en algunos puntos cercanos a sus desembocaduras en 1995 (Pérez-Ruzafa et al., 2000). Se analizaron 8 especímenes vegetales (*Rupia cirrhosa*, *Cymodocea nodosa*, *Caulerpa prolifera*, *Enteromorpha flexuosa*, *Chaetomorpha linum*, *Laurencia obtusa*, *Hypnea cervicornis* y *Acetabularia calyculus*), 4 organismos filtradores (*Venerupis aurea*, *Cerastoderma glaucum*, *Mytilaster minimus* y *Scrupocellaria bertholleti*), 4 especies de herbívoros/detrítivoros (*Idotea basteri*, *Sphaeroma serratum*, *Cymodoce truncata* y *Gammaridae*) y 3 de carnívoros (*Anemonia sulcata*, *Blennius pavo* y *Pomatoschistus marmoratus*). El δ -HCH estuvo presente en el 80% de las muestras (100% de ejemplares en la Carrasquilla). El aldehído de endrín, α - y β -endosulfán lo hicieron en un 40% y el resto de productos aparecen en un 20% o menos. El aldehído de endrín alcanzó la mayor concentración en la rambla del Albuñón con (1.470 ng g⁻¹) en *C. linum*. En cuanto a los factores de bioacumulación, fue el heptacloro el que alcanzó el mayor valor en *Gammaridae* (30.980 L kg⁻¹). Los niveles de bioacumulación en la rambla de El Albuñón fueron mayores que en la Carrasquilla. Por tanto se trata de un estudio local, no representativo del conjunto del Mar Menor y que sólo se realizó en una época del año (verano de 1995), por lo que no pudieron encontrarse posibles diferencias estacionales en la bioacumulación de estos contaminantes.

Por tanto no se dispone de datos previos sobre la variabilidad espacial y estacional de la bioacumulación de contaminantes orgánicos en el Mar Menor. Por ello tiene especial interés la caracterización espacial y estacional de los niveles de los principales grupos de contaminantes en organismos representativos de la laguna.

4.2. Objetivos específicos del capítulo

De modo que no se dispone de una caracterización espaciotemporal adecuada de la concentración de contaminantes orgánicos en distintas especies del Mar Menor y por ello es también un objetivo relevante de esta Tesis. Así este estudio permitirá identificar las especies que pueden utilizarse como indicadores de contaminación para cada uno de los grupos de contaminantes considerados, como alternativa al mejillón, ya que no se dispone de una especie con tamaño y población suficiente para su uso en un programa de seguimiento. Esto cobra especial importancia ante los retos que supone la evaluación de la calidad ambiental que requieren las directivas europeas en aguas costeras (Directiva Marco de Agua y Directiva Marco de Estrategia Marina). Tampoco se había evaluado previamente la bioacumulación utilizando organismos transplantados en esta laguna. Por tanto los objetivos específicos de este capítulo son los siguientes:

- a) Caracterizar la variación espacial y estacional de la bioacumulación de PAHs y contaminantes organoclorados en bivalvos nativos del Mar Menor, como vía para identificar el bivalvo mejor bioindicador en el Mar Menor para estos contaminantes.
- b) Validar y poner a punto métodos para la determinación de fármacos en moluscos y peces representativos del Mar Menor.
- c) Determinar los niveles de bioacumulación de fármacos en moluscos y peces representativos del Mar Menor.
- d) Estimar la bioacumulación de contaminantes regulados y emergentes en almejas fondeadas en distintos puntos de la laguna sometidos a diferentes grados de contaminación.

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

4.3. Estrategia de muestreo

Para conseguir los objetivos propuestos se han desarrollado dos estrategias de muestreo, una muestreando organismos de diferentes especies que habitan en la laguna y otra fondeando almejas procedentes de un área poco expuesta a la contaminación en 4 puntos del Mar Menor. Para abordar la primera línea de trabajo se realizaron 2 muestreos de biota en el año 2010 coincidiendo temporalmente con los de agua y sedimento de primavera y otoño. Se muestrearon organismos de distintos niveles tróficos, habiendo solicitado la correspondiente autorización cuando fue necesario. Concretamente se muestrearon bivalvos (berberecho, ostra y nacra), un gasterópodo (caracola) y dos especies de peces (galupe y gobio) (Figura 4.5).



Figura 4.5. Biota muestreada en esta tesis (A =berberecho, B =ostra, C =nacra, D = caracola, E = gobio, F = galupe).

Todas las especies se recolectaron manualmente mediante buceo, excepto el berberecho que se muestreo a pie con rastrillo y el galupe, que se pescó usando una red de arrastre tal y como se muestra en las fotos incluidas en la Figura 4.6.



Figura 4.6. Fotografías mostrando la red empleada para la captura de galupes y diferentes escenas de pesca artesanal.

Se seleccionaron 9 puntos de muestreo en la laguna y uno en el Mar Mediterráneo (Figura 4.7). El objetivo era disponer de datos de 3 puntos en cada una de las grandes áreas en que se puede subdividir el Mar Menor: la norte con una mayor influencia del Mediterráneo (MM1, MM10 y MM23), la sur que es la más confinada (MM25 y MM31) y la intermedia que recibe la descarga de la rambla del Albuñón en su lado oeste (MM11, MM18 y MM21).

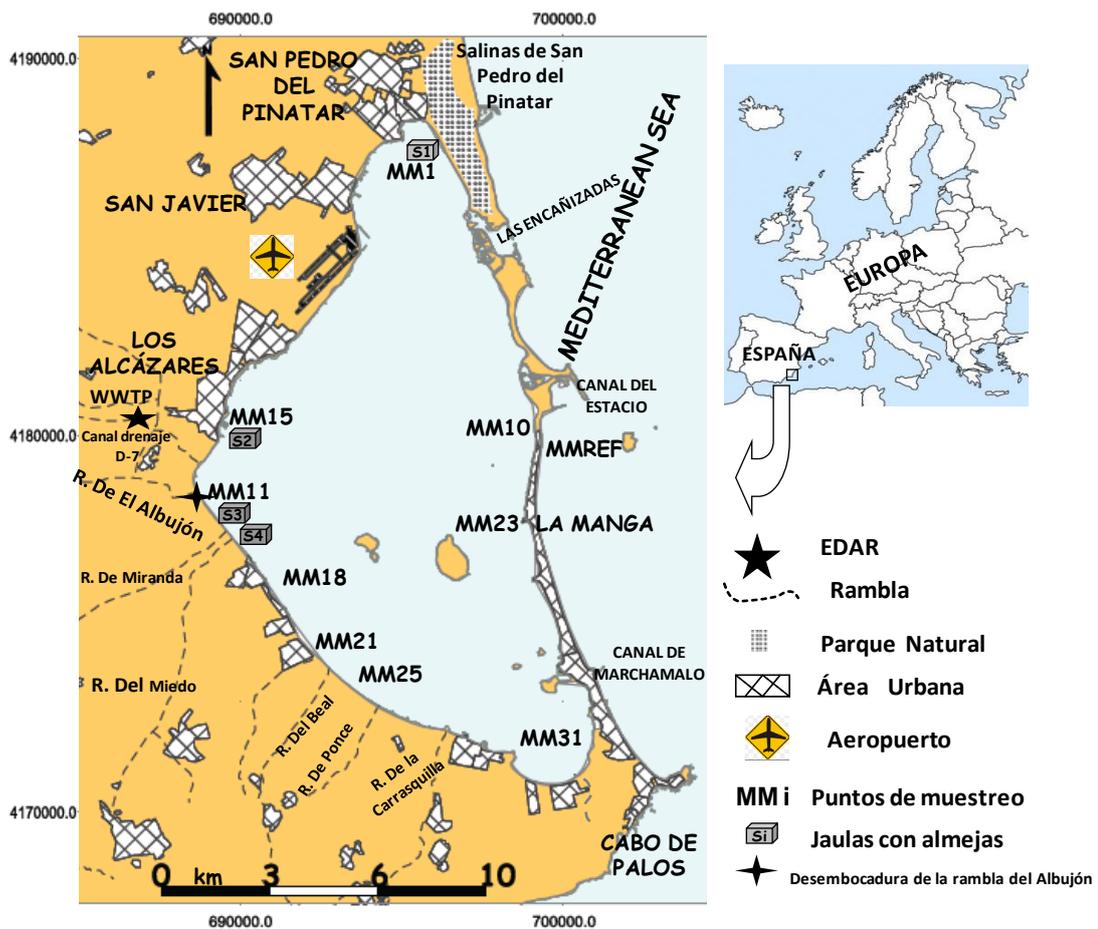


Figura 4.7. Mapa mostrando las diferentes zonas de muestreo de biota y la situación de las almejas fondeadas para el estudio de bioacumulación a lo largo del tiempo.

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

En el caso del experimento de *biomonitoring* activo se transplantaron almejas de la zona previsiblemente menos impactada del Mar Menor (próxima a Las Encañizadas) a 4 puntos de la laguna (Figuras 4.7, 4.8 y 4.9). Los puntos de fondeo de las almejas estaban situados en una zona próxima al puerto de Lo Pagán (S1), junto a la base militar de Los Alcázares (S2) y a distancia creciente de la desembocadura de la rambla del Albuñón (S3 a 500 m y S4 a 1,5 km) (Figura 4.8). Este experimento se realizó utilizando jaulas de acero inoxidable tanto en primavera como en otoño (Figura 4.7).



Figura 4.8. Fotografías de las jaulas de acero inoxidable utilizadas en el fondeo de almejas (A), las almejas durante su periodo de aclimatación y mostrando varias escenas de su fondeo y recuperación.

El objetivo de este estudio era evaluar el impacto del vertido de la rambla en estos organismos, caracterizando los niveles de contaminantes a que han estado expuestos. La exposición se mantuvo durante 40 días tomando muestras a los 7 días y al final del experimento en primavera, y durante 21 días, muestreando a los 7 días y al final del experimento en otoño debido a la proliferación de organismos (*biofouling*) observado sobre las jaulas en primavera (Figura 4.10). Simultáneamente se caracterizó la concentración de contaminantes en agua durante la primera semana de experimento, tomando 2 muestras diarias, con el fin de obtener una serie de datos representativa de las concentraciones a que han estado expuestos los organismos y para caracterizar con mayor detalle la variabilidad temporal (circadiana y diaria) de las concentraciones en agua de mar.

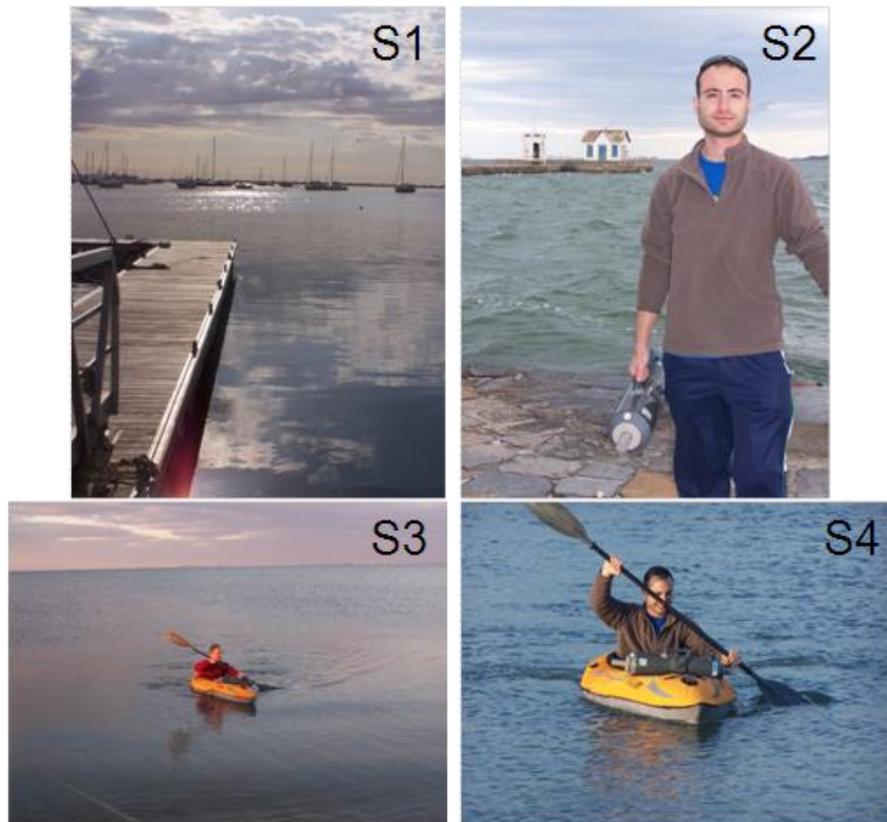


Figura 4.9. Puntos de muestreo de agua superficial en las zonas de fondeo de las jaulas, en una zona próxima al puerto de Lo Pagán (S1), junto a la base aérea de Los Alcázares (S2) y a distancia creciente de la desembocadura de la rambla del Albuñón (S3 a 500 m y S4 a 1,5 km).

