

Fundación Nueva Cultura del Agua

PANEL CIENTÍFICO-TÉCNICO DE SEGUIMIENTO DE LA POLÍTICA DE AGUAS

Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente

Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes

L Damià Barceló* y María José López de Alda

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona)

Índice

Pág.

Resumen	1
1. Introducción general sobre los problemas de contaminación de aguas continentales. Fuentes de contaminación: el ciclo del agua.....	1
2. Legislación ambiental en materia de aguas: listas prioritarias y niveles máximos permitidos	2
3. Contaminantes emergentes	12
3.1. Retardantes de llama bromados.....	13
3.2. Parafinas cloradas.....	13
3.3. Pesticidas polares y metabolitos.....	15
3.4. Compuestos perfluorados.....	15
3.5. Fármacos.....	16
3.6. Drogas.....	18
4. Ejemplos de estudios de contaminantes emergentes en España	18
2.1. Río Ebro.....	18
2.2. Río Llobregat.....	19
2.3. Río Ter	20
2.4. Otras cuencas	20
5. Conclusiones y valoración de la problemática asociada a los contaminantes emergentes	20
Referencias	24

Resumen

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente, o las posibles consecuencias de la misma, han pasado en gran parte inadvertidas. Son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales y en el hombre y que, por tanto, precisan investigación. Este artículo revisa algunas de las clases de contaminantes orgánicos emergentes más relevantes (retardantes de llama bromados, cloroalcanos, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos, drogas de abuso, y los metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores), su origen, los usos a que se destinan, sus características físico-químicas, el destino que sufren en el medio ambiente, los niveles detectados, las técnicas que se utilizan para su análisis, y las áreas en las que se tiene un menor conocimiento y que, por tanto, requieren una investigación más urgente.

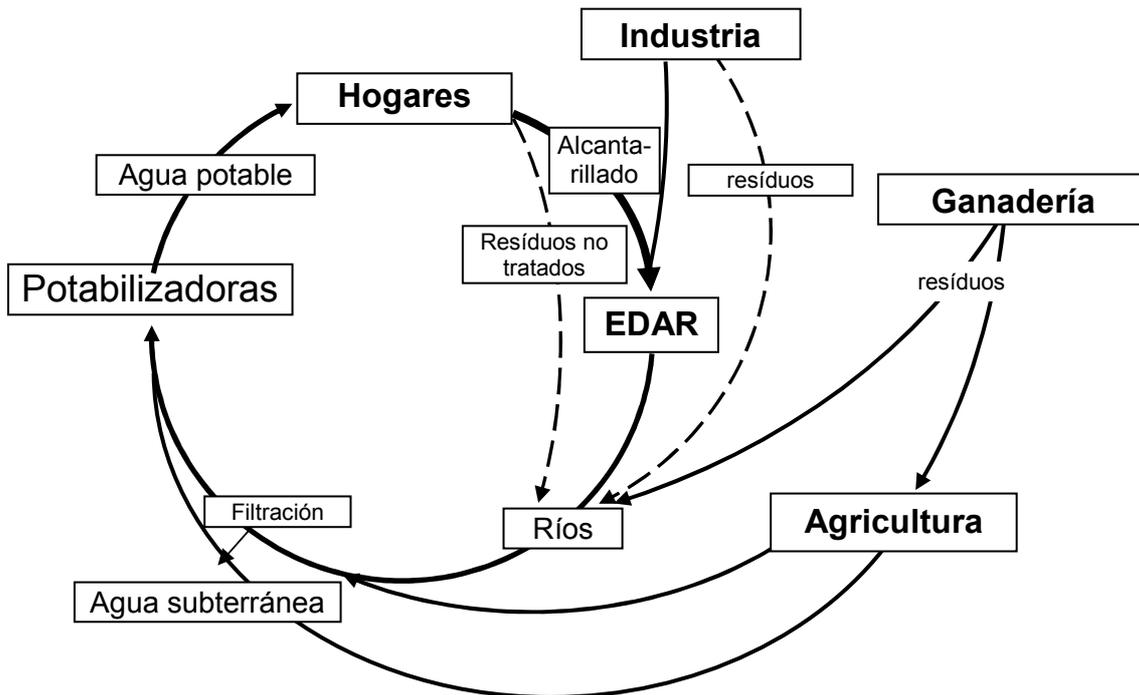
1. Introducción general sobre los problemas de contaminación de aguas continentales. Fuentes de contaminación: el ciclo del agua.

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en los posibles consecuencias. Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de la sequías y el cambio climático.

La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tiene su origen en el denominado "ciclo del agua" (ver figura 1). En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o mejor dicho, la alteración de su calidad. De acuerdo con este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales, y las de origen agrícola o ganadero. La prevalencia de una u otra depende en gran medida del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración o atenuación natural (si existe) que experimentan.

Figura 1. Ciclo del agua



Los efectos que la contaminación química del agua produce son múltiples; entre los más importantes cabe destacar:

1. Acción tóxica y cancerígena
2. Incidencia sobre la producción de alimentos
3. Limitación del uso del agua con fines recreativos
4. Reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario.

Los riesgos que siguen a la contaminación del agua son difíciles de precisar, ya que muchas veces las dosis tóxicas sobre las cuales se trabaja son muy pequeñas, y el problema aún se complica más por la presencia simultánea de diversos contaminantes.

2. Legislación ambiental en materia de aguas: listas prioritarias y niveles máximos permitidos.

El agua siempre se ha considerado como un recurso natural que debe preservarse de una mala utilización o privatización por parte de colectivos o de individuales, y ya en el año 1879 se establecía la "Ley de Aguas", derogada posteriormente por la entrada en vigor de la Ley 25/1985, de 2 de agosto (BOE núm. 189, de 8 de agosto de 1985), en donde se pone de manifiesto que "el agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económica; es irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos."

Se trata de un recurso que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria, si no también con la calidad precisa, en función de las directrices de la planificación económica, de acuerdo con las previsiones de la ordenación territorial y en la forma que la propia dinámica social demanda.

Desde la publicación de la Ley de Aguas, de 2 de agosto de 1985 y, sobre todo, desde la incorporación de España a la Unión Europea (UE) en igualdad de derechos y deberes con el resto de los países miembros, han sido muchas las medidas legislativas que, con distinto rango normativo, se han ido adoptando progresivamente con la finalidad de proteger los recursos hídricos existentes y de armonizar nuestra legislación con la europea.

Así pues, la normativa vigente en materia de aguas se encuentra, hoy en día, dispersa en una amplia variedad de herramientas legislativas que presentan distintos niveles de competencia –europeo (directivas), nacional (real decretos, órdenes, etc.) o autonómico (leyes, decretos legislativos)-, ámbitos de aplicación (aguas de consumo humano, aguas subterráneas, aguas destinadas a la producción de agua potable, etc.), y aspectos a regular (parámetros de calidad, frecuencias de muestreo y análisis, etc.).

No obstante, en los próximos años, está previsto que muchas de las normas actuales queden derogadas por la Directiva 2000/60/CE (y aquellas que la modifiquen), por la cual se establece un marco comunitario de actuación para la protección de las *aguas superficiales continentales, de transición, costaneras y subterráneas*, para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el medio ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar los efectos de las inundaciones y las sequías.

Así, transcurridos siete años desde la entrada en vigor de esta Directiva, que tuvo lugar el 22.12.2000, queda derogada la legislación siguiente:

- Directiva 75/440/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros,
- Decisión 77/795/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1977, por la cual se establece un procedimiento común de intercambio de informaciones relativo a la calidad de las aguas continentales superficiales en la Comunidad,
- Directiva 79/869/CEE del Consejo, de 9 de octubre de 1979, relativa a los métodos de medida y a la frecuencia de los muestreos y del análisis de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros.
- Del mismo modo, transcurridos trece años desde la entrada en vigor de la Directiva 2000/60/CE, quedarán derogadas las Directivas siguientes:
- Directiva 78/659/CEE del Consejo, de 18 de julio de 1978, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces,
- Directiva 79/923/CEE del Consejo, de 30 de octubre de 1979, relativa a la calidad exigida a las aguas para la cría de moluscos,
- Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas substancias peligrosas, y
- Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas substancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad (excepto su artículo 6, que quedó derogado a partir de la fecha de entrada en vigor de la Directiva 2000/60/CE).

