

# **MICRO-CONTAMINACIÓN QUÍMICA: UN NUEVO TIPO DE CONTAMINACION AMBIENTAL**

**José Juan Santana Rodríguez**

***Departamento de Química – Universidad de Las Palmas de Gran Canaria***

Texto del discurso de Ingreso como Académico de Número de la Real Academia  
Canaria de Ciencias

***Excmo. Sr. Rector Magnífico de la Universidad de Las Palmas de G.C.***

***Ilmo.Sr. Presidente de la Real Academia Canaria de Ciencias***

***Ilmos. Sres. Académicos***

***Queridos familiares, amigos y compañeros***

***Señoras y Señores***

En primer lugar deseo expresar mi gran satisfacción por estar hoy aquí y leer mi discurso de ingreso como Académico de Número de la Real Academia Canaria de Ciencias. En este sentido quiero agradecer muy sinceramente a los Sres. Académicos mi nombramiento como tal. Es para mí un gran honor el pertenecer a esta prestigiosa y entrañable institución de la cual ya forman parte varios de mis maestros científicos.

En este discurso quiero explicarles y describirles de una forma sencilla y comprensible los aspectos más importantes de un nuevo tipo de contaminación ambiental como es la *micro-contaminación química*, causada fundamentalmente por nuestras actividades y labores cotidianas. En este contexto, y como ejemplos reales y cercanos, deseo resumirles los trabajos que en este ámbito se han desarrollado y desarrollan en nuestra Comunidad Autónoma.

## 1.- INTRODUCCION

En la sociedad actual se emplean numerosos y variados productos químicos en diferentes ámbitos de la actividad humana. Si bien muchos de ellos son beneficiosos para el hombre, otros pueden producir efectos adversos, bien causados por su persistencia o no, y además en bajas concentraciones.

Actualmente, uno de los grandes problemas ambientales se debe a la introducción intermitente, y en muchos casos continua, de muchas de estas sustancias químicas en los diferentes compartimentos naturales (aguas superficiales y subterráneas, aguas marinas, sedimentos y organismos marinos, suelos, etc.). Por otra parte, hay evidencias claras que muchas de ellas tienen un impacto negativo en los procesos biológicos, tanto en plantas como en animales e incluso en el hombre. Así la primera información sobre la influencia de compuestos químicos en el desarrollo sexual de peces de ríos data de 1994<sup>1,2</sup>.

Todo lo anterior, ha llevado a los científicos a estudiar en los últimos años, y de forma prioritaria, la presencia de estas sustancias químicas, que a pesar de su presencia en *pequeñas concentraciones*, pueden alterar de forma negativa la vida animal y vegetal en los ecosistemas naturales.

### A) ¿Qué son los micro-contaminantes químicos?

En general podemos usar el término “micro-contaminación química” ambiental a la contaminación producida por aquellos contaminantes químicos orgánicos que se encuentran en el medioambiente en concentraciones del orden de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  o inferiores. Entre estos contaminantes podemos incluir a los denominados *contaminantes orgánicos emergentes* (COEs) y a los compuestos usados como *anti-incrustantes* (“*antifouling compounds*”, en inglés). Tanto unos como otros puede ser introducidos en el medioambiente, fundamentalmente en los sistemas acuáticos, de forma antropogénica y en cantidades considerables. Por

---

<sup>1</sup> S. Sauvé, M. Desrosiers, (2014), *A review of what is an emerging contaminant*, Chemistry Central Journal, 8, (1), 1-15

<sup>2</sup> N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, (2009), *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*, Desalination. 239, 229–246.

otra parte, y debido a esta introducción en los ecosistemas, pueden producir efectos adversos tanto en la vida animal, como en los humanos.

### **B) Relación de la Química Analítica y los micro-contaminantes químicos**

El estudio de la presencia de estos compuestos en el medioambiente, su origen, eliminación, sus efectos toxicológicos y económicos, requiere, evidentemente un estudio interdisciplinar, en el cual participan químicos (analíticos y ambientalistas), biólogos, toxicólogos, economistas, etc. En este ámbito la Química Analítica juega un papel muy importante, y fundamentalmente desde dos puntos de vista: por una parte nos proporciona la información cualitativa y cuantitativa de la presencia de los mismos en el medio, y por otra, nos permite conocer aquellos *productos de degradación, compuestos intermedios o metabolitos* procedentes o relacionados con los productos de origen, y que en algunos casos son más tóxicos que éstos.

Si bien, y principalmente desde los años ochenta, hubo y hay un gran interés en el estudio y control de la presencia de los llamados *compuestos orgánicos persistentes* (pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados, etc.), en los últimos años, y debido al gran avance en el desarrollo de nuevas técnicas analíticas instrumentales, más sensibles y selectivas, ha crecido extraordinariamente el estudio de los micro-contaminantes químicos orgánicos.

## **2.- CONTAMINANTES EMERGENTES**

### ***¿Qué son los contaminantes orgánicos emergentes?***

Como contaminante emergente se entiende *todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal*, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> D.Barceló and C. Postigo (2014), iAgua Magazine 4.

Dentro de estos contaminantes orgánicos emergentes se incluye una larga lista de sustancias que se usan diariamente en diferentes actividades de la sociedad. Sin embargo, debido a su continua entrada en los ecosistemas, se pueden considerar como *pseudo-persistentes*<sup>4</sup>. Entre estos compuestos podemos citar: *surfactantes (detergentes), residuos farmacéuticos, hormonas, productos de cuidado personal, retardantes de llama, drogas de abuso, etc.* (Tabla 1).

Otra de las características de estos compuestos es que no están regulados por ninguna normativa nacional o internacional. En septiembre de 2009, la Agencia de Protección Ambiental de Estado Unidos (USEPA) publicó una lista de compuestos orgánicos emergentes “no regulados” que tienen un riesgo potencial para la salud humana a través de las aguas de consumo<sup>5</sup>. Sin embargo, y recientemente, la Unión Europea ha publicado una lista (llamada “watching list” o *lista de vigilancia*) de contaminantes orgánicos emergentes que los diferentes países deberían controlar su presencia periódicamente, para de esta forma, disponer de la mayor información posible para, en un futuro, ser incluidos en una normativa más restrictiva de sustancias prioritarias. En esta lista se incluyen inicialmente los siguientes compuestos: *diclofenaco, 17- $\alpha$ -etinilestradiol, 17- $\beta$ -estradiol, estrona y algunos antibióticos (eritromicina, claritromicina, azitromicina)*<sup>6</sup>.

Aunque todavía existe una importante carencia de información sobre su toxicidad, bioacumulación u ocurrencia, se sospecha y existen datos de que muchos de estos compuestos presentan efectos negativos para los humanos y para otras especies animales y vegetales. Por otra parte, también se ha demostrado que algunos de estos compuestos pueden actuar como disruptores endocrinos (DEs). Según la definición de la USEPA, un disruptor endocrino “es un agente exógeno que interfiere con la síntesis, secreción, transporte, unión, o eliminación de las hormonas naturales de un organismo, las cuales son responsables del mantenimiento de la homeostasis, reproducción,

---

<sup>4</sup> C.G. Daughton (2004), *Non-regulated water contaminants: Emerging research*, Environ. Impact Assess. Rev., 24, 711-732.

<sup>5</sup> US EPA, in (2009) Federal Register: Third list of candidates of contaminants in drinking water of Environmental Protection Agency, 51850-51862, Washington, DC.