4.4. Bioacumulación de PAHs y contaminantes organoclorados en bivalvos

Los análisis de contaminantes orgánicos desarrollados en esta tesis se han estructurado en 3 artículos científicos, que han sido ya publicados en revistas con alto índice de impacto. El primero de ellos compara la bioacumulación de PAHs, PCBs y pesticidas organoclorados en 3 especies de bivalvos del Mar Menor, atendiendo a su variabilidad espacial y temporal, que ha sido publicado en *Science of The Total Environment*. El segundo artículo corresponde a los resultados de la bioacumulación de contaminantes en fondeadas en otoño, así como la caracterización de su exposición a pesticidas de uso actual en el agua circundante (Campillo et al., 2013). Este artículo se hizo en colaboración con otros investigadores que evaluaron los efectos biológicos asociados a dicha exposición y fue publicado en *Aquatic Toxicology*. Los datos propios de esta tesis en este artículo incluyen los niveles en agua y en almeja. El tercer artículo evalúa la bioacumulación de fármacos en moluscos y peces del Mar Menor, incluyendo el estudio

Bioacumulación de contaminantes orgánicos

de su distribución espacial y estacional. Este último artículo ha sido enviado para su publicación en y está en proceso de revisión.



Figura 4.10. Imágenes de biofouling en estaciones S3 y S4 encontrado al final del muestreo de primavera.

ARTÍCULO VI

4.4.1. Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon

ARTÍCULO VI

Título: Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon.

Autores: León, V.M., Moreno-González, R., González, E., Martínez, F., García, V., Campillo, J.A.

Año: 2013

Revista: The Science of the Total Environment, 463-464, 975-987.

Abstract

The bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) was characterized in cockle, oyster and noble pen shell from nine areas in the Mar Menor lagoon with different hydrodynamic and pollutant sources. Biota, sediment and water samples were simultaneously collected in the spring and autumn of 2010. Considering all bivalve samples, PAH concentrations ranged from 8.98 to 370 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.w., those of PCBs from 0.15 to 42.36 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.w. and those of DDXs from below detection limit to 240.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.w., where p,p'-DDE was the main fraction. The bioaccumulation of PAHs was similar for cockle, oyster and noble pen shell, being higher close to ports and wastewater effluents. However, DDX and PCB bioaccumulations in oyster and noble pen shell were significantly higher than in cockle in spring ($p = 0.02$). The first organic pollutant bioaccumulation data for noble pen shell were obtained in this study, showing a preferential accumulation of pyrene. The increase of PAH bioaccumulation in autumn, as compared to spring, was low, due to high water temperatures during the summer, which favoured PAH dissipation processes. No significant seasonal variations were detected for OCPs and PCBs, except in some specific areas. The PAH, PCB and OCP levels detected in these bivalves were lower than OSPAR/MED POL environmental assessment criteria, except for p,p'-DDE in bivalves sited close to El Albuñón watercourse mouth.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713007274>

ARTÍCULO VII

4.4.2. Impact assessment of agricultural inputs into a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain) on transplanted clams (*Ruditapes decussatus*) by biochemical and physiological responses

ARTÍCULO VII

Título: Impact assessment of agricultural inputs into a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain) on transplanted clams (*Ruditapes decussatus*) by biochemical and physiological responses.

Autores: Campillo, J.A., Albentosa, M., Valdés, N.J., Moreno-González, R., León, V.M.

Año: 2013

Revista: Aquatic Toxicology, 142-143: 365-379.

Abstract

The Mar Menor is a coastal lagoon threatened by the development of intensive agriculture in the surrounding areas. Large amounts of pesticides from these areas are discharged into El Albuñón, a permanent watercourse flowing into the lagoon. We have used a multi-biomarker approach to assess the biological effects of agricultural pollution on a bivalve species. Biomarkers indicative of neurotoxicity (acetylcholinesterase, AChE), oxidative stress (catalase, CAT; glutathione reductase, GR and lipid peroxidation, LPO), phase II biotransformation of xenobiotics (glutathione S-transferase, GST) and physiological stress (scope for growth, SFG) were measured in clams transplanted to four sites of the lagoon (two reference sites and two sites affected by the dispersion of the effluent of the El Albuñón), for exposure periods of 7 and 22 days. The hazards of this effluent were also examined by simultaneously measuring up to 83 contaminants (pesticides, PCBs, PAHs and others) in samples of fresh water from the watercourse mouth and seawater from the deployed sites, as well as the bioaccumulation of organochlorinated compounds and PAHs in the transplanted animals. Biomarker responses showed marked differences between reference and affected sites after 7 and 22 days. However it was only after 22 days that principal component analysis (PCA) of the biomarker responses distinguished between clams deployed in sites affected by the dispersion of the effluent of the watercourse and those from the reference sites. The chemical analysis of water showed high concentrations of pesticides close to El Albuñón watercourse mouth, with the greatest input flux corresponding to the organophosphate chlorpyrifos, followed by pendimethalin and naphthalene, and at lower levels acenaphthene, terbuthylazine-desethyl and chlorpyrifos-methyl. In this regard, PCA analysis showed that the biological effects of the mixture of pesticides in caged clams after 22 days were reduced levels of AChE and SFG and increased levels of GR and phase II GST activity. An integrated biomarker response index was calculated from the combination of these biomarkers, proving useful for the assessment of the impact of agricultural pollution in caged clams.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X13002397>

4.5. Recapitulación

En esta tesis se han determinado la distribución espacial y estacional de PAHs, contaminantes organoclorados y fármacos en bivalvos, y en el caso de los fármacos se han analizado también en caracola, galupe y gobio. Los contaminantes regulados (PCBs, PAHs y plaguicidas organoclorados) en bivalvos se determinaron aplicando los procedimientos ya validados por el grupo de Contaminación Marina y Efectos Biológicos del Centro Oceanográfico de Murcia. En todos los casos se realizó mediante extracción Soxhlet y el análisis se llevó a cabo mediante HPLC con detección de fluorescencia para los PAHs y con cromatografía de gases con detector de captura de electrones para los plaguicidas organoclorados y PCBs. Para el análisis de fármacos en biota marina (moluscos y peces) se aplicó y adaptó un método de análisis de fármacos en peces (músculo e hígado) de agua dulce. Concretamente este método se validó para el análisis de moluscos (3 especies de bivalvos y una de gasterópodo). La extracción se llevó a cabo usando disolventes presurizados y posterior purificación mediante cromatografía de permeación en gel. La aplicación de la cromatografía de líquidos y detección con espectrometría de masas con la tecnología de triple cuadrupolo permitió la identificación y cuantificación de estos compuestos en matrices complejas como las muestras marinas.

Las concentraciones de PAHs, PCBs y pesticidas organoclorados fueron heterogéneas en los bivalvos del Mar Menor como consecuencia de las particularidades del área de estudio (hidrodinámica y fuentes de contaminación) y la biología de las especies consideradas. Se detectaron un total de 27 contaminantes regulados en bivalvos del Mar Menor. Entre los PAHs, los congéneres más abundantes en berberecho y ostra fueron fenantreno (20% y 24% respectivamente), fluoranteno (17% y 18% respectivamente) y pireno (15% y 13% respectivamente). Sin embargo en nacra el pireno fue el congénere de mayor abundancia con un porcentaje mayor del 25% en todos los ejemplares muestreados, consecuencia probablemente de su acumulación preferente por parte de esta especie. Atendiendo a diferentes índices se constató que el origen (pirogénico o pirolítico) de los PAHs para más del 50% de las muestras analizadas el origen era pirolítico, excepto cerca de los puertos y de la desembocadura de la rambla del Albuñón donde era eminentemente petrogénico, mostrando su influencia en la descarga de combustibles y otros derivados del petróleo.

La suma de las concentraciones totales de los diferentes grupos de contaminantes oscilaron entre 8,98 – 370 ng g⁻¹ (peso seco; p.s.) para PAHs, entre 0,15 – 42,36 ng g⁻¹ para los PCBs y entre n.d. – 240,6 ng g⁻¹ para los DDXs (suma de p,p'-DDT e intermedios de degradación). En el caso de los DDXs más del 90% de la concentración

corresponde al p,p'-DDE. Algunos plaguicidas organoclorados (p,p'-DDT, o,p'-DDT y dieldrín) sólo se encontraron en ostra y nacra. Las mayores concentraciones de p,p'-DDE, intermedio de degradación del p,p'-DDT, se encontraron en nacra (235,6 ng g⁻¹) y ostra (219 ng g⁻¹) cerca de la desembocadura de la rambla del Albuñón, superando en estos casos los criterios ambientales de calidad propuestos para mejillón por OSPAR. De nuevo se evidencia la influencia de la descarga de la rambla del Albuñón, tal y como se ha mostrado en los capítulos 2 y 3, ya que es una fuente de entrada de este contaminante, sobre todo asociado a la fracción particulada durante las riadas. El p,p'-DDT, ya en desuso, se detectó cerca de las fuentes, concretamente en ostras y nacra muestreadas cerca de la desembocadura de la rambla del Albuñón y en el canal de El Estacio, consecuencia probablemente en este último caso de la remoción de sedimentos profundos en este canal de navegación. No se encontró una relación entre el contenido lipídico y la concentración de contaminantes orgánicos regulados.

Las concentraciones de PAHs fueron similares en las tres especies de bivalvos, sin embargo fueron mayores en ostra y nacra para los contaminantes organoclorados. Así la ostra parece ser la mejor alternativa al mejillón como indicador de la contaminación de PAHs, PCBs y pesticidas organoclorados en la columna de agua del Mar Menor, ya que la nacra es una especie protegida.

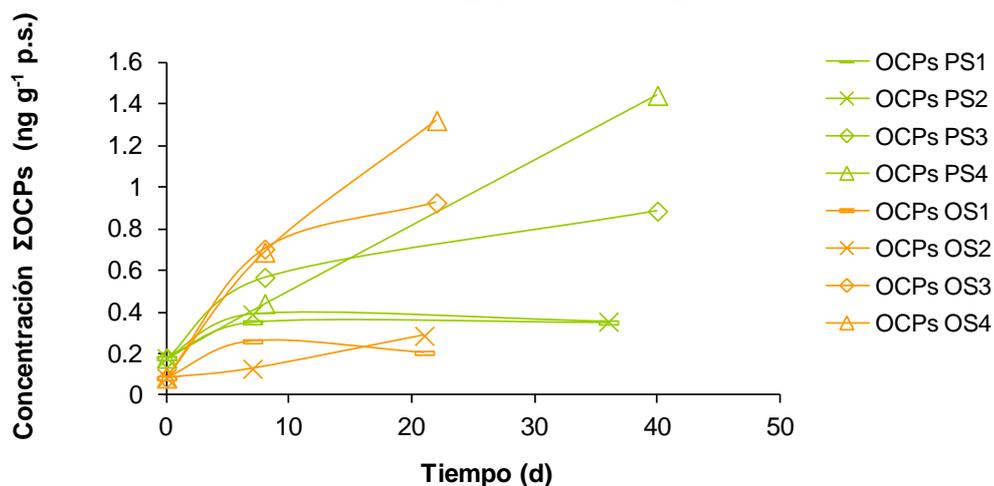
Este estudio es de los pioneros en analizar productos farmacéuticos en la costa española y el primero de la Región de Murcia. De los 20 compuestos validados en el procedimiento analítico se detectó un mayor número de fármacos en peces que en moluscos, particularmente en músculo de galupe en el que se detectaron 18 fármacos. Sin embargo, sólo se detectaron 7 fármacos en hígado de galupe y en caracola, y 6 en el resto de bivalvos. La carbamazepina y la hidroclorotiazida se detectaron en todas las especies y matrices consideradas, mostrando su relevancia en este sistema. Este último es el que ha presentado la concentración más alta entre los fármacos en hígado (18,7 ng g⁻¹). La distribución de los fármacos en la laguna fue heterogénea, y atendiendo a las mayores concentraciones encontradas se observó una cierta tendencia a encontrarlas en la zona de influencia de la rambla del Albuñón o bien cerca de los principales núcleos turísticos y urbanos. En general, al igual que para el resto de contaminantes orgánicos analizados, no se encontró una relación entre el contenido lipídico y las concentraciones encontradas en las diferentes especies analizadas, consecuencia de la influencia predominante de su proximidad a los focos de contaminación. En algunos casos fue posible determinar los factores de bioacumulación considerando las concentraciones en agua, como para la hidroclorotiazida (109,7 – 656,8 L kg⁻¹) en nacra, berberecho y

galupe, y en otros sin embargo sólo se obtuvo un valor para lorazepam (43 L kg^{-1}) en caracola. Estos son los primeros factores de bioacumulación estimados para estos compuestos en el medio marino. El factor de biomagnificación en caracola a partir del berberecho encontrado para el citalopram fue de 4,1 en un solo caso y varió entre 0,6 y 1,2 para la hidroclotiazida considerando tres puntos de muestreo diferentes. Estos resultados muestran una escasa tendencia a la biomagnificación entre el berberecho y la caracola de los fármacos considerados en este estudio.