En la Directiva 2000/60/CE, también denominada Directiva Marco del Agua, que se caracteriza por presentar una visión global y un marco de acción local, se especifican las medidas a tomar para conseguir la protección integrada del agua y la calidad química y ecológica de ésta, mediante la reducción progresiva de la contaminación existente y, en el caso de las denominadas sustancias peligrosas prioritarias, mediante el cese o la progresiva eliminación de vertidos, emisiones y fugas. Las sustancias que esta directiva establece como de interés prioritario en el agua (33 en total) se encuentran recogidas en una lista dinámica (Decisión No. 2455/2001/EC) que se revisa cada cuatro años. Aparte del control de los compuestos incluidos en esta lista, los aspectos biológicos e hidromorfológicos toman relevancia en la diagnosis integrada de la calidad.

Como complemento a esta Directiva se ha adoptado recientemente a nivel europeo la Directiva 2006/118/CE, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, y se ha propuesto otra relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE (COM(2006) 397 final) y en la que se definen concentraciones máximas admisibles y medias anuales para las sustancias consideradas como prioritarias y otros contaminantes en aguas superficiales y biota (ver tabla 1).

Como complemento a la Directiva Marco del Agua también se ha adoptado a nivel español el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, en el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de *consumo humano*, que deroga el anterior Real Decreto 1138/1990 de 14 de septiembre por el que se trasladaba la Directiva comunitaria 80/778/CEE, de 15 de julio de 1980, y con el cual queda incorporada al ordenamiento jurídico español la Directiva comunitaria 98/83/CE. Los parámetros químicos regulados en este Real Decreto se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 1. Normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y otros contaminantes

MA: media anual; CMA: concentración máxima admisible. Unidad: [µg/l] para columnas 4 a 7 y [µg/kg] para columna 8.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	Nombre de la sustancia	Número CAS	MA-NCA Aguas superficiales continentales	MA- NCA Otras aguas superficiales	CMA- NCA Aguas superficiales continentales	CMA- NCA Otras aguas superficiales	NCA Biota
(1)	Alacloro	15972-60-8	0.3	0.3	0.7	0.7	
(2)	Antraceno	120-12-7	0.1	0.1	0.4	0.4	
(3)	Atrazina	1912-24-9	0.6	0.6	2.0	2.0	
(4)	Benceno	71-43-2	10	8	50	50	
(5)	Difenileter bromado	32534-81-9	0.0005	0.0002	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(6)	Cadmio y sus compuestos <i>(dependiendo de las clases de dureza del agua)</i>	7440-43-9	≤ 0.08 (Clase 1) 0.08 (Clase 2) 0.09 (Clase 3) 0.15 (Clase 4) 0.25 (Clase 5)	0.2	≤ 0.45 (Clase 1) 0.45 (Clase 2) 0.6 (Clase 3) 0.9 (Clase 4) 1.5 (Clase 5)		
(6a)	Tetracloruro de carbono	56-23-5	12	12	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(7)	C10-13 Cloroalcanos	85535-84-8	0.4	0.4	1.4	1.4	
(8)	Clorofenvinfos	470-90-6	0.1	0.1	0.3	0.3	
(9)	Cloropirifos (Cloropirifos-etil)	2921-88-2	0.03	0.03	0.1	0.1	
(9a)	Ciclodiene plaguicidas: Aldrina Dieldrina Endrina Isodrina	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Σ=0.01	Σ=0.005	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(9b)	DDT total	<i>no aplicable</i>	0.025	0.025	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
	para-para-DDT	50-29-3	0.01	0.01	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	

(1) N°	(2) Nombre de la sustancia	(3) Número CAS	(4) MA-NCA Aguas superficiales continentales	(5) MA- NCA Otras aguas superficiales	(6) CMA- NCA Aguas superficiales continentales	(7) CMA- NCA Otras aguas superficiales	(8) NCA Biota
(10)	1,2-Dicloroetano	107-06-2	10	10	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(11)	Diclorometano	75-09-2	20	20	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(12)	Di(2-etilhexil)-ftalato (DEHP)	117-81-7	1.3	1.3	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(13)	Diurón	330-54-1	0.2	0.2	1.8	1.8	
(14)	Endosulfán	115-29-7	0.005	0.0005	0.01	0.004	
(15)	Fluoranteno	206-44-0	0.1	0.1	1	1	
(16)	Hexaclorobenceno	118-74-1	0.01	0.01	0.05	0.05	10
(17)	Hexaclorobutadieno	87-68-3	0.1	0.1	0.6	0.6	55
(18)	Hexaclorociclohexano	608-73-1	0.02	0.002	0.04	0.02	
(19)	Isoproturón	34123-59-6	0.3	0.3	1.0	1.0	
(20)	Plomo y sus compuestos	7439-92-1	7.2	7.2	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(21)	Mercurio y sus compuestos	7439-97-6	0.05	0.05	0.07	0.07	20
(22)	Naftaleno	91-20-3	2.4	1.2	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(23)	Níquel y sus compuestos	7440-02-0	20	20	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(24)	Nonilfenol (4-(para)Nonilfenol)	104-40-5	0.3	0.3	2.0	2.0	
(25)	Octilfenol ((4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil)- fenol))	140-66-9	0.1	0.01	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(26)	Pentaclorobenceno	608-93-5	0.007	0.0007	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	¡Error! Marcador no definido.
(27)	Pentaclorofenol	87-86-5	0.4	0.4	1	1	
(28)	Hidrocarburos poliaromáticos (HAP)	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	Nombre de la sustancia	Número CAS	MA-NCA Aguas superficiales continentales	MA- NCA Otras aguas superficiales	CMA- NCA Aguas superficiales continentales	CMA- NCA Otras aguas superficiales	NCA Biota
	Benzo(a)pireno	50-32-8	0.05	0.05	0.1	0.1	
	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	Σ=0.03	Σ=0.03	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9					
	Benzo(g,h,i)-perileno	191-24-2	Σ=0.002	Σ=0.002	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
	Indeno(1,2,3-cd)-pireno	193-39-5					
(29)	Simazina	122-34-9	1	1	4	4	
(29a)	Tetracloroetileno	127-18-4	10	10	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(29b)	Tricloroetileno	79-01-6	10	10	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(30)	Compuestos de tributiltín (tributiltín-catión)	36643-28-4	0.0002	0.0002	0.0015	0.0015	
(31)	Triclorobencenos (todos los isómeros)	12002-48-1	0.4	0.4	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(32)	Triclorometano	67-66-3	2.5	2.5	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	
(33)	Trifluralina	1582-09-8	0.03	0.03	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>	

Tabla 2. Parámetros químicos regulados en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Parámetro	Valor paramétrico
1. Antimonio	5,0 µg/l
2. Arsénico	10 µg/l
3. Benceno	1,0 µg/l
4. Benzo(a)pireno	0,010 µg/l
5. Boro	1,0 mg/l
6. Bromato:	
A partir de 01/01/2009	10 µg/l
De 01/01/2004 a 31/12/2008	25 µg/l
7. Cadmio	5,0 µg/l
8. Cianuro	50 µg/l
9. Cobre	2,0 mg/l
10. Cromo	50 µg/l
11. 1,2-Dicloroetano	3,0 µg/l
12. Fluoruro	1,5 mg/l
13. Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA)	0,10 µg/l
Suma de:	
Benzo(b)fluoranteno	µg/l
Benzo(ghi)perileno	µg/l
Benzo(k)fluoranteno	µg/l
Indeno(1,2,3cd)pireno	µg/l
14. Mercurio	1,0 µg/l
15. Microcistina	1 µg/l
16. Níquel	20 µg/l
17. Nitrato	50 mg/l

Parámetro	Valor paramétrico
18. Nitritos:	
Red de distribución	0,5 mg/l
A la salida de la ETAP/depósito	0,1 mg/l
19. Total de plaguicidas	0,50 µg/l
20. Plaguicida individual	0,10 µg/l
Excepto por los de:	
Aldrina	0,03 µg/l
Dieldrina	0,03 µg/l
Heptacloro	0,03 µg/l
Heptacloro epóxido	0,03 µg/l
21. Plomo:	
A partir de 01/01/2014	10 µg/l
De 01/01/2004 a 31/12/2013	25 µg/l
22. Selenio	10 µg/l
23. Trihalometanos (THMs):	
Suma de:	
A partir de 01/01/2009	100 µg/l
De 01/01/2004 a 31/12/2008	150 µg/l
Bromodiclorometano	µg/l
Bromoformo	µg/l
Cloroformo	µg/l
Dibromoclorometano	µg/l
27. Tricloroetano + Tetracloroetano	10 µg/l

Tabla 3. Parámetros químicos que se controlan según las especificaciones del producto, regulados en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Parámetro	Valor paramétrico	Notas
1. Archilamida.	0,10 µg/l	(1)
2. Epiclorhidrina	0,10 µg/l	(1)
3. Cloruro de vinilo	0,50 µg/l	(1)

(1) Estos valores paramétricos corresponden a la concentración monomérica residual en el agua, calculada conforme a las características de la migración máxima del polímero correspondiente en contacto con el agua.