<sup>6</sup> M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, (2016) *Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495*, Water Research, 94, 257–279

desarrollo o comportamiento”<sup>7</sup>. Los DEs pueden incluir compuestos farmacéuticos, surfactantes (alquilfenoles) y hormonas naturales y artificiales excretadas en residuos humanos (líquidos y sólidos)<sup>1</sup>.

<b>EJEMPLOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES</b>	
<b>Compuestos Farmacéuticos</b>	
<b>Antibióticos (Medicina humana y veterinaria)</b>	<i>Eritromicina, lincomicina, sulfametaxozol, azitromicina, ciprofloxacina, norfloxacina</i>
<b>Analgésicos y Anti-inflamatorios</b>	<i>Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalisílico, diclofenaco, fenoprofeno</i>
<b>Drogas psiquiátricas</b>	<i>Diazepan</i>
<b>Reguladores de lípidos</b>	<i>Bezafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico</i>
<b>β-Bloqueantes</b>	<i>Metoprolol, propanolol, timolol</i>
<b>Contrastes de Rayos X</b>	<i>Iopromide, iopamidol, diatrizoato</i>
<b>Hormonas</b>	
<i>Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol</i>	
<b>Productos de cuidado personal</b>	
<i>Fragancias, Filtros solares, Repelentes de insectos, Antisépticos</i>	
<b>Surfactantes (detergentes)</b>	
<i>Octil y Nonil fenol, Alquilfenoles etoxilados</i>	
<b>Retardantes de llama</b>	
<i>Difenil éteres polibromados, Tetrabromo bisfenol A, etc.</i>	
<b>Agentes y aditivos industriales</b>	
<i>Agentes quelatantes (EDTA), sulfonates aromáticos</i>	
<b>Aditivos de la gasolina</b>	
<i>Éteres dialquílicos, Metil-t-butil éter (MTBE)</i>	
<b>Drogas de abuso</b>	
<i>Anfetaminas, Compuestos cocaínicos, Compuestos opiáceos, Compuestos cannabinoideos</i>	

**Tabla 1.- Ejemplos de contaminantes orgánicos emergentes**

<sup>7</sup> R.J. Kavlock, G.P. Daston, C. DeRosa, P. Fenner Crisp, L.E. Gray, S. Kaattari, G. Lucier, M. Luster, M.J. Mac, C. Maczka, R. Miller, J. Moore, R. Rolland, G. Scott, D.M. Sheehan, Sinks, H.A. Tilson (1996), *Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: A report of the U.S. EPA sponsored workshop*, Environ. Health Perspect, 104, 715-740.

### ***¿Cuál es el origen de los contaminantes orgánicos emergentes?***

La principal fuente de entrada de estos compuestos en el medioambiente acuático son las aguas residuales, aunque también cabe destacar el papel de la agricultura y ganadería como fuentes de contaminación difusa de pesticidas y antibióticos, respectivamente. En la mayoría de los casos, su eliminación en las estaciones depuradoras de agua residuales (EDARs) convencionales no es completa. Actualmente existen nuevas tecnologías de mayor eficacia para su eliminación, desde las más conocidas como son los biorreactores de membrana a otras de mayor coste como la ósmosis inversa, la microfiltración o los procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, el uso de este tipo de tecnologías supone un alto coste económico en el tratamiento del agua, lo que dificulta su implantación en las actuales EDARs<sup>3</sup>. Por otra parte, en muchos casos, tanto en los tratamientos convencionales como en los avanzados, se pueden producir compuestos secundarios o metabolitos que en algunos casos son más persistentes y perjudiciales que los productos de origen.

En este discurso, y dada su importancia en nuestro entorno geográfico, nos vamos a centrar en cuatro familias de COEs: *surfactantes (detergentes)*, *residuos farmacéuticos*, *compuestos hormonales* y *filtros solares*.

#### **- *Surfactantes (Detergentes)***

Los *Alquifenoles Polietoxilados (APEOs)* son una clase de surfactantes no iónicos que son ampliamente utilizados como detergentes, humectantes y como agentes dispersantes en la industria, agricultura y actividades domésticas<sup>8</sup>. También, estos compuestos pueden ser usados en productos de limpieza, productos de cuidado personal, plásticos, pinturas, tejidos, resinas, pulpa y papel, refinamiento de petróleo, pesticidas y procesamiento de metales<sup>9,10</sup>.

---

<sup>8</sup> T. Vega Morales, M.E. Torres Padrón, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez (2009), *Determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in liquid and solid samples*, Trends in Analytical Chemistry, 28, 1186-1200

<sup>9</sup> S.S. Talmage (1994), *Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates*, A report to the Soap and Detergent Association, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA.

<sup>10</sup> C.G. Naylor, J.P. Mieure, W.J. Adams, J.A. Weeks, F.J. Castaldi, L.D. Ogle, R.R. Romano (1992), *Alkylphenol ethoxylates in the environment*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 69, 695-703.

Los dos principales grupos de APEOs son los Nonilfenoles Etoxilados (NPEOs) y los Octilfenoles Etoxilados (OPEOs), los cuales representan el 80 y el 20% aproximadamente de la producción total de APEOs, respectivamente. Se estima que entre el 60 - 65 % aproximadamente de la producción total de estos compuestos son incorporados al medio acuático.

La entrada de estos compuestos en los diferentes compartimentos medioambientales (aguas superficiales y subterráneas, sedimentos, suelos y aire) depende fundamentalmente de sus propiedades físico-químicas, que a su vez influyen en su degradación. Es bien conocido que los APEOs se transforman en las EDARs, principalmente en el tratamiento biológico, con la consecuente pérdida de grupos “etoxi” (EO). Esta bio-transformación conduce a la formación de sub-productos más tóxicos, más lipofílicos, más estrogénicos y más persistentes que las sustancias iniciales<sup>11</sup>.

Los productos formados en condiciones aeróbicas incluyen mono-, di- y tri nonil y octilfenol etoxilados y compuestos más polares de cadena corta y larga como “etoxi”, “carboxi” y “éter” alquilfenoles carboxilados<sup>12</sup>. Sin embargo, los alquilfenoles (APs) usados como material inicial en la síntesis de los compuestos etoxilados, el Nonilfenol (NP) y Octilfenol (OP), se forman sólo en condiciones anaeróbicas. Además, ambos APEOs, así como sus productos de bio-degradación, son susceptibles de ser transformados en derivados halogenados durante la cloro-desinfección en presencia de iones bromuro<sup>13</sup>.

En las últimas dos décadas, varios trabajos han demostrado que esta clase de compuestos presentan bioacumulación en organismos acuáticos<sup>14</sup> y toxicidad

---

<sup>11</sup> G.G. Ying, B. William, R. Kookana (2002), *Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - A review*, Environ. Int., 28, 215-226.

<sup>12</sup> N. Jonkers, T. Knepper, P. Voogt (2001), *Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry*, Environ. Sci. Technol., 35, 335-340.

<sup>13</sup> M. Petrovic, A. Díaz, F. Ventura, D. Barceló (2001), *Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry*, Anal. Chem., 73, 5886-5895.

<sup>14</sup> P.L. Ferguson, B.J. Brownawell (2003), *Degradation of nonylphenol ethoxylates in estuarine sediment under aerobic and anaerobic conditions*, Environ. Toxicol. Chem., 22, 1189-1199.

crónica<sup>15</sup>, así como pueden interferir con hormonas naturales e interrumpir algunas funciones endocrinas por interacción con receptores estrógenos. El uso amplio de los APEOs, junto con las características antes mencionadas, ha conducido a la incorporación del Nonil y Octil Fenol (NP y OP) a la lista de 33 compuestos prioritarios - peligrosos de la Directiva Marco de la Unión Europea. Además, la Directiva Europea 2003/53/EC ha establecido restricciones en el uso, producción y comercialización de estos compuestos. Así, la producción total de APEOs en Europa Occidental se ha reducido considerablemente en los últimos años<sup>16</sup>. Sin embargo, a pesar de esta reducción, concentraciones “apreciables” de compuestos etoxilados y sus derivados son encontrados en muestras ambientales, especialmente en áreas afectadas por la descarga de aguas residuales.