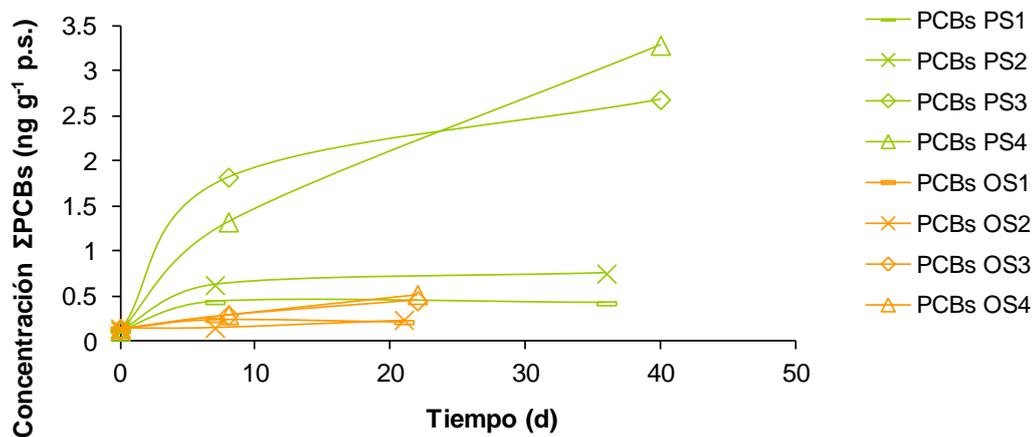
La mayor frecuencia de detección en galupe hace que esta especie pueda ser propuesta como posible indicador de la presencia de productos farmacéuticos en zonas costeras, aunque serán necesarios más estudios que confirmen nuestros resultados. Para aumentar la representatividad del análisis realizado y reducir costes se podrían realizar *pools* de un número determinado de individuos, aunque se perdería información relevante sobre la variabilidad individual.

En el experimento de fondeo de almejas en 4 puntos del Mar Menor en primavera y verano, además de determinar la bioacumulación de PAHs y contaminantes organoclorados, se caracterizó en cada punto la variación diaria de la concentración en agua de PAHs, contaminantes organoclorados y plaguicidas de uso actual. El número de contaminantes orgánicos regulados y plaguicidas de uso actual detectados en otoño (37) fue superior al de primavera (11). Los niveles de concentración media fueron superiores también en otoño, alcanzando naftaleno y clorpirifós $110,7 \text{ ng L}^{-1}$ y $199,3 \text{ ng L}^{-1}$ respectivamente. Los análisis de las almejas revelaron la presencia de fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, PCB 28, PCB 153, p-p'-DDE, hidroclotiazida y carbamazepina en primavera y de fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo (b) fluoranteno, PCB 52, PCB 153, p-p'-DDE hidroclotiazida, carbamazepina y citalopram en otoño antes del fondeo (tiempo cero). A lo largo de ambos períodos de exposición se encontraron además benzo (a) antraceno, criseno, benzo (e) pireno, benzo (k) fluoranteno, benzo (g,h,i) perileno, p-p'-DDD, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 180, atenolol, propanolol y venlafaxina. En general los OCPs, PAHs y los PCBs mostraron tendencia a la bioacumulación en primavera y en otoño en todas las jaulas, siendo ésta más acentuada en las jaulas próximas a la desembocadura de la rambla del Albuñón (S3 y S4) (Figura 4.10).

PRIMAVERA-OTOÑO 2010



PRIMAVERA-OTOÑO 2010



PRIMAVERA-OTOÑO 2010

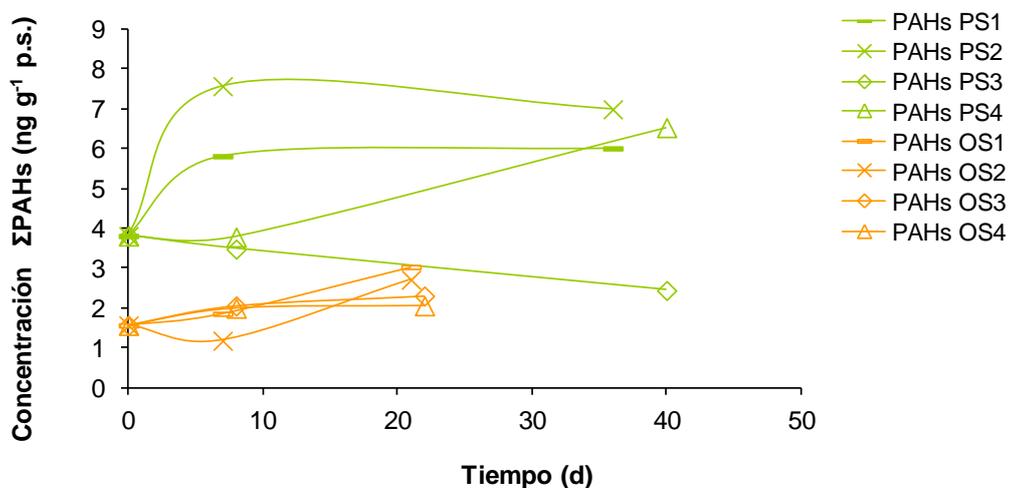


Figura 4.10. Bioacumulación de PCBs, OCPs y PAHs en almeja en primavera (verde) y otoño (naranja). (PS1 = primavera jaula 1; OS1 = otoño jaula 1).

Las concentraciones alcanzadas para los OCPs y PCBs fueron mayores en primavera que en otoño ya que las almejas estuvieron fondeadas un período de tiempo mayor. En cuanto a los fármacos, tres de ellos (hidroclorotiazida, carbamazepina y citalopram) mostraron “cierta” tendencia a la bioacumulación durante la exposición, aunque menos clara que la de OCPs y PCBs. La hidroclorotiazida se detectó en todas las muestras evidenciando de nuevo su amplia distribución en la laguna, y presentó también la máxima concentración de los fármacos analizados ($1,8 \text{ ng g}^{-1}$) en almeja. La carbamazepina también estuvo presente en la mayor parte de las almejas analizadas (78% de las muestras). De forma complementaria a este trabajo se realizó un estudio de los posibles efectos toxicológicos de los contaminantes sobre las almejas fondeadas en otoño con el fin de poder relacionar la calidad del agua con el estado fisiológico de las almejas. Para ello se llevó a cabo una evaluación con multimarcadores (neurotoxicidad, estrés oxidativo, transformaciones de fase II y estrés fisiológico) realizada por otros miembros del equipo de investigación. Los resultados mostraron que tras el período de 22 días de exposición de las almejas en el área de influencia de la rambla del Albuñón conllevó a una alteración de su fisiología en un período de tiempo relativamente corto bajo condiciones medioambientales reales.

Durante la primera semana de fondeo de las almejas en la rambla del Albuñón se detectaron episodios de mortalidad de peces (galupe, mújol y chirrete) tanto en primavera como en otoño. En primavera se detectaron un total de 8 fármacos en los ejemplares muestreados, siendo la hidroclorotiazida la que presentó la mayor concentración ($12,7 \text{ ng g}^{-1}$ en galupe). En otoño se detectaron 3 fármacos, carbamazepina, diazepam y 2-hidroxicarbamazepina a menores concentraciones que en primavera. Por tanto estos episodios de mortalidad deben ser consecuencia de un aumento muy significativo de la concentración de alguno de los muchos contaminantes que acceden al Mar Menor a través de esta rambla, ya que a pesar del gran esfuerzo analítico realizado en este estudio sólo hemos evaluado algunos de los más representativos. Por ejemplo en otoño de 2010 se detectaron concentraciones puntuales muy altas en agua de la desembocadura de la rambla del Albuñón para el naftaleno ($2.633,8 \text{ ng L}^{-1}$) y el clorpirifós ($23.017,1 \text{ ng L}^{-1}$), pero con los datos disponibles no se puede concluir que sean estos y no otros los contaminantes responsables de estas muertes.

Capítulo 5. Conclusiones generales

CONCLUSIONES

1. Se han optimizado y adaptado varias metodologías que permiten el análisis de microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en diferentes matrices ambientales (agua superficial, agua de mar, sedimentos marinos y biota marina). Para las muestras de agua superficial y marina se ha optimizado un procedimiento para el análisis simultáneo de 82 PAHs, PCBs y plaguicidas mediante extracción con barras magnéticas polimerizadas (SBSE) y posterior análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). También se ha adaptado un procedimiento para la determinación de plaguicidas de uso actual en sedimentos marinos mediante extracción con ultrasonidos, y análisis del extracto con SBSE acoplada a GC-MS, aunque presenta limitaciones en sedimentos finos con alto contenido en materia orgánica. En el caso de los fármacos se adaptaron tres metodologías desarrolladas inicialmente para agua, sedimento y organismos continentales. En agua de mar se adaptó un procedimiento para el análisis de 50 fármacos que consistió en la extracción en fase sólida (SPE) seguida por el análisis por cromatografía líquida de ultra alta eficacia acoplada a espectrometría de masas en tándem (UHPLC-MS/MS). Para el caso de fármacos en sedimentos y biota marinos se han adaptado dos procedimientos aplicando la extracción con disolventes presurizados (PLE), la purificación mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para biota (20 analitos) y extracción en fase sólida (SPE) para sedimentos (50 analitos), y el análisis por cromatografía líquida de ultra alta eficacia acoplada a espectrometría de masas en tándem (UHPLC-MS/MS).
2. La distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos, contaminantes organoclorados, plaguicidas de uso actual y fármacos presenta importantes variaciones a lo largo de la rambla del Albuñón y ha evidenciado que el origen de los plaguicidas es fundamentalmente agrícola y en el caso de los fármacos está asociado a las descargas de la EDAR de Los Alcázares. Se ha estimado la entrada total anual al Mar Menor a través la desembocadura de la rambla del Albuñón en 27,4 kg para el conjunto de contaminantes orgánicos analizados, de los cuales 11,4 kg correspondieron a los fármacos. Esta entrada presentó importantes variaciones estacionales, ya que en primavera predominaron los insecticidas y los antibióticos, en verano los herbicidas, diuréticos y antihipertensivos y en las estaciones más frías (otoño e invierno) predominaron los herbicidas y analgésicos. Para todos los compuestos estudiados la descarga al Mar Menor presentó también variaciones diarias significativas, lo que evidenció que un muestreo puntual no es representativo en este tipo de sistemas.

