

Microcontaminantes orgánicos en los ríos de México: El caso del río Nexapa

Amado Navarro, Jorge Herrera, José Marrugo, Josep Bayona y Lorenzo Morales

A. Navarro, J. Herrera, J. Marrugo, J. Bayona y L. Morales.
Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros
Universidad de Cordoba
IDAEA-CSIC

M. Ramos.,V.Aguilera.,(eds.). Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

Emerging contaminants (EC) comprise endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), among others, all of anthropogenic origin. Little has been reported about their presence in Mexican rivers. The aim of the present work is the study of ECs in surface waters of the Nexapa River, México. Samples from stations along the river upper course were extracted and analyzed by GC/MS in sampling campaigns conducted in 1999-2000, 2002-2005 and 2012-2013. Many of the identified compounds are used in personal care products and flavors and fragrances of food. Concentrations in river samples ranged from non-detected to 370 $\mu\text{g L}^{-1}$. The higher concentrations were detected for caffeine, galaxolide, methyl dihydrojasmonate, alkylphenols, naproxen, and UV-filters. They were also found in heavily polluted sewer discharges, which explain their presence in the river. EC were also detected in samples from the Zahuapan (Tlaxcala), Atoyac (Puebla), Sordo (Veracruz) and Sinú (Colombia) rivers. Retention data of studied compounds is provided.

7 Introducción

El crecimiento económico y tecnológico de nuestra sociedad ha implicado el aumento considerable de la cantidad de sustancias químicas que se producen y emplean. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) prevé que la producción química mundial se incrementará un 3% por año y para el 2024 se duplique con respecto al nivel observado en el año 2000. En un informe muy reciente (OECD 2012), se afirma que la misma tendencia creciente va a durar por lo menos hasta el año 2050. Esta tendencia se debe a su uso en la producción industrial y agrícola, así como para la satisfacción de necesidades de las actividades cotidianas relacionadas con la salud, el cuidado personal y otras propias del hogar. En la actualidad, la cantidad de sustancias químicas que se utilizan, rebasa la cifra de 100, 000.

El aumento de la producción y el uso de estos productos ha sido recientemente un punto de interés para los científicos e investigadores medioambientales. Es conocido que un grupo de sustancias químicas, bien determinadas en las legislaciones nacionales y conocidos como contaminantes prioritarios, siempre han recibido mucha atención por sus efectos en la salud humana, animal y de los ecosistemas. Sin embargo, un creciente número de sustancias químicas, que en muchas ocasiones siempre han sido incorporadas por el hombre al ambiente, pero sólo se han detectado recientemente por el desarrollo de las técnicas analíticas, desde principios de siglo atraen la atención de investigadores, autoridades y más recientemente del público en general. Estos son los denominados contaminantes emergentes, CE (Daughton, 2004; Wells *et al.*, 2009).

En los CE se incluyen productos de higiene personal, cosméticos, productos industriales, para el hogar, fármacos de uso humano y veterinario, etc. (Petrovic *et al.*, 2008). Generalmente se encuentran en bajas concentraciones (ppb, ppt), en diversos compartimentos ambientales, aunque su liberación continua permite catalogarlos como pseudopersistentes (Navarro *et al.*, 2013a). Muchos de estos compuestos son diseñados para medios acuosos lo que se releja en su movilidad en sistemas acuáticos (Petrovic *et al.*, 2010). A pesar de sus beneficios en la producción agrícola e industrial, la salud humana y animal y otros aspectos de interés para los individuos y la sociedad, sus efectos en los seres humanos y los ecosistemas no son debidamente conocidos, por lo que estos productos químicos suponen escenarios previamente desconocidos e inesperados de exposición a los mismos, con los riesgos inherentes. Algunos de ellos se comportan como disruptores endocrinos, siendo necesario, además a los metabolitos y subproductos de sus transformaciones en el entorno, en ocasiones más tóxicos que los compuestos de origen (Ginebreda *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2014; Zarrelli *et al.*, 2014).

Debido a ello, ya son tema para la legislación ambiental en varios países (Becerril, 2012; Guillén *et al.*, 2012; Oyegbile y Narra, 2013).

El análisis de CE constituye una tarea difícil, en primer lugar debido a la complejidad de las matrices ambientales que contienen altas cantidades de compuestos interferentes y, segundo, por las bajas concentraciones de los compuestos de interés. Por lo anterior se necesita implementar técnicas de limpieza, enriquecer el analito y obtener bajos límites de detección, siendo las técnicas cromatográficas acopladas a la espectrometría de masas, una excelente opción analítica. Normalmente el análisis de micro-contaminantes orgánicos polares en agua se realiza mediante la técnica de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (CL-EM/EM) y el análisis de los compuestos no polares o semi-polares mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) o masas en tándem (CG-EM/EM). La cromatografía de gases en dos dimensiones acoplada a un espectrómetro de tiempo de vuelo (CGxCG-TV) es una técnica muy poderosa, aunque costosa (Wille *et al.*, 2012; Yu y Wu, 2012; Chamorro *et al.*, 2013; Díaz *et al.*, 2013, Herrera *et al.*, 2013).

En los laboratorios de muchas Instituciones Universitarias, no siempre es posible disponer del equipamiento idóneo para realizar los análisis de los CE. Además, se enfrentan dificultades para disponer de los materiales y reactivos idóneos. Poder disponer de información sobre los parámetros de retención cromatográfica de los CE, puede ayudar a realizar identificaciones acertadas sobre la presencia de los mismos usando un equipo sencillo. Por ello, en este trabajo, además de valorar la presencia de los microcontaminantes orgánicos (MCO), en el río Nexapa, México, se muestran valores de la retención cromatográfica de varios contaminantes emergentes de amplia distribución.