#### - **Residuos farmacéuticos**

Los fármacos son una clase de contaminantes orgánicos emergentes que incluye una lista amplia y diversa de compuestos usados en medicina para el diagnóstico, curación, mitigación, tratamiento o prevención de enfermedades en humanos y animales. Generalmente, los fármacos son clasificados según su uso terapéutico: antibióticos, analgésicos, anti-inflamatorios, antidepresivos, etc., y su consumo está extraordinariamente extendido alrededor del mundo<sup>17</sup>. En 2010, existían aproximadamente 4000 fármacos distintos en el mercado, muchos de ellos administrados bajo prescripción y otros que son tomados por la población sin control médico (paracetamol, ibuprofeno, anticonceptivos, etc.). Así, se estima que el consumo mundial de fármacos se acerca a más de 100.000 Tm/año aunque, evidentemente, este consumo es variable en función del país. En 2008, las ventas de fármacos en E.E.U.U. alcanzaron los 602 billones de dólares y esta cantidad ha

---

<sup>15</sup> C. Staples, E. Mihaich, J. Carbone, K. Woodburn, G. Klecka (2004), *A weight of evidence analysis of the chronic ecotoxicity of nonylphenol ethoxylates, nonylphenol ether carboxylates, and nonylphenol*, Hum.Ecol. Risk Assess., 10, 999-1017.

<sup>16</sup> P.A. Lara-Martín, A. Gómez-Parra, E. González-Mazo (2008), *Sources, transport and reactivity of anionic and non-ionic surfactants in several aquatic ecosystems in SW Spain: A comparative study*, Environ.Pollut., 156, 36-45.

<sup>17</sup> Meng Lei, Lun Zhang, Jianjun Lei, Liang Zong, Jiahui Li, Zheng Wu, and ZhengWang (2015), *Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects*, BioMed Research International, Volume 2015, Article ID 404796.



ido creciendo aproximadamente entre 5 - 7% cada año, paralelamente a los avances significativos en tecnología médica.

El origen principal de los fármacos en el medio ambiente es la ingesta humana, seguida de la correspondiente excreción en las aguas residuales urbanas, de hospitales y vertederos. Los residuos farmacéuticos, en la mayoría de los casos, no se eliminan o reducen en las EDARs y como resultado, los podemos encontrar en efluentes de las mismas, ríos, aguas costeras, aguas subterráneas y también en aguas potables de consumo humano<sup>18</sup>. De ahí la extendida preocupación por la influencia de dichos residuos en el medio ambiente. Por otra parte, el considerable uso de antibióticos ha generado una importante atención respecto a la aparición de una amplia resistencia de microorganismos a los mismos<sup>19</sup>.

Los residuos farmacéuticos procedentes del tratamiento de enfermedades en las personas pueden tener efectos ecotoxicológicos en órganos, tejidos, células e incluso moléculas activas de otras especies de organismos, especialmente en organismos acuáticos. Así, por ejemplo, el propanolol exhibe una alta toxicidad para el bentos y zooplacton, con una dosis letal del 50% (LC<sub>50</sub>) de 1 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que la fluoxetina es todavía más tóxica para bentos, con un valor de LC<sub>50</sub> menor a 0,5 mg.L<sup>-1</sup><sup>20</sup>.

Ahora bien, junto a los residuos farmacéuticos procedentes del consumo humano, los fármacos utilizados en el campo de la Veterinaria, especialmente antibióticos (AVs), contribuyen también a este tipo de contaminación emergente, produciendo efectos nocivos en los ecosistemas. Es bien conocido el amplio uso de antibióticos para proteger la salud de los animales y el tratamiento de enfermedades del ganado, aves domésticas, mascotas, animales acuáticos,

---

<sup>18</sup> A. K. Sarmah, M. T. Meyer, and A. B. A. Boxall (2006), *A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment*, Chemosphere, 65, 725–759

<sup>19</sup> D. L. Smith, A. D. Harris, J. A. Johnson, E. K. Silbergeld, and J. G. Morris Jr. (2002), *Animal antibiotic use has an early but important impact on the emergence of antibiotic resistance in human commensal bacteria*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99,6434– 6439.

<sup>20</sup> Brooks, B.W., Foran, C.M., Richards, S.M., Weston, J., Turner, P.K., Stanley, J.K., Solomon, K.R., Slattery, M., La Point, T.W. (2003), *Aquatic ecotoxicology of fluoxetine*, Toxicology Letters, 142, 169–183

gusanos de seda, abejas, etc.<sup>18, 21</sup>. De forma general, los AVs se pueden dividir teniendo en cuenta su efecto farmacológico en antimicrobianos, vermífugos, anti-inflamatorios, antiparásitos, astringentes, sincronizadores del estro, suplementos nutricionales y promotores del crecimiento. Un amplio número de AVs empleados en la producción de alimentos para animales son absorbidos ineficientemente en el intestino de los animales y en consecuencia son excretados entre el 30 - 90%. Así, un porcentaje considerable de antibióticos veterinarios se pueden encontrar ampliamente en el medioambiente en sus formas bioactivas y causar, después de un tiempo considerable, efectos adversos en suelos, aguas, microorganismos, plantas y animales, y finalmente, a través de la cadena alimenticia en la salud humana<sup>18</sup>.

El uso frecuente de AVs ha llevado a aumentar la atención sobre la aparición de nuevas cepas de bacterias más resistentes a la acción de los antibióticos. Se han detectado poblaciones de bacterias procedentes del intestino de animales tratados con AVs, con una resistencia a antibióticos cinco veces mayor que aquellas cepas comunes resistentes a los antibióticos<sup>22</sup>. Así se ha encontrado un aumento en un 70% de resistencia a ciertos antibióticos, incluyendo estreptomicina, penicilina y tetraciclina, en estiércol de animales de una vaquería<sup>23</sup>.

#### - **Compuestos hormonales**

Las hormonas son otro tipo de contaminantes orgánicos emergentes y son considerados como Disruptores Endocrinos (DEs). Este tipo de compuestos, como se comentó anteriormente, son sustancias capaces de alterar el equilibrio hormonal natural produciendo efectos dañinos en animales, humanos y sus descendientes. Las hormonas pueden ser diferenciadas en *hormonas sexuales* (estrógenos, andrógenos y progestógenos), las cuales son sintetizadas en los

---

<sup>21</sup> J. B. Addison (1984), *Antibiotics in sediments and runn-off waters from feedlots*, Residue Reviews, 92, 1–28.

<sup>22</sup> L. C. McDonald, M. J. Kuehnert, F. C. Tenover, and W. R. Jarvis (1997), *Vancomycin-resistant enterococci outside the healthcare setting: prevalence, sources, and public health implications*, Emerging Infectious Diseases, 3, 311–317.

<sup>23</sup> N. Esiobu, L. Armenta, and J. Ike (2002), *Antibiotic resistance in soil and water environments*, International Journal of Environmental Health Research, 12, 133–144.