Conclusiones

3. Las lluvias torrenciales actúan como vectores de contaminación hacia el Mar Menor en donde la masa de PAHs y sobre todo plaguicidas de uso actual que entra debido a estos fenómenos se ha estimado en 40,9 kg (22,4 kg en fase disuelta y 18,5 kg en fase sorbida). Esto supone el 81,6% de la entrada total anual de contaminantes a través de esta rambla, constituyendo sólo una parte de la descarga que se realizó al Mar Menor ya que existen unas 20 ramblas que también canalizaron escorrentías asociadas a estos fenómenos meteorológicos. Estos aportes de materiales terrígenos favorecieron el aumento de la concentración del p,p'-DDE en los sedimentos del centro y sur de la laguna, y sin embargo disminuyeran las de PCBs en los del sur.
4. Se ha confirmado la presencia de una treintena de PAHs y plaguicidas de uso actual en aire del entorno del Mar Menor utilizando muestreadores activos y pasivos, que por tanto son susceptibles de transferirse al Mar Menor por deposición. Los compuestos más comúnmente detectados fueron el clorpirifós, el metil clorpirifós y el fenantreno. Las mayores concentraciones de PAHs se obtuvieron cerca del aeropuerto de San Javier, especialmente en invierno y las de plaguicidas cerca de los campos agrícolas, predominando los herbicidas en invierno y los insecticidas en otoño.
5. La distribución de plaguicidas y fármacos en agua superficial de la laguna es heterogénea espacial y temporalmente, y ha evidenciado que su entrada no se produce sólo por la rambla del Albuñón, sino también a través de las aguas subterráneas y por deposición atmosférica en el caso de los plaguicidas y por otras vías como los vertidos no controlados durante la época estival para los fármacos. En primavera y verano predominaron insecticidas y herbicidas, sin embargo, los fungicidas lo hicieron en otoño e invierno. Las mayores concentraciones de fármacos en agua de mar se encontraron en verano cerca de los principales núcleos urbanos y turísticos. Además existe una clara relación entre los compuestos que se detectan, su consumo por parte de la población, la época de aplicación agrícola preferente de cada plaguicida y la influencia de las lluvias torrenciales en la zona del campo de Cartagena sobre el destino de estos contaminantes en la laguna.
6. La distribución de PAHs, contaminantes organoclorados, plaguicidas de uso actual y fármacos en sedimento del Mar Menor también presentó variaciones espaciales y

estacionales significativas. Esto es consecuencia de la presencia de fuentes simultáneas de contaminación y las diferentes condiciones fisicoquímicas, hidrodinámicas y meteorológicas a lo largo del año. Las mayores concentraciones de fármacos en sedimento se detectaron en el área de influencia de la rambla del Albuñón y de los principales núcleos turísticos y urbanos.

7. La bioacumulación de PAHs fue similar en berberecho, ostra y nacra. Sin embargo, ostra y nacra han presentado concentraciones de plaguicidas organoclorados (OCPs) y de bifenilos policlorados (PCBs) superiores a las encontradas en berberecho. Por tanto la ostra parece ser el mejor bioindicador de los organismos estudiados para estos grupos de contaminantes. Las mayores concentraciones de p,p'-DDE se encontraron cerca de la rambla del Albuñón, donde también se apreció una mayor bioacumulación en almejas fondeadas de OCPs, PAHs, PCBs que en otras zonas de la laguna. En el caso de los fármacos, la mayor frecuencia de detección en músculo del galupe que en caracola, berberecho, ostra, nacra y zorro hace que esta especie pueda ser empleada como indicador de la presencia de productos farmacéuticos en zonas costeras. Entre los fármacos detectados cabe destacar la carbamazepina y la hidroclorotiazida se encontraron en todas las especies y matrices consideradas, lo que evidencia su relevancia en este sistema.

8. Las concentraciones encontradas en las distintas matrices se han comparado con los estándares de calidad ambiental disponibles. Así la concentración de clorpirifós en agua de la rambla del Albuñón superó en el criterio de calidad ambiental (EQS) de la DMA en el 29% de las muestras en verano de 2009. En el caso del agua de mar no se han superado estos criterios pero han estado próximos para algunos plaguicidas cerca de la desembocadura de la rambla del Albuñón, aunque los efectos adversos del vertido se han evidenciado en los estudios de efectos biológicos realizados en las almejas fondeadas en esta zona. Las concentraciones de p,p'-DDE en sedimento sobrepasaron los criterios aceptados por los programas CEMP y MEDPOL entre el 28 y 44% de las muestras tras las riadas. Los valores alcanzados para p,p'-DDE en ostra y nacra también fueron mayores que el criterio de calidad ambiental propuesto por OSPAR en ostra y mejillón. Además se encontraron concentraciones de fármacos en agua que podrían provocar efectos adversos en algunos organismos marinos. Por tanto los organismos del Mar Menor están expuestos a una gran diversidad de contaminantes que pueden estar

Conclusiones

afectándoles, particularmente junto a los principales focos de contaminación como la rambla del Albujión.

ANEXOS

ANEXO I

Anexo I

Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain)

Carratalá, A.¹, Moreno-González², R., León, V.M.²

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante

² Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Murcia, Apdo. 22, C/ Varadero 1, 30740 San Pedro del Pinatar, Murcia (Spain). E-mail: victor.leon@mu.ieo.es

Abstract

The occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), legacy and current-use pesticides (CUPs) in air were characterized around Mar Menor lagoon using both active and passive sampling devices. The seasonal distribution of these pollutants was determined in 6 points using passive samplers. Sampling rates of passive samplers were determined for all detected analytes, considering preferentially winter data, due to probably losses in active sampling during summer (high temperatures and sun irradiation). The presence of 32 PAHs, polychlorinated biphenyls (PCBs) and pesticides were confirmed in particulate phase (active sampling), but were predominant in dissolved phase. However, other compounds such as some herbicides, the heaviest PAHs and others were most commonly found using passive samplers. The most commonly detected contaminants (>95% of samples) in air were chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl and phenanthrene. The maximum concentrations corresponded to phenanthrene (6000 pg m⁻³) and chlorpyrifos (4900 pg m⁻³). The distribution of contaminants was spatially and seasonally heterogeneous. The highest concentrations of PAHs were found close to the airport, while the highest concentrations of pesticides were found in the influence area of agriculture fields (western stations). The concentrations of PAHs and herbicides were higher in winter than in the rest of seasons; however, some insecticides such as chlorpyrifos were more abundant in autumn.

ANEXO II

Anexo II

Presencia y distribución de plaguicidas de uso actual en sedimentos marinos superficiales en una laguna costera mediterránea (Mar Menor SE España)

Moreno-González, R.; León, V.M.

Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Murcia, Apdo. 22, C/ Varadero 1, 30740 San Pedro del Pinatar, Murcia (Spain).

Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio semestral de la contaminación por plaguicidas de uso actual (CUPs), en sedimentos superficiales del Mar Menor incluyendo triazinas, organofosforados y otros pesticidas. Para ello se han evaluado dos procedimientos de extracción de estos compuestos del sedimento aplicando ultrasonidos y extracción con disolventes presurizados, mostrando una menor eficiencia conforme aumenta el contenido en fracción inferior a 63 μm y carbono orgánico. Esto ha permitido caracterizar su distribución espacial y estacional durante los años 2009 y 2010. También se ha evaluado el impacto que ejercen las riadas tanto sobre la entrada de CUPs como su posterior distribución en la laguna. Así, la cantidad total (fase disuelta + sorbida) de CUPs descargada en la laguna a través de la rambla del Albuñón durante las dos riadas acaecidas en septiembre de 2009 fue de 38,9 kg, correspondiendo 9,9 kg a organofosforados, 5,5 kg a triazinas y el resto a otros CUPs. La distribución de los CUPs no fue homogénea en la laguna debido tanto a las diferentes vías de entrada de contaminantes, los diferentes tipos de sedimentos y condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas del Mar Menor. Las mayores concentraciones se han detectado en áreas de deposición de la laguna, en el área de influencia de la rambla del Albuñón u otras ramblas con aportes subterráneos como El Mirador (al norte) o Los Alcázares (al este) y del canal del Estacio. De hecho la concentración máxima se detectó en este último punto para la desetil terbutilazina (281,9 ng g^{-1} peso seco). Este trabajo supone una primera aproximación pero desafortunadamente los métodos de extracción aplicados no han sido suficientemente eficientes para buena parte de los CUPs evaluados y particularmente cuando se trata de sedimentos con altos porcentajes de fracción inferior a 63 μm y carbono orgánico.

ANEXO III

Anexo III

Do pharmaceuticals bioaccumulate in marine molluscs and fishes from a coastal lagoon?

Rubén Moreno-González; Sara Rodríguez-Mozaz, PhD; Meritxell Gros, PhD; Damià Barceló, PhD; Víctor M. León, PhD

Abstract

The bioaccumulation of 20 pharmaceuticals in cockle (*Cerastodema glaucum*), noble pen shell (*Pinna nobilis*), sea snail (*Murex trunculus*), golden grey mullet (*Liza aurata*) and black goby (*Gobius niger*) was evaluated, considering their distribution throughout the Mar Menor lagoon and their variations in spring and autumn 2010. The analytical procedure was adapted for the different matrices as being sensitive and reproducible. 18 out of the 20 compounds analyzed were found at low ng g^{-1} in these species throughout the lagoon. Hydrochlorothiazide and carbamazepine were detected in all species considered. The bioaccumulation of pharmaceuticals was heterogeneous in the lagoon, with a higher number of pharmaceuticals being detected in fish (19) than in molluscs (10), particularly in golden grey mullet muscle (16). Beta-blockers and psychiatric drugs preferentially bioaccumulated in fish with the exception of citalopram, which did so in molluscs. Bioaccumulation of hydrochlorothiazide was also confirmed in caged clams and a slight biomagnification of citalopram in sea snail from cockle was observed. The higher detection frequency and concentrations found in golden grey mullet suggested that mugilids could be used as an indicator of contamination by pharmaceuticals in coastal areas. To the best of our knowledge, this is the first study that shows data about hydrochlorothiazide, levamisole and codeine in wild marine biota.

Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acuña, V., von Schiller, D., García-Galán, M.J., Rodríguez-Mozaz, S., Corominas, L., Petrovic, M., Poch, M., Barceló, D., Sabater, S., 2014. Occurrence and in-stream attenuation of wastewater-derived pharmaceuticals in Iberian rivers. *Sci. Total Environ.* 503-504, 133–141. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.067
- AEMET, 2009. Informe sobre el episodio de lluvias intensas en zonas del este y sureste peninsulares Análisis climatológico
- AEPLA (Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas), 2010. Memoria AEPLA 2009. <http://www.aepla.es/publicaciones>
- Åkerblom, N., 2007. Bioavailability of pesticides in freshwater sediments-The importance of sorption and uptake routes. Tesis Doctoral, Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala
- Alcón, F., De Miguel, M.D., Fernández-Zamudio, M.A. 2006. Modelización de la difusión de la tecnología de riego localizado en el Campo de Cartagena. *Estudios Agrosociales y Pesqueros* 210: 227-245
- Aliaume, C., Zaldívar, J.-M., Viaroli, P., Duarte, P., Azevedo, B., Ribeiro, C., Pereira, A., Falcão, M., Serpa, D., Bandeira, R., Reia, J., Martinez, J., Esteve, M.A., Loubersac, L., Fiandrino, A., Jouan, M., Lemsanni, A, Rey-Valette, H., Mathe, S., Moceni, C., Casini, M., Paoletti, S., Pranzo, M., Valette, F., Derolez, V., Serais, O., Vincent, C., Laugier, T., Pages, S., Chi, T. Do, Troussellier, M., Mazouni, N., Marinov, D., Bodini, A, Giordani, G., Galbiati, L., Somma, F., Benciveli, S., Norro, A., Kontogianni, A, Kavakli, A, Avagianou, E., Tsirtsis, G., Project, D., 2006. Development of an information technology tool for the management of Southern European lagoons under the influence of river-basin runoff. (DITTY Project) EVK3-CT-2002-00084 Scenario Analysis For Coastal Lagoons Management 116
- Aly Salem, A.D.M.S., El Sikaily, A., El Nemr, A., 2014. Organochlorines and their risk in marine shellfish collected from the Mediterranean coast, Egypt. *Egypt. J. Aquat. Res.* 40, 93–101. doi:10.1016/j.ejar.2014.03.004
- Álvarez-Rogel, J., Ramos Aparicio, M.J., Delgado Iniesta, M.J., Lozano, R.A., 2004. Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by