7.1 Materiales y métodos

La ubicación de los puntos de muestreo en el río, reportada previamente (Navarro *et al.*, 2013), se muestra en la figura 1, publicada en la Gaceta Universitaria de la Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, enfatizando que en todos los años se realizaron muestreos en época de seca y de lluvia. Se indican también la ubicación de los pozos de muestreo de agua subterránea y puntos de muestreo de aguas de riego en los años 2012-2013, por la relación que pueden tener con el agua del río. Se puede observar en la figura 1, la ubicación de zonas pobladas en las márgenes del río y sus tributarios, correspondiendo a las ciudades de Atlixco e Izúcar e Matamoros, los núcleos de mayor población, aunque debe considerarse que a la altura de la estación 2, se recibe el trasvase de $4 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$ de aguas muy contaminadas del río Atoyac, con una calidad equivalente a la de una descarga de agua residual. En este sentido conviene destacar que también hay descargas no reguladas de viviendas sobre el curso del río, las barrancas e incluso en los canales de riego. Esta situación ya alcanzó una solución, no al 100%, con la entrada en funcionamiento de las plantas de tratamiento de agua residual de los dos núcleos de mayor población señalados. En el año 2011 se tomaron muestras en el río Sordo, cerca de la ciudad de Xalapa, Veracruz, a la altura de la ubicación del Instituto Nacional de Ecología. En el año 2012 se tomó una muestra de agua en el río Sinú, a la altura de la Universidad de Córdoba en el Departamento homónimo, Colombia. En el año 2012 y 2013 se tomaron muestras del río Zahuapan en el Estado de Tlaxcala y del río Atoyac en la salida de la zona urbana de Puebla.

Los detalles más importantes de la metodología experimental, ya referidos también (Navarro *et al.*, 2013b), se muestran en la tabla 1. Se puede observar, como es lógico, los análisis cromatográficos no se realizaron exactamente en las mismas condiciones en los diferentes períodos de muestreo y análisis. Para la precisión de los tiempos de retención de los n-alcanos, se utilizaron fracciones de queroseno y de aceites lubricantes parafínicos.

n-alcanos – 85;
 Alquilbencenos lineales – 91+92+105+106+119+120+133+134+147+148
 Ácidos n-carboxílicos – 60+73 y sus ésteres 74+87;
 Alquilfenoles – 107+121+135, sus derivados monoetoxilados 179+193 y sus derivados dietoxilados – 223+227.

Como parámetro de retención se calculó, para los compuestos donde se dispuso de datos de los tiempos de retención de los n-alcanos, un índice similar al de Kovats, definido por la ecuación siguiente:

$$I_{Ri} = 100 \times \left(N_{CAI} + \frac{t_{RCi} - t_{RAI}}{t_{RAS} - t_{RAI}} \right) \quad (7)$$

Dónde: I_{Ri} – Índice de retención del compuesto i; N_{CAI} - # de carbono del n-alcano que eluye antes del compuesto i; t_{RCi} – tiempo de retención del compuesto i; t_{RAI} – tiempo de retención del n-alcano que eluye antes del compuesto i; t_{RAS} – tiempo de retención del compuesto que eluye después del compuesto i.

Tabla 7. Aspectos esenciales de la extracción, concentración y análisis de las muestras.