órganos reproductivos, y *hormonas adrenocorticales o corticosteroides*. Algunas de ellas tienen limitado su uso, pero no hay una legislación específica. Las hormonas esteroideas ayudan a controlar el metabolismo, inflamaciones, funciones inmunológicas, balance de agua y sales, desarrollo sexual y la capacidad de resistencia física<sup>24</sup>, así como anticonceptivas, siendo el 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE) el estrógeno *sintético* más usado<sup>25</sup>. Los progestógenos son también usados como hormonas anticonceptivas y pueden ser combinadas con estrógenos, mientras que los andrógenos son frecuentemente usados por los deportistas para aumentar su fortaleza y masa muscular. Finalmente, los *corticosteroides* son usados en tratamientos de enfermedades del colágeno, trastornos inflamatorios y alérgicos y otras enfermedades.

En los últimos 50 años, el consumo de hormonas naturales y sintéticas ha crecido, tanto en medicina como en veterinaria. Una cantidad significativa de estrógenos consumidos deja el organismo a través de excreciones. Por ejemplo, el 17 $\beta$ -estradiol (E2) es oxidado rápidamente convirtiéndose en estrona (E1), que puede convertirse en estriol (E3) posteriormente. Además, el 17 $\alpha$ -etinilestradiol es excretado como conjugado<sup>26</sup>.

Las hormonas llegan al medio ambiente a través de las EDARs debido a su eliminación incompleta por los procesos de tratamiento convencionales, así como debido a residuos de ganaderías tal como los lixiviados del estiércol y desechos incontrolados. Sin embargo, algunos estudios realizados en diferentes EDARs concluye que, dependiendo del tratamiento, es posible eliminar alrededor de un 60 % de los compuestos hormonales<sup>27</sup>.

---

<sup>24</sup> G. G. Ying, R. Kookana, Y. J. Ru (2002), *Occurrence and fate of hormone steroids in the environment*, Environment International, 28, 545-551.

<sup>25</sup> Sneider, W. E. (2007). *Drug Discovery (The History)*. Van Nostrand's Scientific, John Wiley & Sons

<sup>26</sup> D. Barceló and M. Petrovic (2007), *Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle*, Elsevier.

<sup>27</sup> T. Vega-Morales, Z. Sosa-Ferrera, J. J. Santana-Rodríguez (2010), *Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and 17 $\beta$ -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS*, Journal of Hazardous Materials, 183, 701-711.

### **Filtros solares**

Los filtros solares orgánicos (FUVs) han sido empleados durante décadas en la formulación de productos de cuidado personal (PCPs)<sup>28</sup>. Es bien conocido que la moderada exposición al sol tiene beneficios físicos y fisiológicos, pero el progresivo daño de la capa de ozono, resultando en casos de eritema, quemaduras, deshidratación, fotodermatosis, envejecimiento de la piel y cáncer de piel, ha incrementado el uso de estos compuestos en los últimos años. Aunque inicialmente los FUVs fueron diseñados para ser usados en las cremas solares, actualmente se añaden a otros productos cosméticos de uso diario para prevenir los posibles daños de los rayos UV. Sin embargo, el interés en la comunidad científica por este tipo de compuestos ha crecido mucho en la última década debido a su potencial efecto dañino en la salud de organismos vivos cuando se introducen en el medio acuático. Diferentes estudios demuestran que los FUVs pueden ser absorbidos a través de la piel después de una aplicación atópica, luego metabolizados en el cuerpo y bioacumulados o eventualmente excretados. Por tanto, ellos pueden entrar en el medioambiente a través de las descargas de las EDARs, de las descargas de las aguas de piscinas o de zonas de actividades recreativas como playas, lagos o ríos<sup>29</sup>. Esta continua generación a través de actividades antropogénicas permite a los FUVs ser compuestos pseudo-persistentes en el medio ambiente<sup>30</sup>.

Uno de los grupos de FUVs más comúnmente usado es el de los Benzotriazoles UV estabilizantes (BUVSs) que son derivados del benzotriazol, el cual tiene una estructura heterocíclica con tres átomos de N y una fórmula molecular de  $C_6H_5N_3$ . Los BUVSs absorben en todo el espectro de luz UV: los

---

<sup>28</sup> S. Montesdeoca- Esponda, T.Vega- Morales, Z. Sosa -Ferrera, J.J. Santana- Rodríguez (2013), *Extraction and determination methodologies for benzotriazole UV stabilizers in personal-care products in environmental and biological samples*, Trends in Analytical Chemistry (TRAC), 51, 23-32.

<sup>29</sup> M.E. Balmer, H.R. Buser, M.D. Müller, T.Poiger (2005), *Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes*, Environ. Sci. Technol., 39, 953-962.

<sup>30</sup> M.D. Hernando, M. Mezcuca, A.R. Fernandez-Alba, D. Barceló (2006), *Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments*, Talanta, 69, 334-342.

rayos UVA (320-400 nm) y UVB (280-320 nm)<sup>31</sup> y son usados en muchos productos de cuidado personal como bronceadores, jabones, champús, pastas de diente, exfoliantes, tintes del pelo, pinturas de uña, cremas hidratantes, lápices de labio, productos de cosméticas y lociones para después del afeitado, con concentraciones típicas entre 0,1 y 10 %<sup>32</sup>. Por ejemplo, el UV 360 o Bisotrizol (comercialmente llamado Tinosorb M) es ampliamente usado en cremas solares debido a su triple acción: absorción de luz UV, dispersión y reflexión de la luz y también como estabilizador de otros filtros orgánicos, como la avobenzona, debido a su extraordinaria fotoestabilidad. Los BUVSs son también usados para otras funciones, principalmente como inhibidores de la corrosión en máquinas lavavajillas, fluidos anticongelantes para aviones y automóviles, sistemas de enfriamiento industriales, líquidos de frenos, estabilizadores de UV en plásticos<sup>33</sup>, lentes de contacto y en materiales de restauración dental<sup>34</sup>.

Considerando que los procesos de absorción cutánea de estos compuestos pueden resultar en efectos adversos para la salud, tales como genotoxicidad y estrogenicidad, las máximas concentraciones permitidas han sido reguladas por la legislación de varios países. Algunos BUVSs han sido aprobados por la Regulación de Cosméticos de la Unión Europea y han sido considerados por la Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI) y la Organización Internacional de Fragancias (IFRA). Sin embargo, algunos de estos compuestos también han sido identificados por la Agencia de Protección Americana (USEPA)

---

<sup>31</sup> H. Nakata, S. Murata, J. Filatreau (2009), *Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan*, Environ. Sci. Technol., 43, 6920-6926.

<sup>32</sup> D. De Orsi, G. Giannini, L. Gagliardi, R. Porrà, S. Berri, A. Bolasco, I. Carpani, D. Tonelli (2006), *Simple extraction and HPLC determination of UV-A and UV-B filters in sunscreen products*, Chromatographia, 64, 509-515.

<sup>33</sup> K. Fischer, E. Fries, W. Körner, C. Schmalz, C. Zwiener (2012), *New developments in the trace analysis of organic water pollutants*, Appl. Microbiol. Miotecnol., 94, 11-28.

<sup>34</sup> V.B. Michelsen, G. Moe, R. Skalevik, E. Jensen, H. Lygre (2007), *Quantification of organic eluates from polymerized resin-based dental restorative materials by use of GC/MS*, J. Chromatogr. B, 850, 83-91.

como ingredientes de toxicidad desconocida y dos BUVSs han sido encontrados como mutagénicos de sistemas bacterianos<sup>35</sup>.