Bibliografía

- mine wastes in the coast of the Mar Menor Lagoon, SE Spain. *Fresenius Environ. Bull.* 13, 274–278
- Álvarez-Rógel, J., Jiménez-Cárceles, F.J., Egea Nicolás, C., 2005. Phosphorus and nitrogen content in the water of a coastal wetland in the Mar Menor lagoon (SE Spain): relationships with effluents from urban and agricultural areas. *Wetlands* 21–38. doi:10.1007/s11270-006-9020-6
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 2003 Mar-Apr;86(2):412-31
- Andreu, V., Picó, Y., 2012. Determination of currently used pesticides in biota. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2659–2681. doi:10.1007/s00216-012-6331-x
- Anexo 07, 2013. Anejo N° 7 Inventario De Presiones. Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura
- Anexo B, fichas de los temas importantes 2008. Demarcación Hidrográfica del Segura 2008
- Arévalo, L. 1988. El Mar Menor como sistema forzado por el Mediterráneo. Control hidráulico y agentes fuerza. *Boletín del Instituto Español de Oceanografía* 5(1):63-95
- Arnold, K.E., Brown, A.R., Ankley, G.T., Sumpter, J.P., B, P.T.R.S., Arnold, K.E., Brown, A.R., Ankley, G.T., Sumpter, J.P., 2014. Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Phil. Trans. R. Soc. B* 369: 20130569. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0569>
- Arnot, J.A, Gobas, F.A., 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environ. Rev.* 14, 257–297. doi:10.1139/a06-005
- Auernheimer, C., Chinchon, S., Pina, J. a, 1996. Lead pollution in bivalve shells. Mar Menor, Spain. *Arch. des Sci. Compte Rendu Seances la Soc.* 49, 87–98
- Anexo 2008. Confederación Hidrográfica del Segura. Anexo b. fichas de los temas importantes.

https://www.chsegura.es/export/descargas/planificacionydma/planificacion/docsdescarga/Anexo_B_ETI.pdf

- Baird, D.J., Van den Brink, P.J.. 2007. Using biological traits to predict species sensitivity to toxic substances. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67, 296–301
- Baker, D.R., Kasprzyk-Hordern, B., 2013. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments. *Sci. Total Environ.* 454-455, 442–456. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.043
- Bald, J., Borja, a., Muxika, I., Franco, J., Valencia, V., 2005. Assessing reference conditions and physico-chemical status according to the European Water Framework Directive: A case-study from the Basque Country (Northern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1508–1522. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.06.019
- Ballester, 2003. *Humedales y ramblas de la región de murcia*. ISBN 84-688-2567-0
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *J. Microcolumn Sep.* 11, 737–747. doi:10.1002/(sici)1520-667x(1999)11:10<737::aid-mcs7>3.0.co;2-4
- Barceló, D., Alda, M.J.L. De, Petrovic, M., Piña, B., Hernando, M.D., Ginebreda, A., 2002. *Los contaminantes emergentes en los sistemas de saneamiento y sus efectos ambientales*.
- Barceló, D., 2003a. Emerging pollutants in water analysis. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 22, Pages xiv-xvi
- Barceló, D., Ayora, C., Carrera, J., Castaño, S., Folch, M., García Calvo, E., Gómez-Alday, J.J., Guasch, H., Jofre, J., Lema, J.M., López de Alda, M.J., Lucena, F., Moreno-Amich, R., Muñoz, I., Nieto, J.M., Omil, F., Ortiz, I., Romaní, A., Sabater, S., Salgot, M., Sánchez-Vila, X., Sanz, D., Sonia Suárez, S., Torrens, A., 2003b. *Aguas continentales Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua*. ISBN: 978-84-00-08664-0

Bibliografía

- Bassey, A., 2011. Organochlorine pesticide residues in shellfishes and finfishes from lagos lagoon. Tesis Doctoral, Covenant university
- Baudrón, P 2013. Antropización de un sistema acuífero multicapa mediterráneo (Campo de Cartagena, SE España). Aproximaciones hidrodinámicas, geoquímicas e isotópicas. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia.
- Beausse, J., 2004. Selected drugs in solid matrices: A review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 23, 753–761. doi:10.1016/j.trac.2004.08.005
- Benedicto, J., Marín-Guirao, L., Guerreo, J., 2009. Contaminación por metales y compuestos órgano-estánicos en el Mar Menor in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. F-IEA Publications. Murcia, 359–398
- Benedicto, J., Campillo, J.A., Fernández, B., Martínez-Gómez, C., León, V.M., 2012a. Technical Report: Estrategia Marina. Demarcación Marina Levantino-Balear. Parte IV. Descriptores del Buen Estado Ambiental. Descriptor 8: Contaminantes y sus Efectos. Evaluación Inicial y Buen Estado Ambiental
- Benedicto, J., Campillo, J.A., Fernández, B., Martínez-Gómez, C., León, V.M., 2012b. Technical Report: Estrategia Marina. Demarcación Marina Estrecho y Alborán. Parte IV. Descriptores del Buen Estado Ambiental. Descriptor 8: Contaminantes y sus Efectos. Evaluación Inicial y Buen Estado Ambiental
- BOE, 2010. Real Decreto-Ley 4/2010, de 26 de Marzo. *Boletín Of. Del Estado* Núm. 75, S, 28989
- BOE, 2011. Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas
- Boix, C., Ibáñez, M., Zamora, T., Sancho, J. V., Niessen, W.M.A, Hernández, F., 2014. Identification of new omeprazole metabolites in wastewaters and surface waters. *Sci. Total Environ.* 468-469, 706–714. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.095
- BORM, 2001. Orden de 20 de diciembre de 2001, por la que se designa las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia

- Boxall, A.B.A, Rudd, M. A, Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., 2012. Review 120, 1221– Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environ. Health Perspect.* 120, 1221–1229 . <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1104477>
- Bradford, D.F., Heithmar, E.M., Tallent-Halsell, N.G., Momplaisir, G.M., Rosal, C.G., Varner, K.E., Nash, M.S., Riddick, L.A., 2010. Temporal patterns and sources of atmospherically deposited pesticides in alpine lakes of the sierra nevada, California, U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4609–4614. doi:10.1021/es100758a
- Bradford, D.F., Knapp, R.A., Sparling, D.W., Nash, M.S., Stanley, K.A., Tallent-Halsell, N.G., McConnell, L.L., Simonich, S.M., 2011. Pesticide distributions and population declines of California, USA, alpine frogs, *Rana muscosa* and *Rana sierrae*. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 682–691. doi:10.1002/etc.425
- Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518–1532. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.018
- Brieger, K.K., 2011. PCB-Contaminated Food in the Canadian Arctic. Tesis de Licenciatura. Pomona College, Claremont, California
- Brooks, B.W., Chambliss, C.K., Stanley, J.K., Ramírez, A., Banks, K.E., Johnson R.D., et al., 2005. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. *Environ. Toxicol. Chem.* 24 2, 464–469
- Cabezas Calvo-Rubio, F., 2009. Balance hídrico del Mar Menor (Murcia), in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. FIEA Publications. Murcia, 167–206.
- Camero, F, Velasco, J., 2008. Manual para la restauración de riberas en la Cuenca del río Segura. ISBN-13: 978-84-612-2891-1
- Camino-Sánchez, F.J., Zafra-Gómez, A., Pérez-Trujillo, J.P., Conde-González, J.E., Marques, J.C., Vílchez, J.L., 2011. Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments

Bibliografía

- by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction. *Chemosphere* 84, 869–881. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.019
- CAMP. Programa de Gestión de Áreas Costeras (CAMP). Proyecto CAMP Mar Menor y su área de influencia
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Miranda-Cruz, E., Domínguez-Álvarez, J., Hernández-Méndez, J., 2006. Comparison of a non-aqueous capillary electrophoresis method with high performance liquid chromatography for the determination of herbicides and metabolites in water samples. *J. Chromatogr. A* 1122, 194–201. doi:10.1016/j.chroma.2006.04.017
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38, 2918–2926. doi:10.1016/j.watres.2004.03.029
- CARM, 2010. Las cifras del turismo. Región de Murcia 2010. [https://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=7415&IDTIPO=246&RASTRO=c619\\$m11530](https://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=7415&IDTIPO=246&RASTRO=c619$m11530)
- Carrada, G., 1990. Le lagune costiere. *Le Scienze* 24, 32–39
- Carrillo, 2015. Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de Murcia, 2014-2020 2014–2020
- CHS, 2005. www.chsegura.es/export/descargas/planificacionydma/dma/implementacion/informe_articulos567/docsdescarga/Articulos_5_6_7_Completo.pdf
- CHS 2015-2021. Plan Hidrológico de la Demarcación (ciclo 2015–2021) y Plan de Gestión del Riesgo de Inundación Demarcación Hidrográfica del Segura. Documento inicial estratégico evaluación ambiental estratégica(https://www.chsegura.es/export/descargas/planificacionydma/planificacion15-21/docsdescarga/DIE_PHC_2015-21.pdf)
- CHS Rambla del Albuñón. <https://www.chsegura.es/chs/cuenca/redesdecontrol/calidadenaguassuperficiales/puntos.html>

- Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ. Int.* 37, 226–247. doi:10.1016/j.envint.2010.06.004
- Conesa-García, C., 1990. El Campo de Cartagena: clima e hidrología de un medio semiárido. Murcia: Universidad, Secretariado de Publicaciones, Cartagena: de regantes del Campo de Cartagena, 1990, 450 p. ISBN 84-7684-228-7
- Conesa, H.M., Jiménez-Cárceles, F.J., 2007. The Mar Menor lagoon (SE Spain): A singular natural ecosystem threatened by human activities. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 839–849. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.05.007
- Conesa, H.M., Schulin, R., Nowack, B., 2008. Mining landscape: A cultural tourist opportunity or an environmental problem?. The study case of the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Ecol. Econ.* 64, 690–700. doi:10.1016/j.ecolecon.2007.06.023
- Conrad, A.U., Fleming, R.J., Crane, M., 1999. Laboratory and field response of *Chironomus riparius* to a pyrethroid insecticide. *Water Res.* 33, 1603-1610
- Coscollà, C., Hart, E., Pastor, A., Yusà, V., 2013. LC-MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmos. Environ.* 77, 394–403. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.022
- Coscollà, C., Yahyaoui, A, Colin, P., Robin, C., Martinon, L., Val, S., Squiban, A, Mellouki, A, Yusà, V., 2009. Atmospheric levels of currently used pesticides in the atmosphere of a rural site in France c, 21–22
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernández-León, S., Palma, A.T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M.L., Duarte, C.M., 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111, 10239– 10244. doi:10.1073/pnas.1314705111
- CRCC, 2013. Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena. <http://www.crcc.es/>. Acceso enero 2013.

Bibliografía

- Daly, G.L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Wania, F., 2007. Pesticides in western Canadian Mountain air and soil. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6020–6025. doi:10.1021/es070848o
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., Prévost, M., Weyhenmeyer, G.A., 2010. Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system. *Chemosphere* 80, 301–309. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.060
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938. doi:10.1289/ehp.99107s6907
- De Pascalis, F., Pérez-Ruzafa, A., Gilabert, J., Marcos, C., Umgieser, G., 2012. Climate change response of the Mar Menor coastal lagoon (Spain) using a hydrodynamic finite element model. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 114, 118–129. doi:10.1016/j.ecss.2011.12.002
- Dean, J.R., Scott, W.C., 2004. Recent developments in assessing the bioavailability of persistent organic pollutants in the environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 23, 609–618. doi:10.1016/j.trac.2004.06.008
- Delle Site, A., 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 187–439. doi:10.1063/1.1347984
- Díaz del Río, V., 1990. Estudio ecológico del Mar Menor. *Geología (proyecto nº 1005 Medio Marino)*. IEO
- Díaz del Río, V., 1993. Estudio Geoambiental del Mar Menor. *Mopnografías del Instituto Español de Oceanografía, Nº 4*. Madrid. 223 pp
- Directiva 91/676/CEE Relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias
- Directiva 91/721/EEC Sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas

- Directiva 2000/60/CE Del parlamento europeo y del consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas
- Directive 2013/39/EU of the european parliament and of the council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy
- Du, B., Price, A.E., Scott, W.C., Kristofco, L.A., Ramirez, A.J., Chambliss, C.K., Yelderman, J.C., Brooks, B.W., 2014. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. *Sci. Total Environ.* 466-467, 976–984. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.126
- Eckhardt, S., Breivik, K., Manø, S., Stohl, A., 2007. Record high peaks in PCB concentrations in the Arctic atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7, 6229–6254. doi:10.5194/acpd-7-6229-2007
- Edgar, P.J., Hursthouse, A.S., Matthews, J.E., Davies, I.M., and S. Hillier, S., 2006. Sediment influence on congener-specific PCB bioaccumulation by *Mytilus edulis*: a case study from an intertidal hot spot, Clyde Estuary, UK. *J. Environ. Monitor.* 8, 887-896
- Estadística agraria de la Región de Murcia 2008-2009. [https://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=2589&IDTIPO=100&RASTRO=c80\\$m22721,22746,1174](https://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=2589&IDTIPO=100&RASTRO=c80$m22721,22746,1174)
- Farmaindustria, 2010. Memoria anual 2010
- Farré, M. La, Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27, 991–1007. doi:10.1016/j.trac.2008.09.010
- Farrington, J.W., Davis, A.C., Tripp, B.W., Phelps, D.K., and Galloway, W.B., 1987. “Mussel Watch’ – Measurement of chemical pollutants in bivalves as one indicator of coastal environmental quality.” In T.P. Boyle (editor). (1987), “New Approaches to