Estas listas contienen, como puede verse, una variedad de compuestos orgánicos, inorgánicos i metales, considerados como peligrosos para la salud humana i/o del medio ambiente. Muchos de estos compuestos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los plaguicidas, y la mayor parte de los metales, han sido objeto de estudio y regulación durante décadas. Otros, por el contrario, han sido incluidos en las listas de sustancias prioritarias recientemente. Éste es el caso, por ejemplo, de los alquifenoles (productos de degradación de detergentes de tipo alquifenol etoxilado) o de los difeniléteres bromados (utilizados fundamentalmente como retardantes de llama), considerados hasta hace poco como contaminantes emergentes.

Para aplicar la mencionada Directiva Marco del Agua, los Estados miembros deberán definir todas las cuencas hidrográficas pertenecientes a su territorio e incluirlas en las correspondientes demarcaciones hidrográficas. Igualmente, habrán de designar la autoridad competente apropiada para la aplicación de las normas de la Directiva en cada demarcación hidrográfica ubicada en su territorio y, si se trata de cuencas que abastecen el territorio de más de un Estado miembro, deberán velar para que se incluyan en una Demarcación internacional.

A los cuatro años de la entrada en vigor de la presente Directiva, los Estados miembros habrán realizado un análisis de las características de cada distrito hidrográfico, un estudio de la incidencia de la actividad humana sobre las aguas, un análisis económico de su uso, y un registro de las zonas que necesitan una protección especial, y a los nueve años deberán elaborar un plan de gestión y un programa de medidas en cada distrito geográfico teniendo en cuenta los resultados de los análisis y estudios anteriores. De esta manera se prevé conseguir un buen estado de las aguas para finales del 2015. El agua deja de ser considerada exclusivamente como un recurso y se contempla como un elemento básico de los ecosistemas hídricos y una parte fundamental para el sostenimiento de una buena calidad ambiental.

La Directiva 2000/60/CE ha quedado parcialmente incorporada al ordenamiento jurídico estatal mediante el artículo 129 de la Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social, que modifica diversos preceptos del Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el cual se aprobaba el texto refundido de la Ley de Aguas. El ámbito territorial de las Demarcaciones Hidrográficas correspondientes a cuencas intercomunitarias e internacionales se ha fijado mediante el Real Decreto 125/2007, de 2 de febrero, y las autoridades competentes, que en el caso de las Demarcaciones correspondientes a cuencas intercomunitarias e internacionales han adoptado la forma de Comité de Autoridades Competentes, se han regulado en el Real Decreto 126/2007, de 2 de febrero. El último acto normativo

adoptado por el Estado español en cumplimiento de la Directiva 2000/60/CE ha sido el Real Decreto 907/2007, de 6 de julio, por el cual se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica.

3. Contaminantes emergentes

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas.

Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como emergentes.

Los contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Los contaminantes emergentes son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, razón por la cual y a su vez consecuencia de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y a la como consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic M *et al.*, 2003).

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua. Éste es el caso de los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y sus derivados y las parafinas cloradas. Otros compuestos, como los pesticidas, ya estaban sujetos a legislación en el agua, pero el descubrimiento de productos de degradación tóxicos, ha renovado el interés por los mismos. Por último, en otros casos, como en el de los detergentes perfluorados, o los fármacos, la toma de conciencia del riesgo que ocasiona su presencia en el medio ambiente es relativamente reciente, y no se tienen aún datos suficientes para una valoración apropiada de su impacto. Además, muchos de ellos, como por ejemplo los retardantes de llama bromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y algunos fármacos, son disruptores endocrinos, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos, de las que una de las más alarmantes y mejor documentadas es la feminización en organismos acuáticos superiores.

Algunos equipos científicos españoles han trabajado intensamente durante los últimos años en la investigación de algunas de estas clases de contaminantes emergentes (detergentes de tipo alquilfenol etoxilado, estrógenos, retardantes de llama bromados, y algunos fármacos), como resultado de lo cual se han puesto a punto ya algunos métodos analíticos para su determinación en distintas matrices ambientales

(fundamentalmente aguas superficiales y residuales, y sedimentos), y se han generado datos sobre su presencia y destino en este tipo de compartimentos ambientales. Sin embargo, otras clases de contaminantes emergentes, como los compuestos perfluorados y las parafinas cloradas han sido muy poco estudiados todavía, tanto a nivel nacional como internacional.

De acuerdo con las numerosas revisiones bibliográficas realizadas en los últimos años tanto por los autores de este informe como por otros grupos científicos internacionales, entre las clases de contaminantes emergentes que demandan una mayor y más urgente atención (debido a la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos y de métodos para su análisis, y a las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente) se encuentran:

- los retardantes de llama bromados
- los cloroalcanos
- los pesticidas polares
- los compuestos perfluorados
- los fármacos
- las drogas de abuso, y
- los metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

3.1. Retardantes de llama bromados

Los retardantes de llama bromados (BFRs), entre los que destacan el tetrabromo bisfenol A (TBBPA), el hexabromociclododecano (HBCD), y los polibromodifeniléteres (PBDEs), se emplean en una gran variedad de productos comerciales, tales como muebles, plásticos, tejidos, pinturas, aparatos electrónicos, etc. La producción de retardantes de llama a nivel mundial es de 200.000 toneladas por año, de las cuales cerca de 47.000 corresponden a PBDEs (Birnbaum LS, Staskal DF, 2004). La preocupación por estos compuestos radica básicamente en su gran ubicuidad, ya que se han detectado en un amplio abanico de muestras, tanto humanas como animales y medioambientales, y en áreas, además, alejadas de las zonas de mayor producción y uso (Meironyte D *et al.* 1999; Noren K, Meironyte D y Noren K, 2000; Bergman A Birnbaum LS, Staskal DF, 2004; Alae M, 2003). Esta circunstancia, su persistencia, biodisponibilidad, y algunos indicios sobre posibles efectos adversos, no completamente demostrados, como neurotoxicidad, disrupción endocrina y cáncer, han motivado la aplicación del principio de precaución y la consiguiente adopción de medidas legislativas para su control en agua a nivel europeo. Para su análisis, se han empleado diversos métodos, todos ellos basados en la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de los cuales el método de dilución isotópica en combinación con GC-MS de alta resolución es el indicado como método de elección (Alae M, 2003; Covaci A *et al.*, 2003). La dificultad de su análisis radica, sobre todo, en el hecho de que existen un gran número de congéneres de PBDEs diferentes (209 en total) con diferentes estructuras y propiedades. Las principales cuestiones que esperan respuesta en relación con estos compuestos son cómo y dónde se liberan al medio ambiente, las vías de exposición, el destino que siguen en el medio ambiente, y evidencias firmes sobre su posible impacto y efectos. Estudios realizados previamente por el equipo investigador del Dr. Barceló han demostrado la presencia de estos compuestos en sedimentos y peces de ríos españoles (Eljarrat E *et al.*, 2004; Eljarrat *et al.*, 2005a; Labandeira A *et al.*, 2006).