Se han realizado diferentes estudios para clarificar los efectos estrogénicos y tóxicos de los BUVSs, principalmente en organismos acuáticos. Así, para el UV 571 se ha encontrado unos valores de dosis letal media (LC<sub>50</sub>) para 24 h y 48 h, de 6,35 y 2,59 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente, para el organismo *Daphnia pulex*. Sin embargo no se observó ningún efecto tóxico, hasta 10 mg. L<sup>-1</sup> para otros BUVSs como UV 9, UV 320, UV 326, UV 327, UV 328, UV 329 y UV 360. Tampoco se ha encontrado actividad estrogénica para UV P, UV 234, UV 326, UV 327, UV 328 y Uvitex OB. Pero sí se ha demostrado que algunos benzotriazoles producen efectos mutagénicos en plantas y efectos adversos en los procesos de reproducción y fecundidad de peces<sup>36</sup>.

La presencia de estos compuestos en diferentes compartimentos medioambientales ha sido demostrada en distintos trabajos; así se han encontrado concentraciones apreciables en aguas residuales<sup>37</sup>, sedimentos y lodos de aguas residuales. En contraste a las especies polares del benzotriazol, sus derivados fenólicos muestran carácter hidrofóbico y por tanto tienden potencialmente a acumularse en las matrices medioambientales sólidas y posteriormente ser magnificados a través de la cadena trófica. Así se ha demostrado la presencia de algunos BUVSs en peces<sup>38</sup>, lombrices de tierra, ostras, almejas, cangrejos, patos y tiburones e incluso en pájaros y mamíferos.

---

<sup>35</sup> X. Wu, N. Chou, D. Luper and L.C.Davis (1998), *Benzotriazoles: toxicity and degradation*, Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research., 374-382.

<sup>36</sup> K. Fent, P.Y. Kunz, E. Gómez (2008), *UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish*, *Chimia*, 62, 368-375.

<sup>37</sup> I. Carpinteiro, M. Ramil, I. Rodriguez, J.M.F. Nogueira (2012), *Combining stir-bar sorptive extraction and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV stabilizers in wastewater matrices*, *J. Sep. Sci.*, 35, 459-467.

<sup>38</sup> J.W. Kim, B.R. Ramaswamy, K.H Chang, T.Isobe, S. Tanabe (2011), *Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A*, 1218, 3511-3520.

### 3.- ANTI-INCRUSTANTES (“ANTIFOULINGS”)

El crecimiento indeseable de organismos en superficies sumergidas es conocido con el término inglés “*biofouling*” (“bioincrustación”) <sup>39</sup>. Este fenómeno acarrea algunas consecuencias negativas, incluyendo más consumo de combustible y corrosión, así como la posible introducción de especies foráneas en nuevos ecosistemas. Para evitarlo, tradicionalmente se han usado pinturas anti-incrustantes conteniendo biocidas. En el pasado, estas pinturas contenían plomo, arsénico, compuestos orgánicos de mercurio o pesticidas como el diclorodifeniltricloroetano (DDT). Sin embargo, desde el comienzo de los años 70 fueron introducidos nuevos productos conteniendo compuestos organoestánicos como el Tributyl estaño (TBT) o el Trifenil estaño (TPT), los cuales mostraron una gran eficacia como agentes anti-incrustantes <sup>40</sup>. Desafortunadamente estos compuestos exhibieron una alta toxicidad sobre diferentes organismos como gastrópodos y bivalvos marinos y por ello varias restricciones fueron introducidas por países europeos en los años 80. Así la Organización Marítima Internacional (IMO) recomendó el no usar este tipo de compuestos en embarcaciones de cualquier tamaño, de acuerdo a la Convención para el Control de Sistemas Anti-incrustantes Dañinos en Embarcaciones (AFS Convención) <sup>41</sup>.

Par sustituir a los compuestos organoestánicos, se introdujeron nuevos componentes activos en las pinturas como cobre y otros biocidas (ej. Irgarol 1051, Diuron, Diclorofuanid, Tiram, Clorotanolil, etc.), los cuales aumentan la eficacia anti-incrustante. Estos biocidas son conocidos como “*booster biocides*”, su nombre en inglés (“biocidas intensificadores”), y en el pasado se añadieron también a pinturas conteniendo TBT para su uso en grandes barcos <sup>40</sup>. Algunos de ellos se usan también en la agricultura y en la industria como fungicidas o herbicidas. Diferentes estudios han evaluado la toxicidad de los “*booster biocides*” en diferentes especies, encontrándose que la mayoría de ellos son inhibidores del

---

<sup>39</sup> A. Sánchez-Rodríguez, Z. Sosa-Ferrera, A. Santana-del Pino, J.J. Santana Rodríguez (2011), *Probabilistic risk assessment of common booster biocides in surface waters of the harbours of Gran Canaria (Spain)*, Marine Pollution Bulletin, 62, 985-991.

<sup>40</sup> Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., (2006). *Antifouling Paint Biocides*, (Vol. 5), Springer, Berlin.

<sup>41</sup> Sonak, S., Pangam, P., Giriyan, A., Hawaldar, K. (2009), *Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology*, Journal of Environmental Management, 90, S96-S108.

crecimiento de organismos autótrofos en aguas naturales y marinas<sup>42</sup>, influyendo a su vez en otras especies como cebadales<sup>43</sup> y corales<sup>44</sup>. Por esta razón hay actualmente un gran interés en el estudio de la presencia de este tipo de compuestos en los ecosistemas acuáticos y en la evaluación de su impacto medioambiental, a pesar de que algunos países han limitado o prohibido el uso de algunos de ellos. Así la USEPA y la Unión Europea han incluido el Diuron en la lista de sustancias dañinas prioritarias, el Reino Unido, Dinamarca y Suecia han prohibido el uso de Irgarol 1051, mientras que el Diuron ha sido totalmente prohibido en el Reino Unido y Holanda.

#### **4.- CASOS DE ESTUDIO EN LAS ISLAS CANARIAS**

##### **A) Contaminantes orgánicos emergentes en aguas residuales.**

Durante la última década se han realizado amplios estudios dedicados a determinar la presencia de diferentes tipos de contaminantes emergentes en aguas residuales de la región autónoma de Canarias, y en particular en EDARs localizadas geográficamente en la isla de Gran Canaria. Así se han optimizado y desarrollado nuevos métodos analíticos y se ha estudiado la presencia de detergentes (alquilfenoles polietoxilados)<sup>45</sup>, residuos farmacéuticos<sup>46</sup>, compuestos hormonales<sup>47</sup> y filtros solares<sup>48</sup> en este tipo de muestras.

---

<sup>42</sup> Okamura, H., Nishida, T., Ono, Y., Shim, W.J. (2003), *Phytotoxic Effects of Antifouling Compounds on Nontarget Plant Species*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 71, 881-886.

<sup>43</sup> Chesworth, J.C., Donkin, M.E., Brown, M.T. (2004), *The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass Zostera marina (L.)*, Aquatic Toxicology, 66, 293-305.

<sup>44</sup> Owen, R., Knap, A., Toasperm, M., Carbery, K. (2002), *Inhibition of coral photosynthesis by the antifouling herbicide Irgarol 1051*, Marine Pollution Bulletin 44, 623-632.

<sup>45</sup> T. Vega Morales, Z. Sosa Ferrera, J.J Santana Rodríguez (2013), *Evaluation of the presence of endocrine-disrupting compounds in dissolved and solid wastewater treatment plant samples of Gran Canaria island (Spain)*, Biomed Research International, ID 790570, 1-15.