Bibliografía

- Monitoring Aquatic Ecosystems.” ASTM. STP 940. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Page 125-139. ISBN: 0-8031-0939-3
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H., Vasquez, M.I., 2011a. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci. Total Environ.* 409, 3555–3563. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.03.036
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I., Kümmerer, K., 2011b. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85, 693–709. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.082
- Feldstein, T., Kashman, Y., Abelson, A., Fishelson, L., Mokady, O., Bresler, V., Erel, Y., 2003. Marine molluscs in environmental monitoring. *Helgol. Mar. Res.* 57, 212–219. doi:10.1007/s10152-003-0156-0
- Fenoll, J., Sáez, J., 2009. in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. F-IEA Publications. Murcia, 245-284
- Fernández, B., Campillo, J.A., Martínez-Gómez, C., Benedicto, J., 2010. Antioxidant responses in gills of mussel (*Mytilus galloprovincialis*) as biomarkers of environmental stress along the Spanish Mediterranean coast. *Aquat. Toxicol.* 99, 186–197. doi:10.1016/j.aquatox.2010.04.013
- Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., Martínez-Bueno, M.J., Hernando, M.D., Gómez, M.J., Gómez-Ramos, M.M., Herrera, S., Mezcuca, M., Robles, J., Molina, D.A., García J.F., 2010. Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios
- FIEA, 2009. *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. F-IEA Publications. Murcia, 167–206
- Field, J., Johnson, C., Rose, J., 2006. What is “emerging”? *Environ. Sci. Technol.* 7105
- Franco, A., Pérez-Ruzafa, A., Drouineau, H., Franzoi, P., Koutrakis, E.T., Lepage, M., Verdiell-Cubedo, D., Bouchoucha, M., López-Capel, A., Riccato, F., Sapounidis, A.,

- Marcos, C., Oliva-Paterna, F.J., Torralva-Forero, M., Torricelli, P., 2012. Assessment of fish assemblages in coastal lagoon habitats: Effect of sampling method. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 112, 115–125. doi:10.1016/j.ecss.2011.08.015
- Franzellitti, S., Buratti, S., Valbonesi, P., Fabbri, E., 2013. The mode of action (MOA) approach reveals interactive effects of environmental pharmaceuticals on *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat. Toxicol.* 140-141, 249–256. doi:10.1016/j.aquatox.2013.06.005
- Furst, S.M., Uetrecht, J.P., 1995. The effect of carbamazepine and its reactive metabolite, on immune cell function in vitro. *Int. J. Immunopharmac.* 17, 445-452
- Garbarino, J.R., Snyder-Conn, E., Leiker, T.J., Hoffman, G.L., 2002. Contaminants in arctic snow collected over northwest Alaskan sea ice. *Water. Air. Soil Pollut.* 139, 183–214. doi:10.1023/A:1015808008298
- García, C., 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España). Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena
- García-Pintado, J., Martínez-Mena, M., Barberá, G.G., Albaladejo, J., Castillo, V.M., 2007. Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain. *Sci. Total Environ.* 373, 220–239. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.10.046
- García-Pintado, J., Barberá, G.G., Martínez-Mena, M., Albaladejo, J., Erena, M., Castillo, V.M., 2009. Caracterización y evaluación de fuentes antrópicas de nutrientes transportados por la rambla del Albuñón hacia el Mar Menor, in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. FIEA Publications. Murcia, 497–516
- Gardinali, P.R., Plasencia, M.D., Maxey, C., 2004. Occurrence and transport of Irgarol 1051 and its major metabolite in coastal waters from South Florida. *Mar. Pollut. Bull.* 49, 1072–1083. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.08.003
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2014. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N. Biotechnol.* 00, 1–10. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001

Bibliografía

- Geyer, H.J., Rimkus, G.G., Scheunert, I., Kaune, A., Schram, K.W., Kettrup, A., Zeeman, M., Muir, D.C.G., Hansen, L.G., Mackay, D., Bioaccumulation and Occurrence of Endocrine- Disrupting Chemicals (EDCs), Persistent Organic Pollutants (POPs), and Other Organic Compounds in Fish and Other Organisms Including Humans. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2 Part J Bioaccumulation (ed. by B. Beek) © Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Gilabert, J., 2009. Modelado hidrodinámico y de ecosistemas en el Mar Menor: una herramienta para su conservación y restauración, in: El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico. FIEA Publications. Murcia, 497–516
- Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 372, 361–371. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.039
- Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993–1002. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.051
- Grindlay, A. L., Zamorano, M., Rodríguez, M.I., Molero, E., Urrea, M. A., 2011. Implementation of the European Water Framework Directive: Integration of hydrological and regional planning at the Segura River Basin, southeast Spain. *Land use policy* 28, 242–256. doi:10.1016/j.landusepol.2010.06.005
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D., 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ. Int.* 36, 15–26. doi:10.1016/j.envint.2009.09.002
- Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2012. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem. *J. Chromatogr. A* 1248, 104–121. doi:10.1016/j.chroma.2012.05.084
- Guéguen, M., Amiard, J.C., Arnich, N., Badot, P.M., Claisse, D., Guérin, T., Vernoux, J.P., 2011. Shellfish and residual chemical contaminants: Hazards, monitoring, and health

risk assessment along French coasts, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. doi:10.1007/978-1-4419-9860-6_3

Gulkowska, A., He, Y., So, M.K., Yeung, L.W.Y., Leung, H.W., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., Martin, M., Richardson, B.J., 2007. The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1287–1293. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.04.008

Gunier, R.B., Ward, M.H., Airola, M., Bell, E.M., Colt, J., Nishioka, M., Buffler, P.A., Reynolds, P., Rull, R.P., Hertz, A., Metayer, C., Nuckols, J.R., 2011. Determinants of agricultural pesticide concentrations in carpet dust. *Environ. Health Perspect.* 119, 970–976. doi:10.1289/ehp.1002532

Gurr, C.J., Reinhard, M., 2006. Harnessing natural attenuation. *Environ. Sci. Technol.* May 1, 2872–2876

Hageman, K.J., Simonich, S.L., Campbell, D.H., Wilson, G.R., Landers, D.H., 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3174–3180. doi:10.1021/es060157c

Haitzer, M., Abbt-Braun, G., Traunspurger, W., Steinberg, C.E.W., 1999. Effects of humic substances on the bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: correlations with spectroscopic and chemical properties of humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 2782–2788

Halling-Sorensen, B., Halling-Sorensen, B., Nielsen, S.N., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C., Holten Lutzhoft, H.C., S.E., J., S.E., J., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substance in the environment - A review. *Chemosphere* 36, 357–393. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8

Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2006. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environ. Pollut.* 144, 361–364. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.044

Bibliografía

- Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 537–545. doi:10.1021/es00002a033
- Heberer, T., Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5–17. doi:10.1016/S0378-4274(02)00041-3
- Hedgespeth, M.L., Sapozhnikova, Y., Pennington, P., Clum, A., Fairey, A., Wirth, E., 2012. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Sci. Total Environ.* 437, 1–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.076
- Hennion, M.C., 1999. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 856, 3–54. doi:10.1016/S0021-9673(99)00832-8
- Hermanson, M.H., Isaksson, E., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Compher, K.M., Li, Y.F., Igarashi, M., Kamiyama, K., 2005. Current-use and legacy pesticide history in the Austfonna ice cap, Svalbard, Norway. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8163–8169. doi:10.1021/es051100d
- Hofelt, C.S., Shea, D., 1997. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor. *Environ. Sci. Technol.* 31, 154–159. doi:10.1021/es9602509
- Hoferkamp, L., Hermanson, M.H., Muir, D.C.G., 2010. Current use pesticides in Arctic media; 2000-2007. *Sci. Total Environ.* 408, 2985–2994. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.11.038
- Hofman-Caris, C.H.M., de Jongh, C.M., Wols, B. A, Cornelissen, E.R., ter Laak, T.L., 2013. Dealing with pharmaceuticals in drinking water production. BTO 2012.025
- Holvoet, 2006, 2006. Monitoring and modelling the dynamic fate and behaviour of pesticides. Tesis Doctoral, Ghent University

- Huerta, B., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2012. Pharmaceuticals in biota in the aquatic environment: Analytical methods and environmental implications. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2611–2624. doi:10.1007/s00216-012-6144-y
- Huerta, B., Jakimska, A., Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2013a. Analysis of multi-class pharmaceuticals in fish tissues by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1288, 63–72. doi:10.1016/j.chroma.2013.03.001
- Huerta, B., Rodríguez-Mozaz, S., Barcelo, D., 2013b. Analysis of Pharmaceutical Compounds in Biota 62, 169–193. doi:10.1016/B978-0-444-62657-8.00006-9
- Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2013. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol.* 47, 661 - 677
- INTERSA. Explotación de estaciones depuradoras de aguas residuales.(
[http://www.intersa.es/pdfs/obras_y_servicios/gestion_aguas/EXPLORACION_EDAR ES.pdf](http://www.intersa.es/pdfs/obras_y_servicios/gestion_aguas/EXPLORACION_EDAR_ES.pdf))
- Jakimska, A., Huerta, B., Bargaska, Z., Kot-Wasik,., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2013. Development of a liquid chromatography–tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers. *J. Chromatogr. A* 1306, 44–58
- Jelić, A., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *Talanta* 80, 363–371. doi:10.1016/j.talanta.2009.06.077
- Jensen, J., 2012. Risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge . Environmental Project No. 1406 2012. Danish Environmental Protection Agency
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39, 3139–3152. doi:10.1016/j.watres.2005.05.031

Bibliografía

- Jurado, 2006. Modelling the ocean-atmosphere exchanges of persistent organic pollutants (POPs). Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya
- Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241–248. doi:10.1016/0043-1354(79)90201-X
- Katagi, T., 2010. Review of Environmental Contamination and Toxicology Volume 204, Toxicology. doi:10.1007/978-1-4419-6880-7
- Kawaguchi, M., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H., 2006. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 40, 500–508. doi:10.1016/j.jpba.2005.08.029
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., and Flick, R.W., 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *PNAS.* 104, 8897–8901
- Kjerfve, B., 1994. Coastal lagoons. Elsevier Oceanogr. Ser.
- Kohler, M., Tresp, J., Zennegg, M., Seiler, C., Minder-Kohler, S., Beck, M., Lienemann, P., Wegmann, L., Schmid, P., 2005. Joint sealants: An overlooked diffuse source of polychlorinated biphenyls in buildings. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1967–1973. doi:10.1021/es048632z
- Kreuger, J., 1999 Pesticides in the Environment –Atmospheric Deposition and Transport to Surface Waters. Tesis Doctoral. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala
- Kukkonen, J., Oikari, A., 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Res.* 25, 455-463
- Kumar, A., Malik, A.K., Tewary, D.K., Singh, B., 2008. Gradient HPLC of antibiotics in urine, ground water, chicken muscle, hospital wastewater, and pharmaceutical samples using C-18 and RP-amide columns. *J. Sep. Sci.* 31, 294–300. doi:10.1002/jssc.200700373
- Kwok, C.K., Liang, Y., Leung, S.Y., Wang, H., Dong, Y.H., Young, L., Giesy, J.P., Wong, M.H., 2013. Biota-sediment accumulation factor (BSAF), bioaccumulation factor (BAF), and contaminant levels in prey fish to indicate the extent of PAHs and OCPs