3.2. Parafinas cloradas

Las parafinas cloradas son formulaciones industriales consistentes en mezclas técnicas

de alcanos de cadena lineal policlorados, con cadenas hidrocarbonadas (HC) que varían entre 10 y 30 C, y porcentajes de cloro comprendidos entre 30 y 70%. Las mezclas comerciales se dividen según la longitud de la cadena HC en parafinas cloradas de cadena corta, con 10 a 13 átomos de C, de cadena media, con 14 a 17 átomos de C, y de cadena larga, con 18 a 30 átomos de C. Estas formulaciones industriales, que están formadas por mezclas complejas de un gran número de sustancias isoméricas, se caracterizan por presentar una baja presión de vapor (10^{-5-6} mmHg), una viscosidad alta, y propiedades como retardantes de llama y estabilizantes químicos, propiedades que se han explotado en su empleo fundamentalmente como aditivos en fluidos de corte y lubricantes usados en carpintería metálica y en la industria automovilística, y como plastificantes en materiales de PVC, en pinturas, adhesivos, etc.

La producción mundial de las aproximadamente 200 formulaciones comerciales que existen se estima en unas 300.000 toneladas por año, y de ellas las más utilizadas, y también las más tóxicas, han sido las de cadena corta (United Nations Environmental Programme. Environmental Health Criteria 181). Estas sustancias han sido calificadas como muy tóxicas para los organismos acuáticos, se ha observado bioacumulación en algunas especies, son persistentes, se han encontrado en material biológico procedente del ártico, lo que indica que pueden ser transportadas a grandes distancias, y presentan una degradación lenta (tanto química como biológica). A la vista de los informes científicos sobre sus riesgos, estas sustancias se han incluido en la lista de sustancias prioritarias en el agua de la UE, y se han puesto limitaciones a su comercialización y uso. En EEUU, por el contrario, no se han fijado límites para estos compuestos, a pesar de que las parafinas con una media de 12 átomos de carbono en su cadena y un grado de cloración del 60% han sido catalogadas por la Agencia para la Investigación del Cáncer como posibles carcinógenos humanos (cáncer de hígado, renal, del tiroides, en ratas).

Las parafinas cloradas no tienen un origen natural conocido y, por tanto, los niveles presentes en el medio ambiente son un resultado de su producción y uso (desecho inadecuado de productos y residuos o *leaching* de polímeros, pinturas, etc.). Debido a su baja volatilidad y solubilidad en agua, y a su carácter lipofílico, presentan una fuerte tendencia a adsorberse en sedimentos en donde se observan las concentraciones más altas, sobre todo en áreas próximas a zonas de producción, y también a bioacumularse, habiéndose encontrado en aves, peces, mamíferos, etc. a niveles de hasta 12 mg/Kg. En humanos, también se ha detectado su presencia en diferentes órganos con concentraciones de hasta 190 $\mu\text{g/Kg}$ en tejido adiposo, mientras que en aguas (en donde pueden estar presentes mayormente adsorbidos a la materia particulada) los niveles son mucho más bajos, de pocos $\mu\text{g/L}$, y concentraciones igualmente bajas han sido detectadas en los escasos estudios llevados a cabo hasta ahora en la atmósfera.

El análisis de las parafinas cloradas presenta una gran dificultad debido, por un lado, a la extrema complejidad de las mezclas, que contienen miles de congéneres individuales y con una gran variedad de propiedades físico-químicas, y, por otro, a la escasez de patrones individuales (Eljarrat E, Barcelo D, 2006). Estas circunstancias hacen que su análisis requiera el empleo de procedimientos de purificación exhaustivos y técnicas de análisis selectivas, de las cuales la más utilizada es la GC-MS en modo de ionización negativa. No obstante, con los métodos desarrollados hasta ahora sólo se han podido obtener estimaciones globales de su presencia en el medio ambiente, no datos acerca de las concentraciones exactas de los compuestos individuales.

En este contexto, las necesidades de investigación expresadas por distintos organismos oficiales hacen referencia al desarrollo de métodos de análisis más sensibles y selectivos que permitan obtener datos más fiables sobre su presencia en los distintos compartimentos ambientales, y a la realización de otro tipo de estudios: metabólicos, cinéticos, toxicológicos, etc. En España, que los autores tengan conocimiento, sólo hay

un grupo de investigación (el de la Dra. M^a Teresa Galcerán, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona) que haya trabajado en la determinación de estos compuestos en el medio ambiente acuático (Castells P *et al.*, 2003; Castells P *et al.*, 2004a; Parera J *et al.*, 2004).

3.3. Pesticidas polares y metabolitos

Los pesticidas, en especial los más apolares, debido a la regulación de que han sido objeto, se han estudiado durante décadas y en consecuencia se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio ambiente acuático. Sin embargo, en los últimos años, la preocupación en torno a estos compuestos se centra en sus productos de degradación, que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que, sin embargo, se ha visto que pueden ser más ubicuos y tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan. La mayoría de los productos de degradación de pesticidas son compuestos polares, muchos de ellos quirales, para cuya determinación la técnica más idónea es la de cromatografía de líquidos-espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) (Geerdink RB *et al.*, 2002).

Algunos de ellos, como los productos de degradación del DCPA (monoácido y diácido), del alacloro (ácido sulfónico), y de otras acetanilidas y triazinas han sido incluidos en la lista de contaminantes candidatos (Contaminants Candidate List, CCL) de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA), y se encuentran entre las líneas de investigación de numerosos grupos científicos, tanto a nivel internacional como nacional (Mallat E, Barcelo D, 1998; Santos TCR *et al.*, 1998; Santos TC *et al.*, 2000a; Santos TCR *et al.* 2000b; Penuela GA, Barcelo D, 2000; Martinez K, Barcelo D, 2001a).

3.4. Compuestos perfluorados

Los detergentes perfluorados son un claro ejemplo de compuestos de uso industrial que han sido utilizados durante décadas en un amplio número de sectores, y que ahora se descubren como contaminantes muy peligrosos y ampliamente distribuidos en el medio ambiente. En el centro de las investigaciones y la polémica que rodea a estos compuestos se sitúan el perfluorooctano sulfonato o PFOS y el ácido perfluorooctanoico o PFOA. El perfluorooctano sulfonato se ha usado como refrigerante, detergente, y polímero, en preparados farmacéuticos, retardantes de llama, lubricantes, adhesivos, cosméticos, insecticidas, etc. El PFOA, por su parte, se utiliza en la fabricación de fluoropolímeros (PTFE) y fluoroelástomeros (PVDF) empleados en una gran variedad de productos comerciales como tejidos, alfombras, recipientes alimentarios, y automóviles. Ambos compuestos, según estudios recientes, son tóxicos y persistentes, el PFOA es además carcinogénico, y el PFOS presenta una fuerte tendencia a la bioacumulación (Schultz MM *et al.*, 2003).

A raíz de diversas investigaciones llevadas a cabo por 3M, el principal productor de estos compuestos en EEUU, y por la EPA, 3M acordó cesar la producción de este compuesto en el año 2000, pero la polémica en torno a este compuesto, el PFOA, y los surfactantes fluorados en general no ha terminado. En Europa, estos compuestos no han despertado aún la atención de las autoridades, pero dada la extensiva utilización de este tipo de polímeros en todos los ámbitos, cabe esperar que la problemática asociada a estos compuestos tenga similares dimensiones aquí.

Estos compuestos se han detectado en sangre e hígado humanos (a elevadas concentraciones, de hasta $\mu\text{g/mL}$ de sangre en estudios ocupacionales), en hígado y grasa de animales, y en aguas superficiales y subterráneas (Villagrasa M *et al.*, 2006).

Para su análisis se han empleado distintas técnicas como la resonancia magnética nuclear (RMN), GC-MS y LC-MS, de las cuales LC-tándem MS con ionización por electrospray es considerada como la más adecuada. Los aspectos que requieren una investigación más urgente son el estudio de las fuentes de entrada en el medio ambiente y las vías de exposición en humanos, los niveles en agua, aire, suelos, sedimentos y biota, su destino en el medio ambiente, y datos sobre su degradación química (Villagrasa M *et al.*, 2006). En opinión de algunos científicos la problemática ambiental asociada a estos compuestos puede alcanzar dimensiones comparables a la provocada por los DDT, PCBs, dioxinas y otros compuestos.

3.5. Fármacos

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos. El consumo de fármacos en los países de la UE se cifra en toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a las de los pesticidas (Jones OA *et al.*, 2001).

Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 con la identificación en aguas residuales en EEUU del ácido clofíbrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre (clofibrato, etofilin clofibrato, y etofibrato). Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 que el tema de los fármacos en el medio ambiente ha surgido con fuerza, como demuestran los numerosos artículos publicados desde entonces, los cuales han despertado un gran interés científico y social (tal y como ocurrió en España tras la publicación en la prensa de algunos de los resultados obtenidos por el equipo de investigación del Dr. Barceló: *El Periódico*, 26 Octubre 2005; *El País*, 17 Enero 2006; *El global*, 30 Enero 2006).

Entre los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los analgésicos/antiinflamatorios como el ibuprofeno y el diclofenac, los antiepilépticos como la carbamacepina, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol, y los β -bloqueantes como el metoprolol. A éstos cabe añadir los, cada vez más, utilizados en veterinaria, en actividades como la acuicultura, la ganadería, y la avicultura. Según las propiedades físico-químicas de los fármacos y sus metabolitos y productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. En consecuencia, para una evaluación realista del medio acuático es necesario un estudio integrado agua subterránea-suelo/sedimento-agua superficial-suelo. Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, β -bloqueantes, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. (Hernando MD *et al.*, 2006a).

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o μ g/L, mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo (la vida media del ácido clofíbrico, por ejemplo, se estima en 21 años), alcanzan concentraciones de hasta g/Kg (Hernando MD *et al.*, 2006a; Díaz-Cruz MS, Barcelo D, 2005). Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el

diclofenac, la carbamacepina, o el ácido clofíbrico) en aguas potables (Bedner M, Maccrehan WA, 2006).

En muchos casos, las consecuencias de su presencia en el medio ambiente no están aún claras, pero en otros el riesgo parece evidente, y alarmante. Así, por ejemplo, el diclofenac, aparte de afectar a los riñones en los mamíferos, se ha asociado (como consecuencia de su uso en veterinaria) con la desaparición de los buitres blancos en la India y Pakistán, lo que supone, según el autor de este estudio (Fent K *et al.*, 2006), un desastre ecológico comparable al acontecido en el pasado con el DDT. Otro ejemplo es el del propanolol, que el equipo de investigación del Dr. Barceló ha detectado en múltiples ocasiones en España (Hernando MD *et al.*, 2006b), y que se ha visto tiene efectos sobre el zooplancton, así como sobre los organismos bentónicos. (Fent K *et al.*, 2006)

Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo hasta ahora, algunos fármacos están siendo considerados por la US EPA como posibles candidatos a ser incluidos en la lista de los contaminantes orgánicos prioritarios en el agua potable, como es el caso del diclofenac (antirreumático), la carbamacepina (antiepiléptico), y el cloranfenicol (antibiótico). En la UE, por el momento, no se han fijado límites máximos en el agua potable, y por tanto, no es necesario el seguimiento de tales compuestos, sin embargo, lo más probable es que en un futuro próximo sean regulados.

Actualmente en Europa hay más de 3000 ingredientes activos permitidos para su uso en el cuidado de la salud. Sin embargo, desde que se detectara el primer residuo de ácido clofíbrico hasta el momento, únicamente unos 100 de ellos han sido alguna vez analizados en diferentes compartimentos medioambientales. La necesidad de seguir trabajando en esta línea de investigación, en la que se debe incluir el estudio de los metabolitos y los productos de transformación (Miao XS *et al.*, 2005; Bedner M, Maccrehan WA, 2006), es, por tanto, evidente.

Por el momento el número de artículos dedicados al análisis de fármacos en aguas es muy superior al del análisis en matrices sólidas (Díaz-Cruz S *et al.*, 2003; Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005; Hernando MD *et al.*, 2006a). Ello probablemente es debido a la gran complejidad que representa el estudio de tales matrices. Sin embargo, los avances tecnológicos habidos en el campo de la química analítica permiten afrontar hoy por hoy este reto con grandes probabilidades de éxito.

Para el análisis de fármacos se han empleado fundamentalmente la cromatografía de gases y la de líquidos con espectrometría de masas, pero la tendencia es a emplear, tanto en una como en otra, la espectrometría de masas en tándem para poder diferenciar entre posibles isómeros (Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005; Petrovic *et al.*, 2005; Petrovic M, Barceló D, 2006). Los grupos de fármacos que en la actualidad se consideran más peligrosos y demandan investigación son:

- los antibióticos, por la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas resistentes que hagan que estos compuestos resulten ineficaces para el fin para el que fueron diseñados (Díaz-Cruz S *et al.*, 2003) (los antibióticos ocupan el tercer puesto en volumen de uso de todos los fármacos empleados en medicina humana, y el 70% de los empleados en medicina veterinaria),
- los medios de contraste en rayos X, porque son muy persistentes, no resultan eliminados en las plantas de tratamiento, y alcanzan fácilmente las aguas subterráneas por percolación a través de suelos.
- los citostáticos, porque debido a su gran potencia farmacológica, exhiben con frecuencia propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas, y, al igual que los anteriores, parecen presentar una eliminación negligible en los procesos de depuración, y

- los estrógenos, utilizados fundamentalmente como anticonceptivos y para el tratamiento de desórdenes hormonales tan frecuentes como la menopausia, que son los responsables en muchos casos de la aparición de fenómenos de feminización, hermafroditismo, y disminución de la fertilidad.

Nuestro equipo de investigación ha venido trabajando en el pasado en el desarrollo y aplicación de métodos analíticos para la determinación simultánea de hasta diez estrógenos (libres y conjugados) y de hasta 29 fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas en muestras ambientales. Con ellos ha obtenido resultados de gran relevancia a nivel internacional que han permitido, por ejemplo, evidenciar, por primera vez en España, la existencia de fenómenos de feminización en peces (carpas) (Sole M *et al.*, 2000; Petrovic M *et al.*, 2002a).

3.6. Drogas

El estudio de las drogas de abuso tiene un doble objetivo: por un lado, determinar la presencia, el destino y los posibles efectos de las drogas más consumidas y sus principales metabolitos en el medio ambiente acuático, y, por otro, estimar a partir de los datos ambientales obtenidos en aguas superficiales o residuales el consumo de drogas en las áreas investigadas. Este tipo de estudios, de los cuales sólo existen unos cuantos precedentes en el mundo (Petrovic M *et al.*, 2008), son importantes, primero, porque, según el World Drug Report 2006 de la Oficina contra la Droga y Delito de Naciones Unidas, España es tras EEUU el país con una mayor prevalencia de consumo de cocaína, y, segundo, porque este tipo de estudios podrían ser una alternativa más rápida, económica y fiable que los indicadores que se utilizan en la actualidad para evaluar el consumo de drogas basados en encuestas, estadísticas criminales, médicas, etc.

Según una revisión bibliográfica reciente (Pizzolato T *et al.*, 2007), la técnica más adecuada para el análisis de la mayoría de estos compuestos es la cromatografía de líquidos acoplada a MS/MS, técnica con la que se obtiene una gran fiabilidad en la identificación de los compuestos objeto de estudio, lo que es primordial en el análisis de sustancias prohibidas.

4. Ejemplos de estudios de contaminantes emergentes en España.

4.1. Río Ebro

El río Ebro ha sido objeto de intenso estudio en los últimos años en el marco del proyecto europeo AQUATERRA (Integrated modelling of the river-sediment-soil-groundwater system; advanced tools for the management of catchment areas and river basins in the context of global change; <http://www.attempto-projects.de/aquaterra>). En la cuenca del río Ebro hay unos 2,8 millones de habitantes, una extensa actividad agrícola y ganadera, y cierta actividad industrial. Entre los contaminantes más relevantes en esta cuenca cabría destacar los fármacos, que no son completamente eliminados por las EDARs, y los plaguicidas procedentes de actividades agrícolas. Estimaciones hechas en el marco del proyecto AQUATERRA indican que plaguicidas como la atrazina y la simazina, utilizadas entre otras cosas para el cultivo de maíz y de la vid, presentan unas cargas anuales en el río Ebro de 800 y 500 Kg, respectivamente. El mismo tipo de cálculo aplicado a los fármacos que más se encuentran en el río Ebro, como el acetaminofen (paracetamol), el atenolol (beta-bloqueante), la carbamacepina (usada para la epilepsia) o el ibuprofeno (anti-inflamatorio), indica que de cada uno de estos fármacos se vierten al río, después de pasar por las EDARs, unos 100 Kg aproximadamente en toda la cuenca. En total se ha hecho un seguimiento de unos 30 fármacos que representan unos 3.000 Kg al año, o

sea 3 toneladas de fármacos. Esta cantidad es la que llega finalmente al río ya que la carga a la entrada de la EDARs se estima que es unas 5 veces más elevada (teniendo en cuenta el porcentaje de eliminación de estos fármacos en las depuradoras), es decir, que a las EDARs llegarían unas 15 toneladas de fármacos al año en toda la cuenca. Estos datos, no obstante, no son de extrañar; los niveles encontrados son similares a los observados en otros países como Alemania. Por otra parte, si además de los fármacos se tienen en cuenta los diferentes plaguicidas, la carga anual del río Ebro puede fácilmente llegar a las 7-8 toneladas de contaminantes anuales tirando por lo bajo (Gros M *et al.*, 2007).