<sup>46</sup> Guedes-Alonso, C. Afonso-Olivares, S. Montesdeoca Esponda, Z. Sosa Ferrera, J.J Santana Rodríguez (2013), *An assessment of the concentrations of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plants on the island of Gran Canaria (Spain)*, Springerplus, 2:24, 1-8



Uno de los ejemplos de estos estudios se refiere al control de la presencia de alquiflenoles polietoxielados y residuos farmacéuticos en las aguas residuales procedentes de los efluentes de dos EDARs situadas en el norte de la isla de Gran Canaria, correspondiendo a localidades de unos 5000 y 7000 habitantes respectivamente. Al mismo tiempo, ambas EDARs utilizaban tratamientos distintos, una el tratamiento convencional de lodos activados (AS) y la otra un biorreactor de membrana (MBR).

En un período de seis meses se estudió la presencia de seis alquiflenoles polietoxilados (octil, nonil fenol y cuatro de sus derivados etoxilados), trece productos farmacéuticos incluyendo antibióticos (fluoroquinolonas), anti-inflamatorios (ketoprofeno y naproxeno), un analgésico (metamizol), un regulador del colesterol (bezafibrato), un receptor antagonista (atenolol), un antidepresivo (fluoxetina), un estimulante (parazantina) y un anticonvulsivo (carbamezapina).

Los resultados indicaron la presencia de todos los detergentes estudiados en los efluentes de ambas EDARs, con máximas concentraciones para el nonil mono-etoxilado ( $257,0 - 501,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y di-etoxilado ( $207,3 - 457,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ). De la misma forma, se encontraron todos los compuestos farmacéuticos en estudio, excepto tres antibióticos (norfloxacin, enrofloxacin y sarafloxacin), obteniendo las máximas concentraciones para el bezafibrato ( $19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), el metamizole ( $8,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y la paraxantina ( $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Finalmente, y en este estudio, se encontró que las concentraciones finales de dichos contaminantes emergentes fueron menores (excepto para los antibióticos fluoroquinolonas) en el efluente de la EDAR con biorreactor de membrana que en las aguas depuradas de la EDAR con el tratamiento de lodos activados.

---

<sup>47</sup> R. Guedes-Alonso, S. Santana-Viera, Z. Sosa-Ferrera, J. J. Santana-Rodríguez (2015), *Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with ultra-high-performance liquid chromatography and fluorescence detection for determination of oestrogens and their metabolites in wastewater*, Journal of Separation Science. 38(22), 3961-3968

<sup>48</sup> S. Montesdeoca Esponda, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez (2012), *On-line solid-phase extraction coupled to ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection for the determination of benzotriazole UV stabilizers in coastal marine and wastewater samples*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 403 (3), 867-876.

## **B) Contaminantes emergentes en aguas costeras**

En el ámbito del medio marino, y circunscribiéndonos al ámbito de la Islas Canarias, se han realizado estudios para determinar la presencia de alquilfenoles polietoxilados (octil, nonil fenol y sus doce correspondientes primeros derivados etoxilados) y fármacos (ketoprofeno, acetaminofeno, diclofenaco, carbamezapina, atenolol, norfloxacin y ciprofloxacina) en las salidas de cuatro emisarios submarinos correspondiente a cuatro EDARs situadas en la isla de Gran Canaria durante un periodo de once meses: EDAR de Jinámar (SE), EDAR de la Mancomunidad del Sureste (SE), EDAR de las Burras (S) y EDAR de Barranco Seco (NE). Estos estudios fueron realizados por el Grupo de Investigación “Análisis Químico Medioambiental”(AQMA)<sup>49</sup> de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en el marco del proyecto CARMAC (*Mejora de la calidad de las aguas recreativas y costeras de la Macaronesia*) liderado por el Instituto Tecnológico de Canarias (ITC) y subvencionado por la Unión Europea a través del Programa de Cooperación Transnacional Madeira-Azores Canarias<sup>50,51</sup>. Los resultados indicaron que, si bien no se detectaron alquilfenoles en los puntos de muestreos, sí se encontró la presencia de cinco fármacos (acetaminofeno, norfloxacin, ciprofloxacina, ketoprofeno y diclofenaco) en la mayoría de los emisarios estudiados (Tabla 2), resultando la máxima concentración para el antibiótico norfloxacin en los cuatro puntos muestreados (11,3 – 3551,7 ng.L<sup>-1</sup>).

Otros estudiados realizados por el Grupo AQMA, se refieren a la presencia de filtros solares, concretamente a los BUVSs, en aguas costeras de zonas de baño y sedimentos marinos cercanos a un emisario submarino<sup>52</sup>. En el primer caso se estudiaron tres playas del Suroeste (SO) de la isla de Gran Canaria (Playa

---

<sup>49</sup> Grupo de Investigación Análisis Químico Medioambiental – ULPGC. <http://www.aqma.ulpgc.es>

<sup>50</sup> Proyecto CARMAC. <http://www.proyectocarmac.org>

<sup>51</sup> Cristina Afonso-Olivares, M<sup>a</sup> Esther Torres-Padrón, Zoraida Sosa-Ferrera, José Juan Santana-Rodríguez (2013), *Assessment of the presence of pharmaceutical compounds in seawater samples from coastal area of Gran Canaria island (Spain)*, Antibiotics, 2, 274-287.

<sup>52</sup> Romualdo B. García-Guerra, Sarah Montesdeoca-Esponda, Zoraida Sosa-Ferrera, Abuzar Kabir, Kenneth G. Furton, José Juan Santana-Rodríguez (2016), *Rapid monitoring of residual UV-stabilizers in seawater samples from beaches using fabric phase sorptive extraction and UHPLC-MS/MS*, Chemosphere, 164, 201-207.

de Puerto Rico, Playa de Amadores y Playa de Mogán), todas en el municipio de Mogán. Para los sedimentos marinos se muestreó una zona formada por cuatro puntos alrededor de un emisario submarino situado también en la zona turística del suoroeste de Gran Canaria.

		<b>Emisario Barranco Seco</b>	<b>Emisario EDAR Jinámar</b>	<b>Emisario EDAR Sureste</b>	<b>Emisario EDAR Las Burras</b>
<b>Acetaminofeno</b>	Intervalo *	21,5-297,0	-	-	-
	Media	116,1	-	-	-
<b>Norfloxacina</b>	Intervalo *	11,3-3551,7	18,0-3179,1	22,9-1681,5	17,0-899,9
	Media	1039,8	1091,9	511,6	217,9
<b>Ciprofloxacina</b>	Intervalo *	18,9-303,6	9,0-303,4	18,8-101,0	4,4-80,1
	Media	92,1	91,9	48,4	33,1
<b>Ketoprofeno</b>	Intervalo *	41,6-67,8	106,3	-	-
	Media	49,0	106,3	-	-
<b>Diclofenaco</b>	Intervalo *	28,4-47,9	-	29,5-343,6	23,7-160,0
	Media	38,1	-	143,3	80,3

(\*) Intervalo: mínimo – máximo

**Tabla 2.- Residuos farmacéuticos en aguas costeras de la isla de Gran Canaria<sup>50,51</sup>  
(Concentraciones en ng.L<sup>-1</sup>)**

El análisis de las muestras de agua de veinte y cuatro puntos diferentes de las tres playas estudiadas indicaron la presencia de UV 360 (comercialmente conocido como Tinosorb M) en nueve de ellas, con un intervalo de concentraciones de 41,1 - 544,9 ng·L<sup>-1</sup> (min.-máx.). Para el caso de los sedimentos marinos, se encontraron concentraciones para UV 328 y UV 360 en el intervalo de 0,18 – 24,0 ng·g<sup>-1</sup>, si bien también se detectó UV P y UV 329 en concentraciones inferiores al límite de cuantificación.