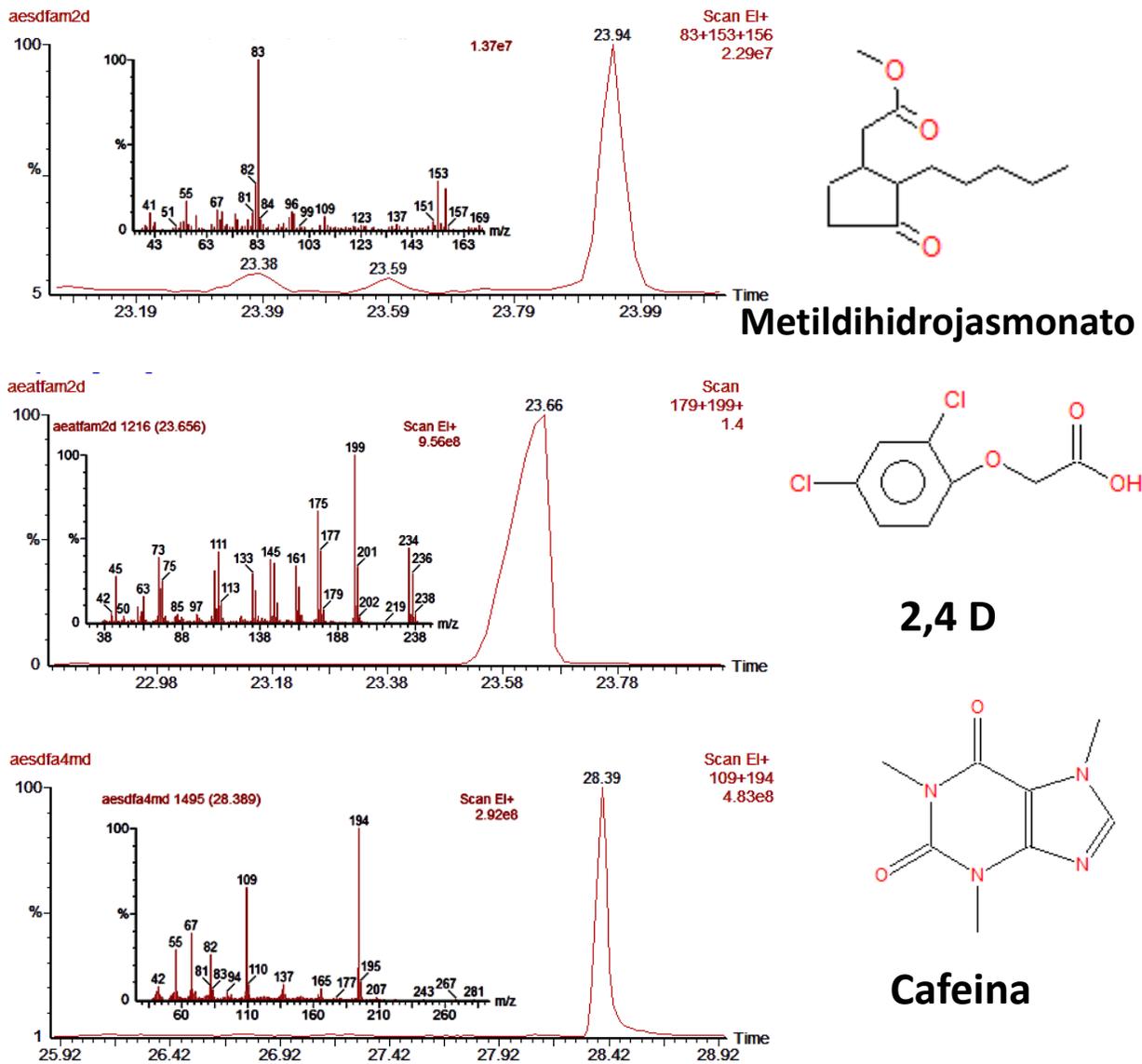
Período	1999-2000	2002-2005	2012-2013	
Filtración	No	Si	Si	
Extracción muestra completa	EPA SW-846 3510 ^C	-	-	
Extracción Fase Líquida		EPA SW-846 3510 ^C	Extracción en fase sólida ^B	
Extracción Fase Sólida		EPA SW-846 3540 ^C	Ultrasonidos ^B	
Cromatógrafo	Autosystem XL		Clarus 680	
Espectrómetro de masas	Turbomass		SQ 8T	
Columna	PE-1	PE-1 y PE-5	AB5-MS	
Longitud(m)/di(mm)/fase(□m)	30/0.32/1	18/0.18/0.1 ^A	30/0.25/0.25	
Programa de temperatura (°C)	Único	Único	Largo	Corto
Tinicial/min	40/4	100/4	80/1	
Rampa 1/°Cmin-1	40 a Tfinal /4	100 a Tfinal/4	80 a Tfinal/5	80 a 200/10
Rampa 2/°Cmin-1	-	-	-	200 a 240/4
Rampa 3/°Cmin-2	-	-	-	240 a Tfinal/10
Tfinal, °C	280 y 310	310	290	290
Tiempo total de corrida, min	90	75	70	37
Estándar interno	Externo	Criseno-d12	Trifenilamina	
Curva calibración	Ftalatos	Ftalatos	Compuestos individuales	
Derivatizante	-	-	TMSH	

Las comparaciones de resultados analíticos se realizaron mediante análisis de varianza con la prueba de Tukey HSD para evaluar las diferencias significativas y realizando un análisis no paramétrico (Kruskal-Wallis), para las variables que no exhibieron un comportamiento normal. En todos los casos el análisis estadístico se realizó con el paquete Statistica v. 10.0 (Statsoft, USA).