En el estudio anterior también se pudo comprobar que las zonas donde el caudal es bajo, por ejemplo 10 metros cúbicos por segundo, como sucede en el río Arga a la altura de Puente de la Reina en Navarra, tienen niveles mucho más elevados de contaminantes que las zonas de caudal más alto, por ejemplo, en Torres de Segre, donde el caudal es de 145 metros cúbicos por segundo. Así, los niveles totales de fármacos determinados en el río Arga eran de 600 nanogramos por litro mientras que en Torres de Segre los niveles totales eran de 150 nanogramos por litro, a pesar de que el punto de toma de muestra de Torres de Segre se encuentra más río abajo y por tanto recibe más impacto de contaminantes.

Además de estos compuestos en la cuenca del río Ebro se han detectado otros contaminantes emergentes como los retardantes de llama polibromodifeniléteres (PBDEs) y el hexabromociclododecano (HBCD), encontrados en sedimentos a concentraciones de hasta 42 y 514 ng/g, respectivamente, y en peces a niveles de hasta 573 y 1643 ng/g, respectivamente (Eljarrat E *et al.*, 2004 y 2005a).

4.2. Río Llobregat

La cuenca del río Llobregat fue la primera cuenca española en la que se puso de manifiesto la existencia de fenómenos de feminización en peces ocasionados por la presencia de compuestos disruptores endocrinos con actividad estrogénica. Este preocupante hallazgo tuvo lugar en el curso de un programa de vigilancia llevado a cabo entre los años 1999 y 2002 en el que los niveles de estrógenos y detergentes de tipo alquilfenol etoxilado medidos en aguas y sedimentos en dos de los principales afluentes del Llobregat (los ríos Anoia y Cardener) fueron positivamente correlacionados con efectos de tipo estrogénico en peces, efectos que quedaron evidenciados por la presencia de concentraciones anormalmente elevadas de vitelogenina plasmática en carpas (la vitelogenina es una proteína precursora de la yema de los huevos utilizada como indicador de exposición a compuestos estrogénicos) y la existencia de peces intersex (es decir, peces con órganos reproductores masculinos y femeninos simultáneamente) (Sole M *et al.*, 2000; Petrovic M *et al.*, 2002a).

Estudios realizados con posterioridad en esta cuenca han evidenciado, además, la presencia de cloroparafinas de cadena corta (detectadas en agua a concentraciones de entre 0.3 y 2.1 µg/L) (Castells P *et al.*, 2003 y 2004b), drogas de abuso (detectadas a concentraciones de hasta 3.5 ng/L en el caso del éxtasis, y 10 y 111 ng/L, respectivamente, en el caso de la cocaína y su principal metabolito, la benzoilecgonina) (Huerta-Fontela M *et al.*, 2007), fármacos y productos para el cuidado y la higiene personal (ibuprofeno, diclofenac, ácido clofibrico, ácido acetilsalicílico y triclosan, detectados a concentraciones normalmente por debajo de 250 ng/L), y plaguicidas polares (2,4-D, MCPA, mecoprop y propanil, detectados a concentraciones inferiores por lo general a 100 ng/L) (Kuster M *et al.*, en prensa). En el caso de los plaguicidas los niveles encontrados no se consideran en un riesgo, sin embargo, en los otros casos, especialmente en el de las drogas y los fármacos y

productos para el cuidado y la higiene personal, la falta de información toxicológica ambiental no permite descartar efectos adversos en el medio ambiente acuático a largo término (Kuster M *et al.*, en prensa).

4.3. Río Ter

En el río Ter se ha investigado recientemente la presencia de varios contaminantes emergentes, algunos de ellos con actividad endocrina, en aguas tomadas en diferentes puntos a lo largo del río y en dos de sus afluentes (Terri y Gurri), así como en aguas residuales de entrada y salida de varias EDAR situadas en su cuenca. Los compuestos investigados fueron detergentes de tipo nonilfenol etoxilado (NPEO), nonilfenol (NP), octilfenol (OP), bisfenol A (BPA), ftalatos, alcohol etoxilados (AEO) y benzotiazoles. Las principales conclusiones de este estudio fueron que (a) los compuestos alquilfenólicos NPEO, NP y OP, y los alcohol etoxilados son compuestos ubicuos en las aguas residuales de las EDARs que, no obstante, se eliminan en gran medida mediante los procesos de tratamiento aplicados (eliminación mayor del 70%), de modo que las EDARs no contribuyen significativamente a los niveles encontrados de estos compuestos en las aguas del río, y (b) el grado de contaminación por estos compuestos no aumenta a medida que nos acercamos a la desembocadura, de modo que los niveles detectados son específicos de las actividades que se llevan a cabo en cada sitio.

4.4. Otras cuencas

Los estudios llevados a cabo para determinar la presencia de contaminantes emergentes en otras cuencas son bastante escasos y con frecuencia no especifican la cuenca concreta investigada, sino sólo el área de estudio (Galicia, área Mediterránea, etc.). Algunos ejemplos los constituyen los trabajos de Salgado-Petinal *et al.* (2006), Pozo *et al.* (2006), Ballesteros-Gómez *et al.* (2007), Castells *et al.* (2004a), y Parera *et al.* (2004).

Salgado-Petinal *et al.* (2006) estudiaron la presencia de varios polibromo difeniléteres en varios ríos gallegos (no especificados) en uno de los cuales detectaron tres de los congéneres investigados: el BDE-47 (0,38 ng/g), el BDE-100 (0,28 ng/g) y el BDE-99 (0,56 ng/g). BDE-85, BDE-154 y BDE-153 no fueron detectados (Salgado-Petinal C *et al.*, 2006).

Pozo *et al.* (2006) estudiaron la presencia de varias penicilinas y quinolonas en aguas superficiales del área Mediterránea en las que únicamente encontraron quinolonas a concentraciones por debajo normalmente de 100 ng/L (Pozo OJ *et al.*, 2006).

Ballesteros-Gómez *et al.* (2007) investigaron la presencia de bisfenol A y F y sus diglicidil éteres en tres ríos del sur de España (Guadalquivir, Rabanales y Dos Torres) en los que sólo detectaron BPA (a concentraciones entre 0.1 y 0.32 µg/L), con los niveles más elevados en el río Dos Torres.

Finalmente, estudios llevados a cabo en la cuenca del Besós han puesto de manifiesto la presencia de cloroparafinas de cadena corta en sedimentos a concentraciones de entre 0.25 y 3.26 µg/g (Castells P *et al.*, 2004a, Parera J *et al.*, 2004).

5. Conclusiones y valoración de la problemática asociada a los contaminantes emergentes.

El primer paso para dar respuesta a algunas de las muchas incógnitas que plantean los contaminantes emergentes es desarrollar métodos analíticos para la determinación

de estos contaminantes en matrices ambientales (aguas subterráneas, superficiales, potables, sedimentos, suelos, etc.).

Y los pasos siguientes, que resultan indispensables para tratar de conseguir una visión completa y realista de la problemática ambiental asociada a estos compuestos, son realizar:

- estudios ambientales
- estudios de biodisponibilidad
- estudios de degradación, y
- estudios de toxicidad

El fin último de estos estudios es identificar los compuestos y/o áreas más preocupantes, sobre los cuales poder actuar para mejorar la calidad del agua, optimizar la explotación de los recursos hídricos disponibles, o ambos.