### **C) Anti-incrustantes en zonas portuarias y organismos marinos**

Dentro del mismo ámbito y centrándonos en otro tipo de micro-contaminantes, en el mismo Grupo de Investigación, se optimizaron métodos analíticos y se estudió la presencia de biocidas anti-incrustantes en aguas costeras, sedimentos marinos y organismos marinos en el litoral de la isla de Gran Canaria<sup>53,54,55</sup>.

En el primer caso y durante un año y medio se estudió la presencia de cuatro biocidas (TCMTB - 2-(tiocianometiltio) benzothiazol-, Diuron, Irgarol 1051 y Dichlofuanid) en cuatro puertos de la isla de Gran Canaria con diferentes características y tipo de actividades: Puerto de la Luz y de Las Palmas (actividad comercial) incluyendo el Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria y el Muelle Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria (actividades recreo y deportiva), Puerto de Arguineguín (actividad pesquera), Puerto Rico (actividades de recreo y deportiva) y Puerto de Mogán (actividades pesquera, de recreo y deportiva).

Los resultados indicaron sólo la presencia de Diuron e Irgarol 1051 en todas las muestras. El primero en un intervalo de concentraciones de 2,3 - 203,6 ng·L<sup>-1</sup> y el segundo de 2,4 - 146,5 ng·L<sup>-1</sup>, lo que indica el uso extenso de dichos compuestos en las pinturas de embarcaciones y su poca degradación en el medio acuático. En el caso del Diuron, las máximas concentraciones fueron encontradas en el Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria, con una concentración media de 68,6 ng·L<sup>-1</sup>, seguido del Muelle del Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria, con una concentración media de 48,2 ng·L<sup>-1</sup>. En cambio, los puertos

---

<sup>53</sup> Álvaro Sánchez Rodríguez, Zoraida Sosa-Ferrera, Ángel Santana-Del Pino, José Juan Santana Rodríguez (2011), *Probabilistic risk assessment of common booster biocides in surface waters of the harbours of Gran Canaria (Spain)*, Marine Pollution Bulletin, 62, 985-991.

<sup>54</sup> Álvaro Sánchez Rodríguez, Zoraida Sosa-Ferrera, José Juan Santana Rodríguez (2011), *Applicability of microwave-assisted extraction combined with LC-MS/MS in the evaluation of booster biocide levels in harbour sediments*, Chemosphere, 82(1), 96-102.

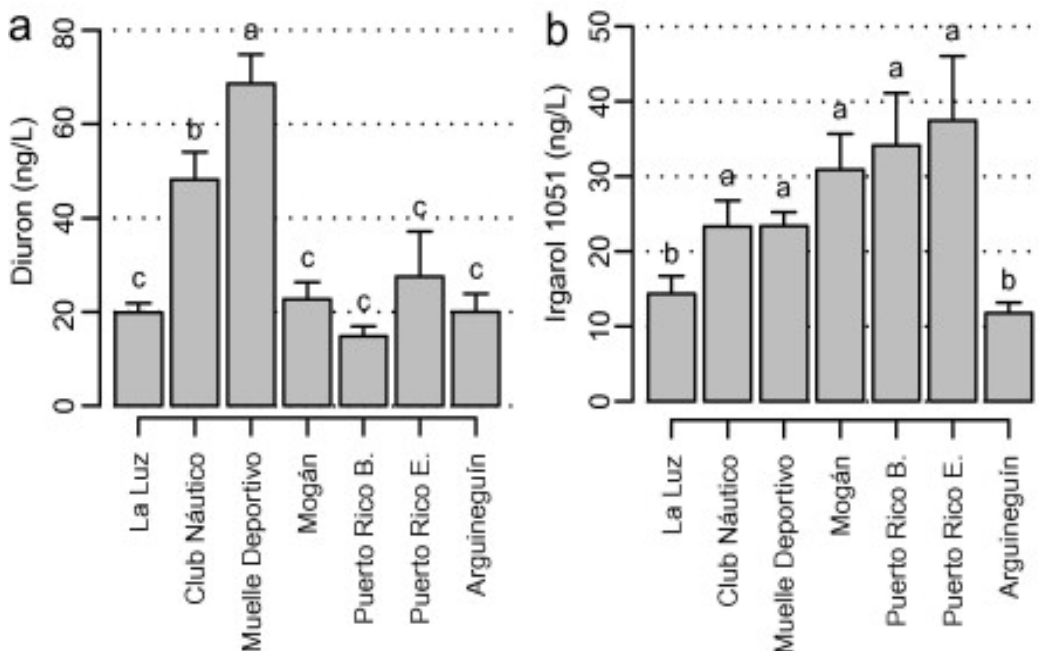
<sup>55</sup> Franco-Barrios, M.E. Torres Padrón, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez (2014), *Development and application of a microwave-assisted extraction and LC-MS/MS methodology to the determination of antifouling booster biocides in sea mullets (mugil cephalus) organisms*, Journal of AOAC international, 97(1), 197-204.

situados en el Sur de la isla mostraron una concentración media de Diuron significativamente más baja (Figura 1).

Sin embargo, para el Irgarol 1051, las mayores concentraciones se encontraron en los puertos dedicados a las actividades de recreo y deportiva (Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria, Muelle Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria, Puerto Rico y Puerto de Mogán), obteniendo la máxima concentración en la marina de Puerto Rico (Figura 1).

Respecto a la variación temporal, no se observaron grandes diferencias entre estaciones, lo cual puede deberse a una existencia prácticamente uniforme de las diferentes actividades portuarias durante todo el año, favorecidas por la estabilidad y benignidad de nuestro clima.

Finalmente, y junto a este estudio de variación espacial y temporal de estos biocidas en zonas portuarias y marinas, se realizó una evaluación de su posible riesgo ambiental, llegando a la conclusión que tanto para el Diuron como para el Irgarol 1051, ese riesgo es bastante aceptable en las áreas estudiadas.



**Figura 1.- Comparación de valores medios (y sus correspondientes errores estándar) de concentración de Diuron e Irgarol 1051 en los puertos estudiados<sup>53</sup>**

En el mismo periodo temporal y en las zonas portuarias de Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria, Muelle Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria, Puerto de Arguineguín, Puerto Rico y Puerto de Mogán se realizó un estudio de la presencia de los mismos biocidas en sedimentos marinos. Si bien los niveles de TCMTB estuvieron por debajo de su límite de detección en todos los casos, se detectaron concentraciones significativas para el Diuron, Irgarol 1051 y Dichlofuanid.

El nivel de concentración del Diuron varió entre concentraciones más bajas de su límite de detección y  $21,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , encontrándose con frecuencia en el Puerto de Arguineguín y en el Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria, y ocasionalmente en Puerto Rico y en el Muelle Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria. Estas concentraciones son más bajas que las encontradas en otras áreas geográficas de España, por ejemplo en Cataluña<sup>56</sup>, y mucho más bajas que las encontradas en otros países, por ejemplo Reino Unido (antes de las restricciones de su uso).

Con respecto al Irgarol 1051, las concentraciones encontradas estuvieron en el intervalo de concentraciones más bajas de su límite de detección y  $23,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Su presencia fue frecuente en el Puerto de Arguineguín, Puerto Rico y el Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria, detectándolo ocasionalmente en el Muelle Deportivo del Club Náutico de Gran Canaria. Comparativamente, nuestros resultados están en concordancia con los encontrados para este biocida en otros países y en otras zonas de España<sup>57</sup>, aunque también se han encontrado concentraciones mayores en puertos de Grecia y Francia<sup>58</sup>.