7.2 Resultados y discusión

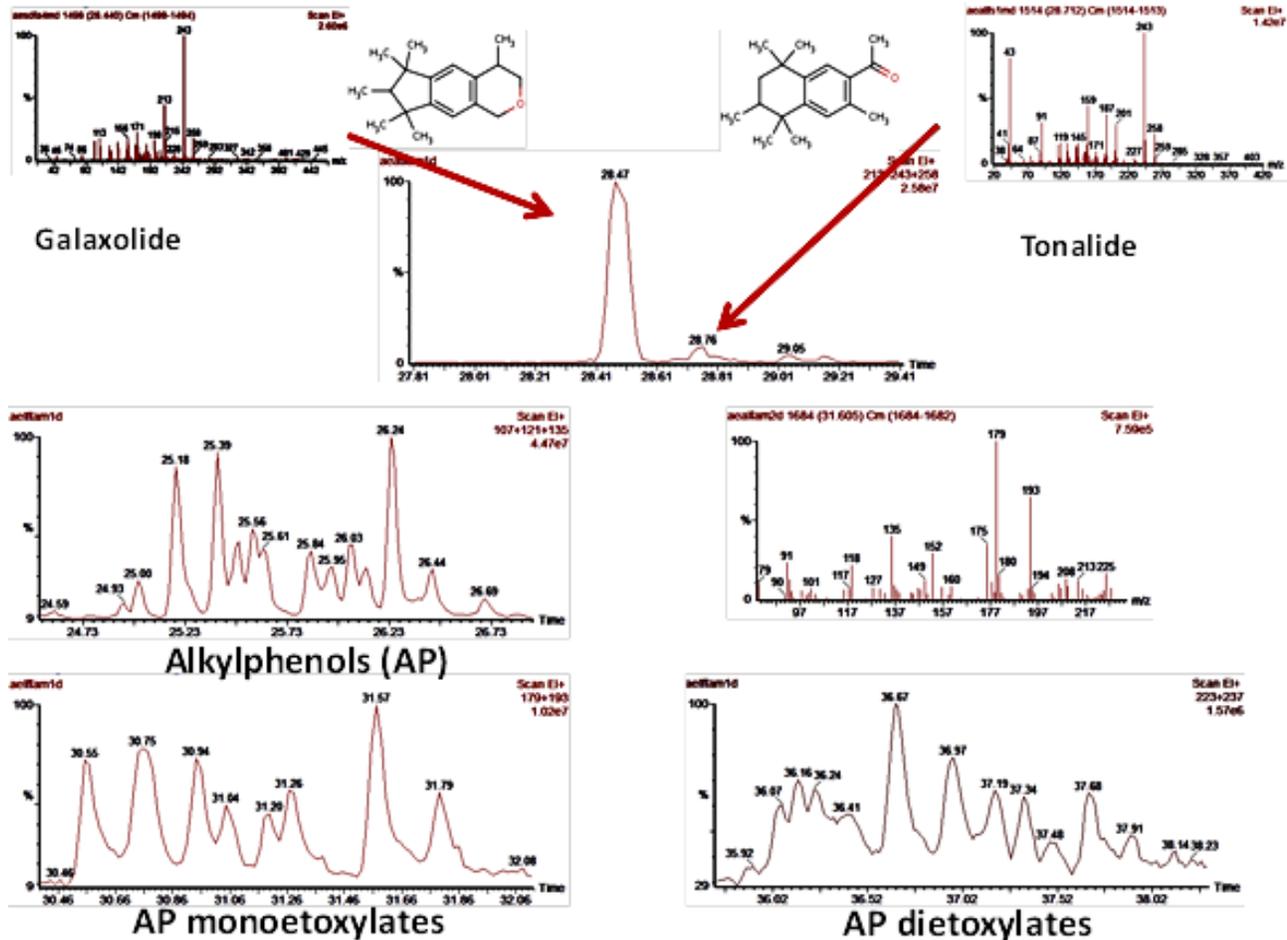
Fueron identificados y cuantificados 398 compuestos, incluyendo los casos de las familias de compuestos indicadas anteriormente. En la figura 2 se ilustra la identificación de algunos de los MCO encontrados en las concentraciones más elevadas.

Figura 7.1. CG/EM de los MCO.



Entre los MCO identificados, se encuentran productos que se utilizan como saborizantes y fragancias para alimentos, lo que incluye las siguientes familias (familia – ejemplo): alcoholes alifáticos – 2,6-dimetil-7-octen-2-ol; cetonas y aldehídos y alifáticos– heptanal; benzaldehído, 3-penten-2-ona, ; alcoholes terpénicos – α -terpineol, compuestos fenólicos como la vanillina, ácidos orgánicos – octanoico (caprílico) y compuestos azufrados – dimetiltrisulfuro. Muchos de ellos se encuentran en la flora, pero su producción a partir de fuentes naturales es insuficiente, por lo que su producción actual depende de la síntesis química. También algunos de ellos forman parte de formulaciones repelentes de insectos, cosméticos e incluso de productos de la medicina, incluyendo la tradicional.

Figura 7.1 (Continuación). CG/EM de los MCO.