- contamination in eggs of waterbirds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8425–8434. doi:10.1007/s11356-013-1809-4
- Lajeunesse, A., Gagnon, C., Gagné, F., Louis, S., Čejka, P., Sauvé, S., 2011. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment - Evidence of biological effects. *Chemosphere* 83, 564–571. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.026
- Landrum, P. F., Harkey, G.A., Kukkonen, J., 1996. Evaluation of organic contaminant exposure in aquatic organisms: the significance of bioconcentration and bioaccumulation. *Ecotoxicology- A hierarchical treatment*. M. C. Newman and C. H. Jagoe. Boca Raton, Lewis Publishers: 85-127
- Lara-Martín, P.A., Petrovic, M., Gómez-Parra, A., Barceló, D., González-Mazo, E., 2006. Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediment cores and grabs from the Cadiz Bay area. *Environ. Pollut.* 144, 483–491. doi:10.1016/j.envpol.2006.01.033
- Larsson, D.G.J., de Pedro, C., Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.* 148, 751–755. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.008
- Laternus, F., von Arnold, K., Grøn, C., 2007. Organic Contaminants from Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils. False Alarm Regarding Possible Problems for Food Safety? (8 pp). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 14 Suppl 1, 53–60. doi:10.1065/espr2006.12.365
- Lillo Carpio, M. (1979). *Geomorfología litoral del Mar Menor y del Bajo Segura*. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia, Departamento de Geografía
- León, V.M., García, I., Martínez-Gómez, C., Campillo, J.A., Benedicto, J., 2014. Heterogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and red mullet along the Spanish Mediterranean coast. *Mar. Pollut. Bull.* 87, 352–363. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.07.049
- Leon, V.M., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E., 2004. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2359–67. doi:10.1021/es034813+

Bibliografía

- León, V.M., Llorca-Pórcel, J., Álvarez, B., Cobollo, M.A., Muñoz, S., Valor, I., 2006. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry - Part II: Method validation. *Anal. Chim. Acta* 558, 261–266. doi:10.1016/j.aca.2005.10.080
- León, V.M., Martínez-Gómez, C., García, I., Campillo, J.A., Benedicto, J., 2013. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Mytilus galloprovincialis* from the Iberian Mediterranean coast. *Environ. Monit. Assess.* 185, 1055–1070. doi:10.1007/s10661-012-2614-0
- Leppänen, M., 1995. The role of feeding behaviour in bioaccumulation of organic chemicals in benthic organisms. *Ann. Zool. Fennici* 32: 247-255
- Liess, M., Brown C., Dohme, P., Duquesne, S., Hart, A., Heimbach., Kreuger, J., Lagadic, L., Maund, S., Reinert, W., Streloke, M., Tarazona, J.V., 2003. Effects of Pesticides in the Field. EU & SETAC Europe Workshop. ISBN 1-880611-81-3
- Lloret, F.J., 2012. el papel de las comunidades bentónicas del Mar Menor (SE de España) en el procesado de nutrientes y la resistencia del ecosistema al proceso de eutrofización. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia
- Lobo, J., Costa, P.M., Caeiro, S., Martins, M., Ferreira, A.M., Caetano, M., Cesário, R., Vale, C., Costa, M.H., 2010. Evaluation of the potential of the common cockle (*Cerastoderma edule* L.) for the ecological risk assessment of estuarine sediments: Bioaccumulation and biomarkers. *Ecotoxicology* 19, 1496–1512. doi:10.1007/s10646-010-0535-7
- López Bermúdez, F., L. Ramírez & P. Martín Agar, 1981. Análisis integral del medio natural en la planificación territorial: el ejemplo del Mar Menor. *Murcia (VII)* 18:11–20
- Lundquist, 2011. Bioavailability of Pesticides to Benthic Invertebrates. Tesis Doctoral, Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala
- MAGRAMA, 2012. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
- MAGRAMA, 2011. Anuario de estadística. Consumo de productos fitosanitarios
- MAGRAMA, 2008. Sustancias activas de productos fitosanitarios aceptadas, excluidas y en revision comunitaria. A 09 de septiembre de 2009

- Manuel, J., Peragón, G., 2011. Medidas sobre racionalización en el gasto destinado a financiar las prestaciones farmacéuticas. *Presupuesto y Gasto Público* 65, 27-50
- María-Cervantes, Aproximación a los riesgos derivados de la presencia de residuos mineros en saladares del entorno del Mar Menor: dinámica de metales pesados y arsénico y su acumulación en plantas y moluscos. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena
- María-Cervantes, A, Jiménez-Cárceles, F.J., Álvarez-Rogel, J., 2009. As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn contents in sediments and mollusks (*Hexaplex trunculus* and *Tapes decussatus*) from coastal zones of a mediterranean lagoon (mar menor, SE Spain) affected by mining wastes. *Water. Air. Soil Pollut.* 200, 289–304. doi:10.1007/s11270-008-9913-7
- Marín Guirao, L., 2007. Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia
- Marín-Guirao L, Lloret J, Marín A. 2008. Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentration in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Sci Total Environ* 393, 118–130
- MARM, 2010. Nota de prensa. Director La CHS aumenta las defensas contra las inundaciones, evita los vertidos al Mar Menor y mejora los recursos de riego en Los Alcázares
- Martínez, C., Ramírez, N., Gómez, V., Pocerull, E., Borrull, F., 2013. Simultaneous determination of 76 micropollutants in watersamples by head space solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 116, 937–945
- Martínez-Alvarez, V., Gallego-Elvira, B., Maestre-Valero, J.F., Tanguy, M., 2011. Simultaneous solution for water, heat and salt balances in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 91, 250–261. doi:10.1016/j.ecss.2010.10.030
- Martínez-Carrasco, F., Martínez, J.M., 2011. El clúster agroalimentario de la Región de Murcia. *Cuadernos de Estudios Agroalimentarios* 2: 175-198

Bibliografía

- Martínez-Mena, M., García, A.J., Barberá, G.G., Albaladejo, J., Castillo, V.M., 2005. Effects of flush floods on nutrient loads to a semiarid coastal lagoon: Mar Menor (Murcia, Spain). *Geophys. Res. Abstr* 7, 02832
- Martínez-Menchón, M., 2007. Las ramblas del campo de Cartagena. Problemática ambiental de la laguna del Mar Menor. *Revista Murciana de Antropología*, Nº 14, 63-76
- Martínez-Pagán, P., 2006. Aplicación de diferentes técnicas no destructivas de prospección geofísica a actividades antrópicas en la Región de Murcia. Tesis Doctoral, Universidad politécnica de Cartagena
- Martínez-Paz, J.M., Martínez, J., Esteve, M.A., 2007. Evaluación económica del tratamiento de drenajes agrícolas en el Mar Menor (SE España). *Revista Española de Estudios Agrosociales y Pesqueros*, 215-216:211-232
- Masia, A., Blasco, C., Pico, Y., 2014. Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry. *TRAC-Trend. Anal. Chem.* 2,11–24
- Mason, P., 2003. Point source contamination of surface waters by pesticides: implications for management. Tesis Doctoral, Coventry University
- Mehinto, A.C., Hill, E.M., Tyler, C.R., 2010. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 44, 2176–2182. doi:10.1021/es903702m
- Mendoza, 2011. Análisis de la ordenación del territorio de los cordones litorales del Mar Menor y de Nador. Análisis de técnicas constructivas sostenibles. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos Universidad de Granada
- Meredith-Williams, M., Carter, L.J., Fussell, R., David Raffaelli, D., Ashauer, R., Boxall, A.B.A., 2012. Uptake and depuration of pharmaceuticals in aquatic invertebrates *Environ. Pollut.* 165, 250-258

- Miao, X.-S., Metcalfe, C.D., 2003. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 3731–3738. doi:10.1021/ac030082k
- Monterio, S.C., 2010. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. doi:10.1007/978-1-4419-1157-5
- Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: A critical appraisal. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 769–789. doi:10.1007/s00216-006-0765-y
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ. Pollut.* 132, 1–11. doi:10.1016/j.envpol.2004.04.003
- Nallani, G.C., Paulos, P.M., Constantine, L.A., Venables, B.J., Huggett, D.B., 2011. Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Chemosphere* 84, 1371–1377. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.008
- Navarro, J.A., Llorente, N., Pascual, A., 2009. Vertido cero al Mar Menor: análisis de soluciones ambientales y técnicas y su complementariedad. Máster de gestión fluvial sostenible y gestión integrada del agua
- Neff, J.M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates, and biological effects. Applied Science, London, Great Britain, p.262
- Neff, J.M., 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms. Effects of Contaminants from Oil Well–Produced Water.” Elsevier Science, Oxford OX5 1GB, UK. ISBN: 0-080-43716-8.
- Neumann, M., Schutz, R., Schafer, K., Muller, W., Mannheller, W., Liess, M., 2002. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Res.* 36, 835-842
- O’Hara, 2009. Silicone rubber passive samplers for water quality monitoring of persistent organic pollutants in the marine environment. *Methods*

Bibliografía

- Ochiai, N., Sasamoto, K., Kanda, H., Nakamura, S., 2006. Fast screening of pesticide multiresidues in aqueous samples by dual stir bar sorptive extraction-thermal desorption-low thermal mass gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1130, 83–90. doi:10.1016/j.chroma.2006.06.032
- Odwyer, T., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* 11, N2–N3. doi:10.1016/S0926-3373(97)80026-4
- Orfanidis, S., Papathanasiou, V., Sabetta, L., Pinna, M., Gigi, V., Gounaris, S., Tsiagga, E., Nakou, K., Theodosiou, T.H., 2007. Benthic macrophyte communities as bioindicators of transitional and coastal waters: Relevant approaches and tools. *Transitional Waters Bull.* 1, 45–49. doi:10.1285/i1825229Xv1n3p45
- Owen, S.F., Huggett, D.B., Hutchinson, T.H., Hetheridge, M.J., Kinter, L.B., Ericson, J.F., Sumpter, J.P., 2009. Uptake of propranolol, a cardiovascular pharmaceutical, from water into fish plasma and its effects on growth and organ biometry. *Aquat. Toxicol.* 93, 217–224. doi:10.1016/j.aquatox.2009.05.009
- Pérez-Carrera, E., León León, V., Gómez Parra, A., González-Mazo, E., 2007. . Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1170, 82–90
- Pérez-Carrera, 2009. Distribución y reactividad de contaminantes orgánicos regulados y emergentes en sistemas hídricos superficiales y subterráneos. Universidad de Cádiz
- Pérez-Puyol, A., Arrieta, S., Rodríguez, J.A., Ruiz, A., Maceira, A., Lloret, A., Bellas, J., Serrano, A., Velasco, F., Alemany, F., Soto, M., Preciado, I., Mercado, J., González-Pola, C., León, V.M., Viñas, L., Besada, V., Benedicto, J., Lens, S., Mas, J., Freire, A., 2012. Estrategias marinas: evaluación inicial, buen estado ambiental y objetivos ambientales. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. NIPO: 280-12-175-8; Madrid, 2012. <http://www.magrama.gob.es/es/costas/temas/estrategias-marinas>

- Pérez-Ruzafa, A., 1989. Estudio ecológico y bionómico de los poblamientos bentónicos del Mar Menor (Murcia, SE de España). Tesis de Doctorado. Universidad de Murcia, 751 pp
- Perez-Ruzafa, A., Marcos-Diego, C., Ros, J.D., 1991. Environmental and biological changes related to recent human activities in the Mar Menor (SE of Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 23, 747–751. doi:10.1016/0025-326X(91)90774-M
- Pérez-Ruzafa, A., Navarro, S., Barba, A., Marcos, C., Cámara, M. A., Salas, F., Gutiérrez, J.M., 2000. Presence of pesticides throughout trophic compartments of the food web in the Mar Menor lagoon (SE Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 40, 140–151. doi:10.1016/S0025-326X(99)00193-9
- Pérez-Ruzafa, A., Gilabert, J., Gutiérrez, J.M., Fernández, A.I., Marcos, C., Sabah, S., 2002. Evidence of a planktonic food web response to changes in nutrient input dynamics in the Mar Menor coastal lagoon, Spain. *Hydrobiologia* 475/476, 359–369
- Pérez-Ruzafa, A., Fernández, A.I., Marcos, C., Gilabert, J., Quispe, J.I., García-Charton, J.A., 2005. Spatial and temporal variations of hydrological conditions, nutrients and chlorophyll a in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Hydrobiologia* 550, 11–27. doi:10.1007/s10750-005-4356-2
- Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Bernal, C.M., Quintino, V., Freitas, R., Rodrigues, A.M., García-Sánchez, M., Pérez-Ruzafa, I.M., 2012. *Cymodocea nodosa* vs. *Caulerpa prolifera*: Causes and consequences of a long term history of interaction in macrophyte meadows in the Mar Menor coastal lagoon (Spain, southwestern Mediterranean). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 110, 101–115. doi:10.1016/j.ecss.2012.04.004
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Sánchez, A., 2003. The role of low-quality irrigation water in the desertification of semi-arid zones in Murcia, SE Spain. *Geoderma* 113:109-125
- Perni, A., 2011. Economic valuation of coastal lagoon environmental restoration: Mar Menor (SE Spain). *Ciencias Mar.* 37, 175–190. doi:10.7773/cm.v37i2.1889
- Peven, C.S., Uhler, A.D., and F. J. Querzoli, F.J., 1996. Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in