Por último, para el Dichlofuanid su nivel varió entre concentraciones por debajo de su límite de detección y un máximo de  $16,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , con una presencia

---

<sup>56</sup> Martínez, K., Barceló, D., (2001), *Determination of antifouling pesticides and their degradation products in marine sediments by means of ultrasonic extraction and HPLC-APCI-MS*, Fresenius J. Anal. Chem. 370, 940-945.

<sup>57</sup> Bou Carrasco, P., Díez, S., Jiménez, J., Marco, M.P., Bayona, J.M. (2003), *Determination of Irgarol 1051 in Western Mediterranean sediments. Development and application of supercritical fluid extraction-immunoaffinity chromatography procedure*, Water Res. 37, 3658-3665.

<sup>58</sup> Cassi, R., Tolosa, I., de Mora, S. (2008), *A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast*, Mar. Pollut. Bull. 56, 1943-1948.

frecuente en el Puerto de Arguineguín, Puerto Rico y Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria. Estos resultados también están en concordancia con los encontrados por otros autores para diferentes zonas geográficas<sup>59</sup> y más bajos que los obtenidos en otros países como Reino Unido y Grecia.

Si consideramos la variación estacional, se observa un comportamiento similar al obtenido para los estudios en agua de mar, con fluctuaciones inapreciables. Este comportamiento se puede deber al mantenimiento durante todo el año de las actividades de cada uno de los puertos junto a la baja velocidad de renovación de los sedimentos en los mismos.

Como consecuencia de su presencia en agua de mar y sedimentos marinos, estos biocidas pueden bioacumularse en organismos<sup>60</sup>, los cuales pueden transferirlos a otros depredadores de más altos nivel en la cadena trófica en el proceso conocido como biomagnificación<sup>61</sup>. Este proceso podría tener importantes implicaciones en la salud y la conservación de la biodiversidad marina. En este ámbito, y dentro de las líneas de investigación del Grupo AQMA, se realizó un seguimiento de la presencia de Diuron e Irgarol 1051 en un organismo marino tan habitual de nuestras aguas y que puede actuar de bioindicador como es *Mugil Cephalus* (conocido popularmente como “lisa” o “lebrancho”). El estudio se realizó en muestras tomadas durante un periodo de cinco meses en el Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria y en el Puerto de Mogán, analizándose en cada una de ellas la parte de músculo y de hígado.

Los resultados indicaron unos niveles de Diuron en músculo en el rango de 0,51 a 1,73 ng·g<sup>-1</sup>, encontrando la concentración más alta en las muestras del Muelle Deportivo de Las Palmas de Gran Canaria (1,73 ng·g<sup>-1</sup>). Sin embargo este biocida no fue detectado en ninguna de las muestras de hígado, lo cual podría indicar que este compuesto es metabolizado rápidamente, debido posiblemente a

---

<sup>59</sup> Harino, H., Yamamoto, Y., Eguchi, S., Kawai, S., Kurokawa, Y., Arai, T., Ohji, M., Okamura, H., Miyazaki, N. (2007), *Concentrations of antifouling biocides in sediment and mussel samples collected from Otsuchi Bay, Japan*, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 52, 179–188.

<sup>60</sup> Katagi, T. (2010), *Bioconcentration, bioaccumulation, and metabolism of pesticides in aquatic organisms*, Rev. Environ. Contam. T. 204, 1–132

<sup>61</sup> Connell, D.W. (1988), *Bioaccumulation Behavior of Persistent Organic Chemicals with Aquatic Organisms*, Rev. Environ. Contam. 102, 117–154.

la acción de enzimas<sup>62</sup>. A diferencia del Diuron, las concentraciones más altas de Irgarol 1051 (6,9 y 1,04 ng·g<sup>-1</sup>) fueron encontradas en las muestras de hígado y concretamente en los organismos muestreados en el Puerto de Mogán.

## 5.- CONCLUSIONES Y TENDENCIAS DE FUTURO

Por todo lo anterior y todos los resultados que continuamente se están obteniendo referidos a los micro-contaminantes químicos orgánicos, es evidente que actualmente estos estudios constituyen un área de investigación muy importante, tanto desde el punto de vista científico, como social y de conservación de nuestro medioambiente. Importancia que hace que muchos grupos de investigación, tanto nacionales como internacionales sigan trabajando en campos como *el desarrollo de nuevos sistemas de tratamiento* en las EDARs para la eliminación o reducción de los contaminantes emergentes que llegan a las mismas, la *determinación y estudio* de aquellos compuestos de degradación o metabolitos que se producen en los mismos procesos de los tratamientos de las plantas depuradoras y la *miniaturización y/o automatización* de los procesos de preparación de las muestras con el objetivo final de obtener métodos de análisis más rápidos, más eficientes y más benignos con el medioambiente.

Al mismo tiempo, no podemos perder de vista los tan necesarios estudios *eco-toxicológicos* de este tipo de contaminantes en los diferentes ecosistemas, que junto a los estudios químico-analíticos, nos darán una visión global de su impacto en nuestro medioambiente.

Pero esta visión global e interdisciplinar tiene que ser útil para la sociedad con el objeto de aplicar aquellas medidas que conduzcan a reducir el impacto y posibles efectos adversos de los micro-contaminantes químicos orgánicos en los diferentes compartimentos naturales. Medidas que pueden incluir, entre otras, un mayor control del consumo de productos farmacéuticos y estupefacientes, la

---

<sup>62</sup> Hajjaj, H.L., Garrido, F.A., Benajiba, M.H., González-Rodríguez, M.J., Martínez-Vidal, J.L., & Debdoubi, A. (2006), *Assessment of Butyltin and Phenyltin Pollution in the Sea Mullet, Mugil cephalus, Along the Moroccan and Spanish Coasts (Mediterranean Sea)*, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 51, 608–614



recogida controlada de los residuos de medicamentos y el desarrollo y posterior uso de fármacos biodegradables.

La aplicación de estas medidas y recomendaciones debe ser una tarea de todos. Sustentada en la información suministrada por los científicos, debe existir una colaboración mutua y continua con las instituciones públicas y privadas relacionadas con el control de la calidad de nuestras aguas en particular y de nuestros ecosistemas marinos y terrestres en general.

## **REFLEXION FINAL**

Todos los resultados comentados anteriormente dentro de los diferentes estudios realizados por nuestro grupo de investigación Análisis Químico Medioambiental de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, son el fruto de un trabajo en equipo. Entiendo la investigación como una actividad como tal, donde cada miembro desarrolla su función de forma coordinada. Pero también es un punto de encuentro para la formación, la colaboración y la solidaridad entre los diferentes componentes del mismo. Debe existir siempre un convencimiento por mantener un alto nivel científico, pero también de colaboración con otros investigadores de diferentes ámbitos. La cooperación multidisciplinar es un aspecto fundamental en la sociedad científica actual, sobre todo cuando se abordan temas tan complejos como es la calidad de nuestro medioambiente.

He comenzado mi discurso con agradecimientos. Permítanme terminarlo también con otros agradecimientos muy especiales. En primer lugar a mis padres, que tristemente ya no están entre nosotros, a mi esposa y mi hija, mis dos Carmen Paz, a mis hermanos y toda mi familia por su constante y cariñoso acompañamiento y apoyo. A mis maestros y colaboradores por compartir con ellos tanto momentos dedicados a este fascinante mundo de la investigación y por supuesto a todos ustedes por su presencia y amistad.

Muchas gracias !!