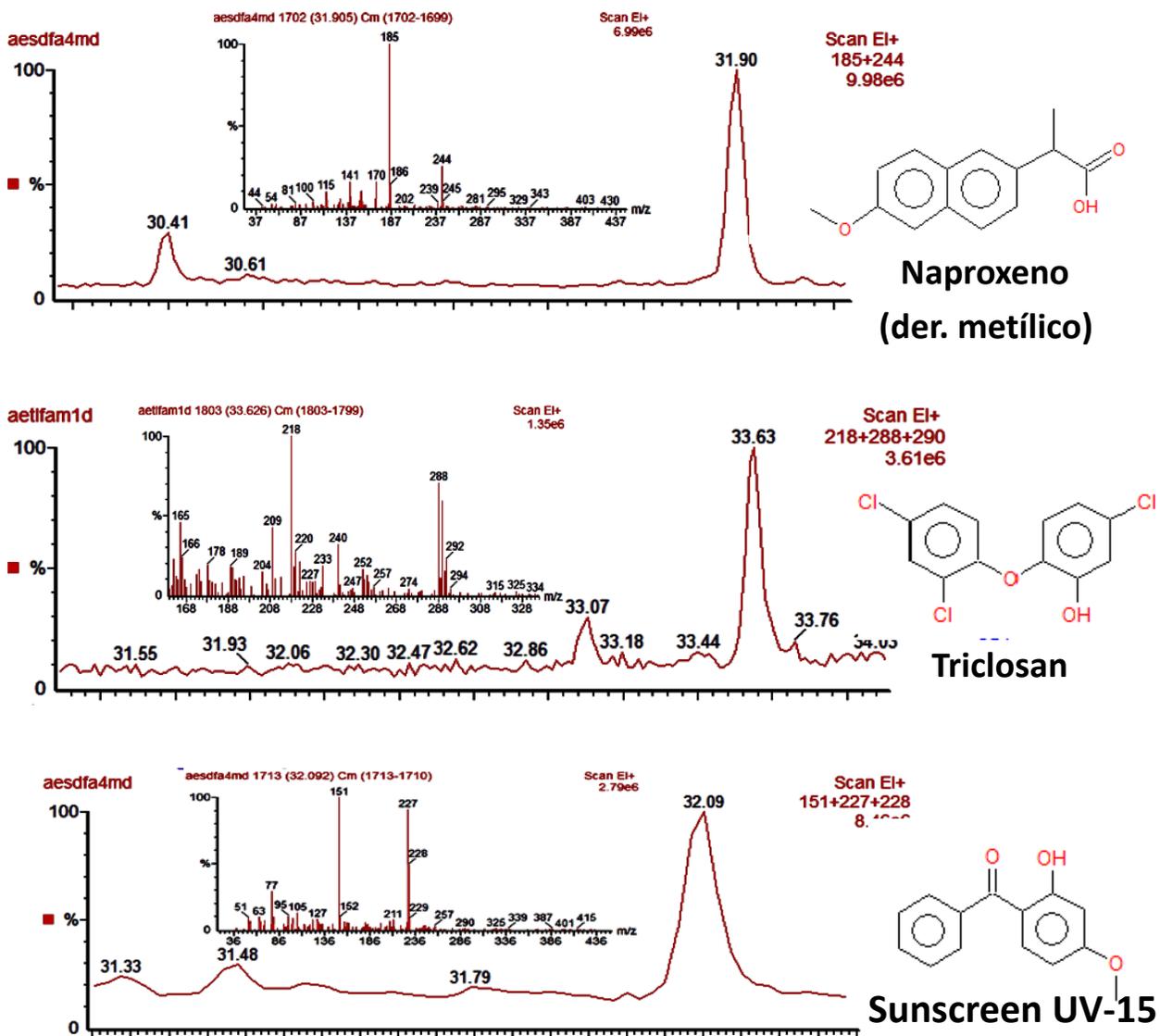


Otro grupo considerable de compuestos son sustancias que se utilizan en formulaciones de solventes, coadyuvantes de la formulación de pesticidas y en otras aplicaciones industriales como la formulación de plásticos y la síntesis química, como son glicoles – Dowanol EP, hidrocarburos aromáticos con sustituyentes de cadena corta – xilenos, compuestos azufrados – 1-octanotiol y cetonas de variadas estructuras – aceto- y benzofenona, 2fural-n-pentil-cetona.

Un grupo importante son los fenoles clorados, que bien son intermediarios de la síntesis de pesticidas de este tipo, pesticidas en sí mismos o metabolitos de la transformación de los pesticidas en el entorno, entre ellos se encontraron los mono- y dicloro fenoles, el 2,4D y el 2,4,5-T.

Los compuestos que se hallaron en las mayores concentraciones, resultaron los de menor volatilidad. Entre ellos los más abundantes resultaron: las fragancias galaxolide (GAL) y tonalide, que se utilizan como ingredientes de diferentes productos tales como perfumes, cosméticos, shampoos, detergentes de lavandería, suavizantes y productos de limpieza para el hogar; el metildihidrojasmonato (MDHJ), una fragancia de amplio espectro de uso; el Parsol MCX (PAR) y el Sunscreen UV15 compuestos que se usan como ingredientes en bloqueadores solares, cremas y cosméticos, es decir son compuestos que se encuentran en productos para el cuidado del cuerpo; la cafeína (CAF), un estimulante e ingrediente de formulaciones de alimentos y farmacéuticas; los alquilfenoles (AF) y sus derivados mono (AFMEO) y dietoxilados (AFDEO), productos de la degradación de detergentes no iónicos de amplio espectro y uso y los alquilbencenos lineales C10-C13, presentes en los detergentes como residuos de la síntesis de alquilbencenosulfonatos.

Figura 7.1 (Continuación). CG/EM de los MCO.



En lo concerniente a la variación espacio-temporal de las concentraciones de los principales compuestos detectados, en la figura 3 se muestra la variación de las concentraciones a lo largo del curso del río. Se observa claramente el impacto del trasvase de agua desde Puebla (punto 2), así como los impactos de las ciudades de Atlixco e Izúcar (puntos 3 y 6). Es interesante Asimismo se observa que en época de estiaje, son mayores las concentraciones. Esto no se observó para el 2,4D, que se encuentra en mayores concentraciones en época de lluvia porque en esa época se aplica y es arrastrado al río por las escorrentías de los campos de cultivo. En general hay diferencias significativas de las concentraciones entre el punto 1 (el río antes del trasvase), y las de los puntos 2 y 3, especialmente en época de seca, como se ilustra en la figura.

Figura 7.2 Variación espacio-temporal de las concentraciones de CE. Campañas de 1999, (LL – Lluvia, S – Seca).