Los estudios de biodisponibilidad resultan indispensables para evaluar correctamente el impacto ecológico de los contaminantes. Si bien es conocido que existen muchos factores que afectan a la biodisponibilidad de los contaminantes, no existe ningún consenso en cómo deben realizarse los estudios de evaluación de dicha biodisponibilidad. Existen diferentes métodos de evaluación, ya sea desde una perspectiva biológica o química. Dentro de los métodos biológicos se pueden citar diversos ensayos de bioluminiscencia, así como las extracciones in vitro. En lo que se refiere a los métodos químicos, existen básicamente tres aproximaciones:

- a partir de organismos vivos, midiendo la relación del contaminante en un tejido del organismo y en el medio (sedimento, suelo, etc.),
- a partir de muestreadores pasivos (un muestreador pasivo se basa en el proceso de partición de un contaminante entre el agua y un medio lipofílico),
- a partir de extracciones suaves o selectivas, dentro de estas extracciones destacan los métodos que utilizan sorbentes tales como el TENAX o las ciclodextrinas.

Estudios de degradación. La necesidad de investigar no sólo la presencia de los contaminantes emergentes en el medio ambiente acuático, sino también, la de sus productos de degradación (un área por lo general ignorada) ha sido formulada por diversos científicos en los últimos años (Tungudomwongsa H *et al.*, 2006; Wong CS, 2006; Sarmah AK *et al.*, 2006; Samarmah AK *et al.*, 2006). La formación de productos de degradación tiene lugar básicamente en dos escenarios: (i) en los procesos de depuración de aguas residuales (ii) y en el propio medioambiente acuático; y los procesos más comunes son los de biodegradación y los de fotodegradación. Este tipo de estudios se llevan a cabo en condiciones controladas (redox, temperatura, etc.) de laboratorio y más tarde se completan con estudios de campo en distintos compartimentos ambientales. Para la identificación de los productos formados, que es una tarea difícil y requiere del uso de tecnologías analíticas muy sofisticadas, se emplea fundamentalmente la técnica de cromatografía de líquidos o cromatografía de líquidos de ultraeficiencia (UPLC) acoplada a espectrometría de masas con analizadores de tiempo de vuelo (ToF).

Estudios de toxicidad. La evaluación de la calidad de las aguas requiere de la aplicación de metodologías tanto químicas como biológicas con las que poder detectar no sólo los contaminantes presentes en ellas sino también los posibles efectos indeseables que pueden ocasionar en el medio ambiente y la salud pública.

Los ensayos biológicos se presentan como tests innovadores e indicadores reales y rápidos de los efectos tóxicos de las aguas (Farré M, Barceló D, (2003). Sin embargo,

la aplicación de ensayos biológicos para el control rutinario de la calidad biológica de las aguas naturales es una práctica poco extendida. Su aplicación ha estado más dirigida al seguimiento de la calidad de aguas residuales de procedencia industrial (Markings L, Kimerle RA, 1979; Chen CY *et al.*, 2001) o hacia el desarrollo de técnicas de identificación y evaluación de efectos tóxicos, aplicadas, también en el ámbito industrial, como herramientas de control de calidad de aguas residuales (Mount I, Anderson-Carnahan L, 1998; Reemtsma T *et al.*, 1999). Las técnicas más utilizadas en medio ambiente para evaluar la toxicidad aguda de compuestos individuales, mezclas, y matrices ambientales son las de MicrotoxTM y ToxalertTM. La información proporcionada por éstas, que se basan en la utilización de bacterias (*V. fischeri*), a menudo se completa con la obtenida por otros tipos de bioensayos ecotoxicológicos en los se observan respuestas biológicas tales como la inhibición de procesos enzimáticos, inducción de metabolismo, o estrés oxidativo, en otros tipos de organismos.

Una adecuada valoración, por tanto, de la problemática ambiental que acarrea la presencia de contaminantes emergentes pasa por (i) desarrollar métodos de análisis sensibles y fiables para su determinación en matrices ambientales, (ii) aplicar dichos métodos en áreas consideradas de interés con el fin de determinar los niveles de los contaminantes investigados, el destino que sufren en el medio ambiente, su biodisponibilidad, el tipo de transformaciones (biodegradación, fotodegradación, etc.) que experimentan, los metabolitos y productos de degradación que se forman, y su toxicidad (efectos) y, finalmente, (iii) identificar los compuestos y las zonas geográficas que merecen especial atención, y sobre los cuales es posible actuar tomando medidas que permitan mejorar la calidad de las aguas, optimizar la explotación de los recursos hídricos, y proteger la salud del hombre y el medio ambiente.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la principal vía de entrada de contaminantes emergentes al medio ambiente acuático son las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). La mayoría de los contaminantes orgánicos conocidos se eliminan en mayor o menor medida mediante los métodos tradicionales de tratamiento de agua (primario o físico-químico y secundario o biológico) y, en mayor grado, mediante los tratamientos terciarios (ozonización, filtración en carbón activo, etc.), cada vez más aplicados. No obstante, hay otros que no resultan eliminados y permanecen en las aguas residuales de salida de las EDARs, como es el caso de algunos fármacos. Otra posibilidad es que los compuestos resulten sólo parcialmente degradados y formen subproductos aun más tóxicos que los compuestos originales, como es el caso de los detergentes de tipo alquilenol etoxilado.

En nuestro país, la mayoría de las EDARs incluyen tratamiento primario y secundario. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el uso de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales, como los bioreactores de membrana (MBR), la nanofiltración/ultrafiltración y la ósmosis inversa, así como las tecnologías que emplean procesos de oxidación avanzada, entre otras, pueden ser una solución muy eficaz y viable para garantizar una mejor eliminación y depuración de las aguas.

Así, por ejemplo, en una planta piloto de MBR (este dispositivo combina procesos biológicos con la tecnología de membranas) instalada en la EDAR de Rubí desde Abril de 2004, se ha podido comprobar que la eliminación de detergentes y compuestos farmacéuticos era mayor que la conseguida en la misma planta con los procesos de tratamiento convencionales (González S *et al.*, 2007; Radjenovic J *et al.*, 2007).

Las soluciones que se apunta para conseguir una mayor calidad química del agua pasan por promover la reutilización de las aguas residuales depuradas (actualmente muy baja), regular o bien restringir el uso de productos peligrosos, mejorar la

depuración de las aguas residuales urbanas, incrementar significativamente la aplicación de tratamientos de depuración terciarios, tratar por separado y de forma diferenciada las aguas de procedencia industrial en origen, y maximizar la reutilización del agua industrial por medio de circuitos de autodepuración cerrados, entre otras. No debemos olvidar que cualquier parte del ciclo del agua es importante y que, en definitiva, si mejoramos la calidad del agua en su origen y evitamos vertidos y pérdidas, mejorará la calidad y la cantidad del agua.

Las condiciones básicas para la reutilización de las aguas y los criterios de calidad para la utilización de las aguas regeneradas según los usos se encuentran recogidas en el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

La prohibición, restricción de uso o sustitución de compuestos químicos por otros menos peligrosos se ha aplicado con éxito en el caso, por ejemplo, de los detergentes de tipo nonilfenol etoxilado (en el pasado estos compuestos se podían utilizar tanto en el campo doméstico como en el industrial mientras que en la actualidad en muchos países sólo está permitido éste último), el de las parafinas cloradas (se han puesto limitaciones a su comercialización y uso para la elaboración de metales y el engrasado de cuero), o el de los compuestos de tributil estaño (empleados durante décadas como agentes anti-incrustantes en pinturas de barcos pero cuyo uso, tras el descubrimiento de sus propiedades disruptoras endocrinas, se encuentra limitado en la actualidad a barcos mercantes de más de 25 metros de eslora, y a partir de 2008 estará totalmente prohibido por decisión de la Organización Marítima Internacional). Sin embargo, la aplicación de este tipo de medidas no siempre es viable. Éste es el caso, por ejemplo, de los fármacos, en el que, no obstante, una adecuada ambiental puede contribuir a reducir el problema de su presencia en el medio ambiente acuático (se calcula que el 25-30% de la población española tira los productos farmacéuticos caducados a la red de saneamiento).