Bibliografía

- Dorchester and Duxbury bays, Massachusetts. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(2): 144-149
- PHCS 2009-2015. Plan hidrológico de la cuenca del segura 2009/2015. Memoria (<https://www.chsegura.es/chs/planificacionydma/planificacion/>)
- Picó, Y., Barceló, D., 2012. Emerging contaminants in biota. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2525–2526. doi:10.1007/s00216-012-6311-1
- PINACOV, I., 2009. INFORME-PINACOV 1/2009 Analíticas olores y otros COV entorno ASSA -1
- Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., Calamari, D., 2006. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2442–2447. doi:10.1021/es051715a
- Ramirez, A.J., Mottaleb, M.A., Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2007. Analysis of Pharmaceuticals in Fish Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 79, 3155-3163
- Ramírez, A.J., Brain, R.A., Usenko, S., Mottaleb, M.A., O'donnell, J.G., Stahl, L.L., Wathen, J.B., Snyder, B.D., Pitt, J.L., Pérez-Hurtado, P., Dobbins, L.L., Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2009. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States. *Environ. Toxicol. Chem.* 28(12), 2587–2597
- Rasmussen, J.J., 2012. Pesticide effects on the structure and function of stream ecosystems. Tesis Doctoral, Aarhus University
- Reichenberger, S., 2005. Field-scale risk assessment for diffuse-source pesticide inputs into German surface waters. Tesis Doctoral Justus-Liebig-Universität Giessen
- Rice, C.P., Chernyak, S.M., 1997. Marine Arctic fog: An accumulator of currently used pesticide. *Chemosphere* 35, 867–878. doi:10.1016/S0045-6535(97)00132-X
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2014. *Bin. Anal. Chem.* 86, 2813–48. doi:10.1021/ac500508t

- Robles-Arenas, V.M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J.I., Candela, L., 2006. Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environ. Geol.* 51, 47–64. doi:10.1007/s00254-006-0303-4
- Rodríguez-Estrella, T., 2009. Hidrogeología y recursos hídricos subterráneos en el Campo de Cartagena-Mar Menor in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. FIEA Publications. Murcia, 167–206
- Ros, M., Miracle, R., 1984. Variación estacional del fitoplancton del Mar Menor y su relación con la de un punto de referencia en el Mar Mediterráneo. *Limnética* 1, 32–42.
- Rothermich, M.M., Hayes, L. A., Lovley, D.R., 2002. Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4811–4817. doi:10.1021/es0200241
- Sabourin, L., Beck, A., Duenk, P.W., Kleywegt, S., Lapen, D.R., Li, H., Metcalfe, C.D., Payne, M., Topp, E., 2009. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of dewatered municipal biosolids to an agricultural field. *Sci. Total Environ.* 407, 4596–4604. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.04.027
- Sahuquillo, A, Rigol, A, Rauret, G., 2002. Comparison of leaching tests for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *J. Environ. Monit.* 4, 1003–1009. doi:10.1039/b206284b
- Sánchez, J.I., Núñez, E., Navalón, P., Valor, I., 2008. *Compuestos orgánicos persistentes en la Región de Murcia (I)*: I.S.B.N.: 978-84-691-6378-8
- Sánchez, 2013. *NTP 151: Toma de muestras con captadores pasivos*. Instituto Nacional e Higiene en el Trabajo
- Sánchez-Bayo, F., Van den Brink, P., Mann, R.M., 2011. *Ecological Impacts of Toxic Chemicals* 165–238
- Sanz, J., 2008. *Utilización de plaguicidas en las asociaciones de tratamientos integrados en agricultura de la Región de Murcia*. Consejería de Sanidad Región de Murcia. Dirección General de Salud Pública Servicio de Sanidad Ambiental I.S.B.N.: 978-84-96994-14-0

Bibliografía

- Schorer, M., 1997. Pollutant and organic matter content in sediment particle size fractions. Methods. Freshwater Contamination (Proceedings of Rabat Symposium S4, April-May 1997). IAHS Publ.no. 243
- Schulz, R., 2001. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. J. Environ. Qual. 33, 419–448. doi:10.2134/jeq2004.0419
- Schwarzenbach, R.P., 2007. Environmental Organic Chemistry. doi:10.1016/S0169-7722(96)00030-7
- Sharpe, S., Mackay, D., 2000. Critical Review A Framework for Evaluating Bioaccumulation in Food Webs 2373–2379
- Sijm, D.T.H.M., Seinen, W., Oppenhuizen, A., 1992. Life-cycle biomagnification study in fish. Environ. Sci. Technol. 86, 240. doi:10.1016/0269-7491(94)90200-3
- Simonneau, J., 1973. Mar Menor: évolution sédimentologique et géochimique récente du remplissage. Tesis Doctoral, Universidad de Toulouse. 172 pp
- Sohaili, J., Zaidi, N.S., Loon, S.C., 2012. Nutrients Content of Sewage Sludge and Its Utilization towards Horticulture Plant Emerg. Trends Eng. Appl. Sci. (JETEAS) 3, 81–85
- SOLAS, 2004. The Surface Ocean – Lower Atmosphere Study Science Plan and Implementation Strategy. ISSN 0284-8105
- Soto, M., 2013. Estudio de la evolución de los regadíos mediante técnicas de benchmarking. Aplicación en la Región de Murcia. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena
- Stockholm Convention: A Resource Guide.” World Bank. <http://siteresources.worldbank.org/INTPOPS/2145741115813449181/20486510/PersistentOrganicPollutantsAResourceGuide2001>
- Stremström, 2013. Mixture Toxicity of Pesticides and Biological Effects in Agricultural Streams. Tesis de Licenciatura, Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala

- Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M., Spiteller, M., 2008. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Sci. Total Environ.* 405, 310–316. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.05.036
- Teng, Y., Shen, Y., Luo, Y., Sun, X., Sun, M., Fu, D., Li, Z., Christie, P., 2011. Influence of *Rhizobium meliloti* on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by alfalfa in an aged contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 186, 1271–1276. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.126
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863. doi:10.1021/es015757k
- Terzić, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrović, M., Barcelo, D., Müller, J., Knepper, T., Martí, I., Ventura, F., Jovančić, P., Jabučar, D., 2008. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Sci. Total Environ.* 399, 66–77. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.03.003
- Tierney, K.B., Kennedy, C.J., Gobas, F., Sekela, M., 2014. 1. Organic Contaminants and Fish, First Edit. ed, *Fish Physiology: Organic Chemical Toxicology of Fishes*. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-398254-4.00001-7
- Togunde, O.P., Oakes, K.D., Servos, M.R., Pawliszyn, J., 2012. Determination of pharmaceutical residues in fish bile by solid-phase microextraction couple with liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). *Environ. Sci. Technol.* 46, 5302–5309. doi:10.1021/es203758n
- Toribio, 2003. Desarrollo de metodología analítica basada en el uso de técnicas combinadas para la determinación de aminas heterocíclicas en alimentos. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona
- Troya, A, Cachón, J., 2008. Un nuevo compromiso ambiental en la agenda de la Unión Europea: el medio marino. *Ambienta* 30–37
- Tsakovski, S., Kudłak, B., Simeonov, V., Wolska, L., Garcia, G., Dassenakis, M., Namieśnik, J., 2009. N-way modelling of sediment monitoring data from Mar Menor lagoon, Spain. *Talanta* 80, 935–941. doi:10.1016/j.talanta.2009.08.015

Bibliografía

- Umgiesser, G., Ferrarin, C., Cucco, A., Pérez-Ruzafa, A., De Pascalis, F., Ghezzi, M., Bellafiore, D., Bajo, M., 2011. A comparison study of 6 Mediterranean lagoons with numerical modelling. *Geophys Res Abstr* 13, 2011-7919
- Umgiesser, G., Ferrarin, C., Cucco, A., Pérez-Ruzafa, A., De Pascalis, F., Ghezzi, M., Bellafiore, D., Bajo, M., 2010. Facing global warming in transitional areas: characterization of variability in six mediterranean lagoons by means of numerical modelling. *Rapp Comm int Mer Médit* 39
- Van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, N.P.E., 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13, 57–149. doi:10.1016/S1382-6689(02)00126-6
- Velasco, J., Lloret, J., Millan, A., Marin, A., Barahona, J., Abellan, P., Sanchez-Fernandez, D., 2006. Nutrient and particulate inputs into the Mar Menor lagoon (SE Spain) from an intensive agricultural watershed. *Water. Air. Soil Pollut.* 176, 37–56. doi:10.1007/s11270-006-2859-8
- Vera-Candioti, L., Gil García, M.D., Martínez Galera, M., Goicoechea, H.C., 2008. Chemometric assisted solid-phase microextraction for the determination of anti-inflammatory and antiepileptic drugs in river water by liquid chromatography-diode array detection. *J. Chromatogr. A* 1211, 22–32. doi:10.1016/j.chroma.2008.09.093
- Vera Rebollo, J. F., y López Palomeque, F., 2001: “Espacios y destinos turísticos”, en A. Gil Olcina y J. Gómez Mendoza (coords.): *Geografía de España*. Barcelona, Ariel, pp. 545-571
- Webster, L., Russell, M., Walsham, P., Phillips, L. A, Hussy, I., Packer, G., Dalgarno, E.J., Moffat, C.F., 2011. An assessment of persistent organic pollutants in Scottish coastal and offshore marine environments. *J. Environ. Monit.* 13, 1288–1307. doi:10.1039/c1em10100e
- Widenfalk, A., 2002. Pesticide bioavailability in aquatic sediments – a literature review. IMA Rapport 2002:11. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala
- Widdows, J., and Donkin, P., 1992. Mussels and Environmental contaminants: Bioaccumulation and Physiological Aspects.” In E. Gosling. (1992). *The Mussel*

Mytilus: Ecology, Physiology, Genetics and Culture. Elsevier, Amsterdam, Page 383–424. ISBN: 0444887520

Writer, J.H., Antweiler, R.C., Ferrer, I., Ryan, J.N., Thurman, E.M., 2013. In-stream attenuation of neuro-active pharmaceuticals and their metabolites. *Environ. Sci. Technol.* 47, 9781–9790. doi:10.1021/es402158t

Writer, J.H., Barber, L.B., Ryan, J.N., Bradley, P.M., 2011a. Biodegradation and attenuation of steroidal hormones and alkylphenols by stream biofilms and sediments. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4370–4376. doi:10.1021/es2000134

Writer, J.H., Ryan, J.N., Barber, L.B., 2011b. Role of biofilms in sorptive removal of steroidal hormones and 4-nonylphenol compounds from streams. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7275–7283. doi:10.1021/es2008038

www.atlasdemurcia.com

www.wwf.panda.org/about_our_earth/teacher_resources/webfieldtrips/toxics/

www.pops.int

Xia, K., Bhandari, A., Das, K., Pillar, G., 2005. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids. *J. Environ. Qual.* 34, 91–104

Zhang, Y., Geißen, S.U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 1151–1161. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086

Zhang, P., Ge, L., Gao, H., Yao, T., Fang, X., Zhou, C., Na, G., 2014. Distribution and transfer pattern of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) among the selected environmental media of Ny-Ålesund, the Arctic: As a case study. *Mar. Pollut. Bull.* 89, 267–275. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.09.050

Zhang, R., Zhang, G., Zheng, Q., Tang, J., Chen, Y., Xu, W., Zou, Y., Chen, X., 2012. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 80, 208–215. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.03.002

Zhong, G., Xie, Z., Cai, M., Möller, A., Sturm, R., Tang, J., Zhang, G., He, J., Ebinghaus, R., 2012. Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (CUPs) from

Bibliografía

East Asia to the high Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 46, 259–267.
doi:10.1021/es202655k