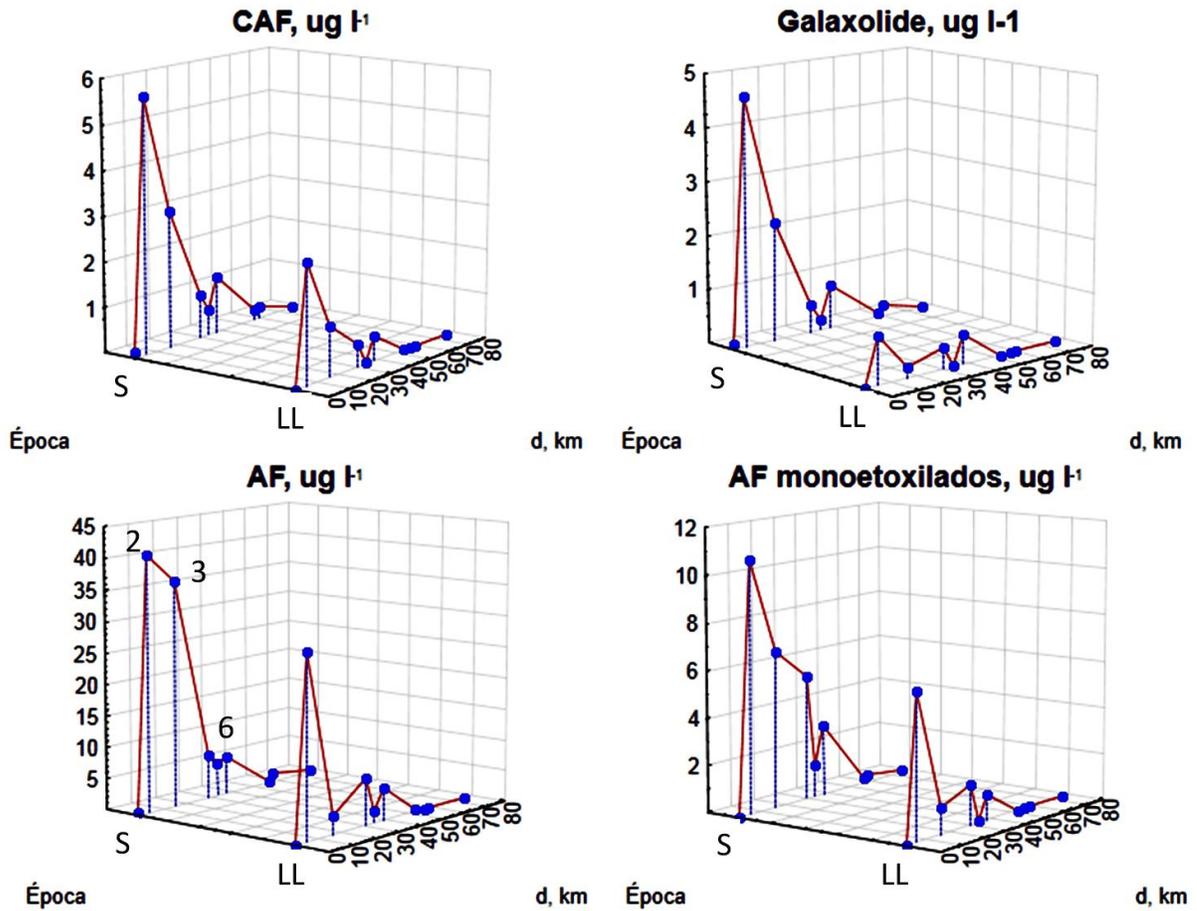
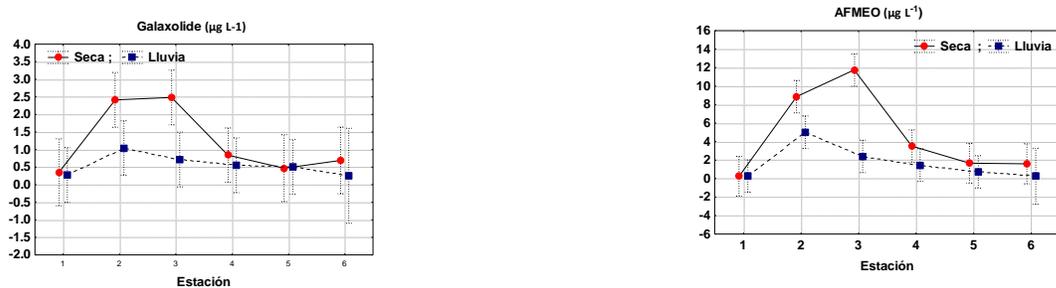


Figura 7.3 Análisis de varianza (período 2012-2013).



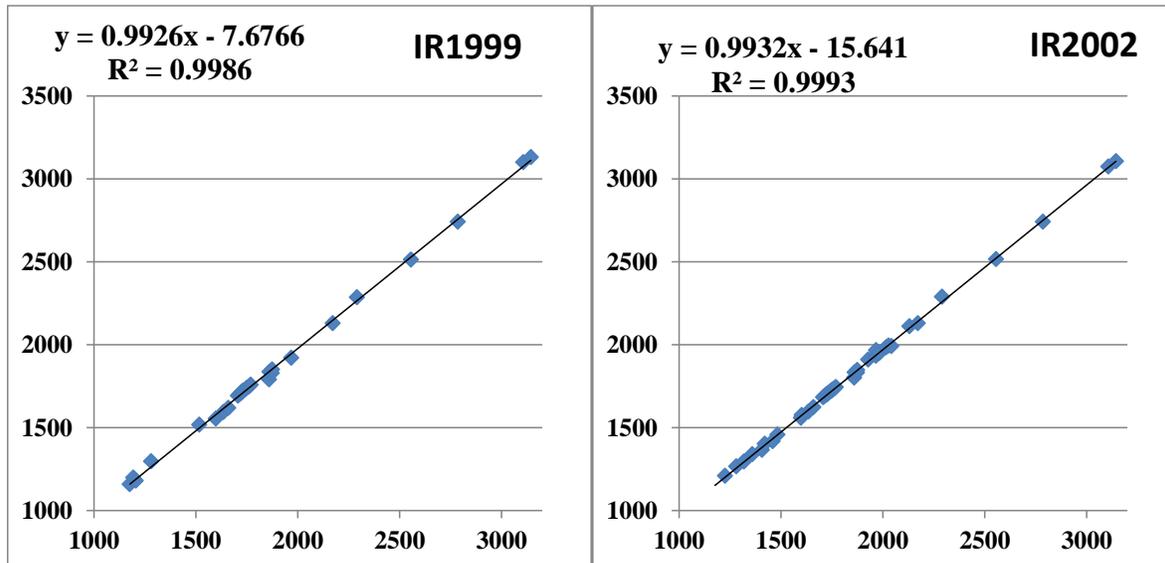
En las tabla 2 y 3 se muestran algunas características de los compuestos con mayores concentraciones, frecuencia de detección o importancia. Es conveniente señalar que los I_R de los diferentes compuestos, en los diferentes períodos de muestreo mostraron una correlación lineal muy satisfactoria entre sí (figura 5), lo que indica que se pueden utilizar los resultados de una buena identificación al cambiar incluso la columna (por supuesto de polaridad aproximadamente igual), si se determinan correctamente los tiempos de retención de los n-alcános.