Referencias

- Alaee M (2003) *Environ. Monit. Assess.* 88, 327.
- de Alda MJL, Gil A, Paz E, Barcelo D (2002) *Analyst* 127, 1299.
- Alonso MC, Pocurull E, Marcé RM, Borrull F, Barceló D (2002) *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2059.
- Ballesteros-Gómez A, Ruiz FJ, Rubio S, Perez-Bendito D (2007) *Anal. Chim. Acta* 603, 51.
- Bedner M, Maccrehan WA (2006) *Environ. Sci. Technol.* 40, 516.
- Birnbaum LS, Staskal DF (2004) *Environ. Health Perspect.* 112, 9.
- Carson R (2000), *Primavera silenciosa*, Madrid, Crítica.
- Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2003) *J. Chromatogr. A* 984, 1.
- Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2004a) *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 18, 529.
- Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2004b) *J. Chromatogr. A* 1025, 157.
- Chen CY, Yu SC, Liu MC (2001) *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 363.
- Covaci A, Voorspoels S, de Boer J (2003) *J. Environ. Int.* 29, 735.
- Daughton CG (2001) *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 12, 1067.
- Díaz-Cruz S, López de Alda MJ, D. Barceló (2003) *TrAC-Trend. Anal. Chem.* 22, 340.
- Díaz-Cruz MS, Barceló D (2005) *TRAC-Trend. Anal. Chem* 24, 645.
- El global, 30 Enero 2006: Un estudio del CSIC halla vertidos domésticos de medicamentos en el Ebro.
- Eljarrat E, Barceló D (2003) *TRAC-Trends Anal. Chem.* 22, 655.
- Eljarrat E, de la Cal A, Raldúa D, Durán C, Barceló D (2004) *Environ. Sci. Technol.* 38, 2603.
- Eljarrat E, de la Cal A, Raldúa D, Duran C, Barceló D (2005a) *Environ. Pollut.* 133, 501.
- Eljarrat E, de la Cal A, Larrazabal D, Fabrellas B, Rodríguez Fernández-Alba A, Borrull F, Marcé RM, Barceló D (2005b) *Environ. Pollut.* 136, 493.
- Eljarrat E, Barcelo D (2006) *TRAC-Trends Anal. Chem.* 25, 421.
- El País, 17 Enero 2006: Medicamentos en el río.
- El Periódico, 26 Octubre 2005: El CSIC advierte del nivel de estrógenos del Llobregat.
- Farre, M. Ferrer, I. Ginebreda A. Figueras, M. Olivella, L. Tirapu Ll. Vilanova M. Barcelo D (2001) *J. Chromatogr. A* 938, 187.

- Farré M, Barceló D (2003) *TrAC-Trend. Anal. Chem.* 22, 299.
- Fent K, Weston AA, Caminada D (2006) *Aquatic Toxicol.* 76, 122.
- Ferrer I, Lanza F, Tolokan A Horvath V, Sellergren B, Horvai G, Barcelo D (2000) *Anal. Chem.* 72, 3934.
- Geerdink RB, Niessen WMA, Brinkman UAT (2002) *J. Chromatogr. A* 970, 65.
- González S, Petrovic M, Barcelo D (2007) *Chemosphere* 67, 335.
- Gros M, Petrovic M, Barcelo D (2007) *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1553.
- Hernando MD, Mezcua M, Fernandez-Alba AR, Barcelo D (2006a) *Talanta* 69, 334.
- Hernando MD, Heath E, Petrovic M, Barcelo D (2006b) *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 985.
- Huerta-Fontela M, Galceran MT, Ventura F (2007) *Anal. Chem.* 79, 3821.
- Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN (2001) *Environ. Toxicol.* 22, 1383.
- Koeber R, Fleischer CI, Lanza F, Boos KS, Sellergren B, Barcelo D (2001) *Anal. Chem.* 73, 2437.
- Kuster M, Lopez de Alda MJ, Hernando MD, Petrovic M, Martín-Alonso J, Barcelo D, *Environ. Pollut.* (en prensa).
- Labandeira A, Eljarrat E, Barceló D (2006) *Environ. Pollut.* (en prensa).
- López de Alda MJ, Barceló D (2003) *Boletín de la Sociedad Española de Química Analítica-SEQA* 4, 2.
- Markings L, Kimerle RA (1979) *Aquatic Toxicol. ASTM (American Society for Testing and Materials)* 667, 98.
- Meironyte D, Noren K, Bergman A (1999) *J. Toxicol. Environ. Health* 58, 329.
- Miao XS, Yang JJ, Metcalfe CD (2005) *Environ. Sci. Technol.* 39, 7469.
- Mount I, Anderson-Carnahan L (1998) Phase I. Toxicity characterization procedures. En: US Environmental Protection Agency. *Methods for the aquatic toxicity identification evaluations.* EPA/600/3-88/034.
- Noren K, Meironyte D (2000) *Chemosphere* 40, 1111.
- Parera J, Santos FJ, Galceran MT (2004) *J. Chromatogr. A* 1046 (2004), 19.
- Penuela GA, Barcelo D (2000) *J. AOAC Int.* 83, 53.
- Petrisor IG (2004) *Environ. Forensics* 5, 183.
- Petrovic M, Sole M, de Alda MJL, Barcelo D (2002a) *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2146.
- Petrovic M, Fernández-Alba AR, Borrull F, Marcé RM, González Mazo E, Barceló D (2002b) *Environ. Toxicol. Chem.* 2, 37.

- Petrovic M, Gonzalez S, Barcelo D (2003) TRAC-Trends Anal. Chem. 22, 685.
- Petrovic M, Eljarrat E, de Alda MJL, Barcelo D (2004) Anal. Bioanal. Chem. 378, 549.
- Petrovic M, Hernando MD, Diaz-Cruz MS, Barcelo D (2005) J. Chromatogr. A 1067, 1.
- Petrovic M, Barceló D (2006) Anal. Bioanal. Chem. 385, 422.
- Petrovic M, Radjenovic J, García MJ, Kuster M, Postigo C, Farré M, López de Alda M, Barceló D (2008) Occurrence and sources of emerging contaminants in wastewaters. In Barcelo D and Petrovic M, Eds. Handbook of Environmental Chemistry. Emerging contaminants from industrial and municipal wastewaters. Springer (en prensa).
- Pizzolato TM, Lopez de Alda MJ, Barceló D (2007) TrAC-Trends Anal. Chem. 26, 609.
- Pozo OJ, Guerrero C, Sancho JV, Ibáñez M, Pitarch E, Hogendoorn E, Hernández F (2006) J. Chromatogr. A 1103, 83.
- Reemtsma T, Putschew A, Jekel M (1999) Waste Managent 19, 181.
- Radjenovic J, Petrovic M, Barcelo D (2007) Anal. Bioanal. Chem. 387, 1365.
- Richardson SD (2001) Abstracts of papers of the American Chemical Society 222, 79-ENVR Part 1.
- Richardson SD, Ternes TA (2005) Anal. Chem. 77, 3807.
- Richardson SD (2006) Anal. Chem. 78, 4021.
- Rodriguez-Mozaz S, de Alda MJL, Barcelo D (2004) Anal. Chem. 76, 6998.
- Salgado-Petinal C, Garcia-Chao M, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R (2006) Anal. Bioanal. Chem. 385, 637.
- Samarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA (2006) Chemosphere 65, 725.
- Sarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA (2006) Chemosphere 65, 725.
- Schultz MM, Barofsky DF, Field JA (2003) Environ Eng Sci 20, 487.
- Sole M, de Alda MJL, Castillo M, Porte C, Ladegaard-Pedersen K, Barceló D (2000) Environ. Sci. Technol. 34, 5076.
- Tungudomwongsa H, Leckie J, Mill T (2006) J. of Advanced Oxidation Technologies 9, 59.
- United Nations Environmental Programme. Environmental Health Criteria 181 (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc181.htm>)
- Villagrasa M, López de Alda M, Barceló D (2006) Anal. Bioanal. Chem. 386, 953.
- Wong CS (2006) Anal. Bioanal. Chem. 386, 544.
- Zwiener C, Frimmel FH (2004) Anal. Bioanal. Chem. 378, 862.