Tabla 7.1 Características y tiempos de retención t_R de algunos de los compuestos más volátiles.

Compuesto	Fórmula	CAS	M M	Teb, °C	iones	Usos										t_R			
						A d Al	Pr Lim	S ol	Si n Q	Fr a	Pe s	Co s	Ba c Des	F ar	Otr o Ind	1999	2002	2012	
Hexanal	C6H12O	66-25-1	100	131	44,56,72,82	x			x	x							8.44		
2-clorofenol	C6H5ClO	95-57-8	128	175	64,128,130				x				x						5.65
o-xileno	C8H10	95-47-6	106	143	91,106			x									11.55		
m-xileno	C8H11	108-38-3	106	138	91,106			x									11.90		
p-xileno	C8H12	106-42-3	106	139	91,106			x	x								12.91		
Heptanal	C7H14O	111-71-7	114	153	41,44,55,70				x	x									6.04
2,5-ditiohexano	C4H10S2	6628-18-8	122	178	61,122	x				x									6.20
2-propil-1-pentanol	C8H18O	58175-57-8	130		41,57,70,82				x										6.21
2-etilhexanol	C8H18O	104-76-7	130	183	41,57,70,83	x			x	x									6.57
1-hexanotiol	C6H14S	111-31-9	118	150	56,69,84,118										x		14.07		
2-heptenal	C7H12O	57266-86-1	112	166	45,57,87	x			x								14.83		
Ácido hexanoico	C6H12O2	142-62-1	116	205	60,73,87												17.10		
Alcohol bencílico	C7H8O	100-51-6	108	205	77,79,107,108			x	x			x	x	x	x		4.24	7.54	
1-(1-Ciclohexen-1-il)-1-propanona	C9H14O	1655-03-4	138	221	81,109,138				x								17.41		
Octanal	C8H16O	124-13-0	128	169	43,44,56,84	x				x		x					17.49		
2,6-dimetil-7-octen-2-ol	C10H20O	18479-58-8	156	194	59	x				x		x					20.94	7.76	
Eucaliptol	C10H18O	470-82-6	154	176	81,108,111,139,154	x				x	x	x		x			19.17		
ácido 4-metilhexanoico	C7H14O2	52745-93-4	130	148	60,71,73,101										x		19.47		
2-octenal	C8H14O	2548-87-0	126	211	41,55,70,83	x				x								4.73	
Acetofenona	C8H8O	98-86-2	120	202	51,77,105,120	x			x	x							19.72		

Tabla 7.2 Características e índices de retención I_R de algunos de los compuestos estudiados.

Compuesto	Fórmula	CAS	M M	Teb, °C	Iones	Usos										IR		
						A d Al	Pr Li m	S ol	Si n Q	Fr a	Pe s	Co s	Ba c De s	F ar	Otr o Ind	1999	2002	2012
Ácido benzoico	C7H6O2	65-85-0	12 2	249	51,77,105,122	x			x									110 4
2,3,5-Tritiohexano	C3H8S3	42474- 44-2	14 0	182	61,140	x				x								112 1
FAMSO	C3H8OS2	33577- 16-1	12 4	222	61				x									112 7
DL-Mentol	C10H20O	15356- 70-4	15 6	212	71,81,85,121,13 8	x				x		x		x				115 8
alfa-terpineol	C10H18O	98-55-5	15 4	214	59,93,121,136	x			x	x		x						119 9
2,6-diclorofenol	C6H4Cl2O	87-65-0	16 2	218	162,164				x									118 0
Dowanol EP, Arosol	C8H10O2	122-99-6	13 8	237	77,94,138			x	x			x	x	x				121 0
acido-2- acetiloxibenzoico	C9H8O4	50-78-2	18 0	284	92,120,138									x				128 4
isoeugenol	C10H12O2	97-54-1	16 4	266	164,77,149,91,1 03,55	x				x								134 0
2,4,6 triclofenol	C6H3Cl3O	88-06-2	19 6	245	97,196,198,200						x							133 9
Vainillina	C8H8O3	121-33-5	15 2	285	151,152	x				x								136 1
Surfynol 104 A	C14H26O2	126-86-3	22 6	254	43,41,151,109,5 8,57		x								x			140 2
Abiol	C8H8O3	99-76-3	15 2	280	121+152	x						x		x				147 8
Dowanol TBAT	C10H22O4	143-22-6	20 6	272	45,57,89										x			147 2
Celufos 4	C12H27O4 P	126-73-8	26 6	289	99				x						x			148 8
Agroxon	C9H9ClO3	94-74-6	20 0	100	77,141,200						x							149 3
DDA	C14H31N	112-18-5	21 3	260	58		x		x						x			150 9
Antioxidante 29	C15H24O	128-37- 0	22 0	265	205+220	x						x			x			151 7
Ibuprofeno metil derivado	C14H20O2	61566- 34-5	22 0	100	161,177,220									x				154 5
Adjutan 6016	C13H10O	119-61-9	18 2	305	51+77+105+182							x		x	x			159 5
2,4 D ester metílico	C9H8Cl2O3	1928-38- 7	23 4	160	175,199,234						x							160 0
Metildihidrojasmon ato	C13H22O3	24851- 98-7	22 6	109	83,153,156	x				x								162 0
2,4,5,T Metilester	C9H7Cl3O3	1928-37- 6	26 8	329	233,235,45,268, 270						x							172 9
Flurazepam	C21H23ClF N3O	17617- 23-1	38 7	551	86									x				179 8
Cafeina	C8H10N4O 2	58-08-2	19 4	416	109+194	x								x				179 1
Galaxolide	C18H26O	na	25 8	326	243,213,258	x	x			x		x	x					183 7
Tonalide	C18H26O	21145- 77-7	25 8	393	213,258	x	x			x		x	x					185 0
Naproxeno metilado	C15H16O3	30012- 51-2	24 4	346	185,244									x				203 1
sunscreen uv-15	C14H12O3	131-57-7	22 8	370	151+227+228							x						201 5
Triclosan	C12H7Cl3O 2	3380-34- 5	28 8	344	288,290,218,14 6,114		x					x	x					209 1
Naproxeno	C14H14O3	22204- 53-1	23 0	380	185,230									x				209 8
Parsol MCX	C18H26O3	5466-77- 3	29 0	405	178,161		x			x	x							213 0
Diano	C15H16O2	80-05-7	22	401	213,228				x			x		x				219

Figura 7.4 I_R de 1999 y 2002 en función de los de 2012.

En la tabla se muestran las concentraciones medias de algunos de los CE, para los ríos Zahuapan, Atoyac, Sordo y el Nexapa en la estación 2, muestreos de 2012-2013 (debe considerarse que hay una gran variabilidad en las diferentes campañas). La determinación en el Sinú fue solamente cualitativa. De igual manera corrobora la amplia distribución de los contaminantes emergentes no sólo en los ríos de México, sino también en este importante sector ambiental. Resulta importante destacar dos hechos más. Los MCO se encontraron en todos los canales de riego que utilizan el agua del río, aunque se observan menores concentraciones que en el cuerpo de agua del que se derivan. Por otra parte, se detectaron algunos CE en algunos pozos de agua potable. Esto muestra la interacción entre agua superficial y subterránea y además la necesidad de incrementar la vigilancia sobre la segunda, vital para el abastecimiento de la población en la región de estudio.

Tabla 7.2 Comparación de los valores medios de las concentraciones en ríos ($g L^{-1}$).

	CAF	GAL	MDHJ	24D	PAR	AF	AFMEO
Nexapa	4.15	1.73	7.31	41.3	1.79	30.62	3.00
Zahuapan	3.90	1.55	4.44	19.95	0.66	21.79	3.82
Atoyac	2.23	1.93	9.09	112.43	10.20	23.46	5.33
Sordo ^A	1.43	0.97	0.75	nc	1.95	0.86	0.44
Sinú	d	d	d	nd	d	d	D
España	0.01-5.93 ^B	2.36-4.8 ^C				0.29-1.60 ^B	<0.079 ^B
Influente PTAR ^D	0.06-0.61	0.23-9.67					
Efluente PTAR ^D	0.07-0.20	0.19-9.67					
Singapur ^E	0.37-1.14					0.79-1.26	

En la propia tabla, se muestran, para fines de comparación, algunos valores reportados para aguas superficiales, incluyendo un caso de influente y efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), para que se pueda valorar que las concentraciones de CAF, GAL, AF y AFMEO en el río Nexapa, el Zahuapan y el Atoyac, realmente son muy elevados.

Es realmente preocupante la cantidad de 24D en las aguas superficiales, lo que motiva a pensar que esta ha sido la causa de la desaparición sistemática de la ictiofauna en el río Nexapa y de episodios de muerte de peces (junto a las descargas extremas de amonio y de compuestos orgánicos en general expresados como DBO5), que han ocurrido en el Zahuapan y el Atoyac.

7.3 Conclusiones

Se identificaron 398 MCO en las muestras obtenidas en campañas realizadas en los períodos 1999-2000, 2002-2005 y 2012-2013, ubicados en la parte superior del curso del río Nexapa. De ellos, la mayor parte se utilizan en la vida diaria como productos del cuidado personal, aseo, componentes de los alimentos, etc., pudiendo clasificarse como pertenecientes al grupo de CE. De estos, un grupo de 16 compuestos individuales y 3 familias de compuestos fueron cuantificados, observándose el incremento en la concentración en períodos de estiaje y después de las poblaciones de mayor importancia.

Se obtuvieron los parámetros de retención, empleando columnas no polares o de baja polaridad, obteniendo una buena correlación entre los parámetros de retención de los compuestos identificados en los tres períodos de muestreo.

La presencia de los MCO y en particular de los CE, muestra el fuerte impacto antropogénico sobre las aguas superficiales, aspecto que resulta más preocupante si se considera que estas aguas se utilizan para riego y que se detectó la presencia de estas sustancias en algunos pozos de agua subterránea.

7.4 Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la Agencia Española de Cooperación para el Desarrollo y a la Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros por el financiamiento de la investigación durante los años 1999 a 2013.

7.5 Referencias

Becerril J., 2012, Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.

Chamorro S., Hernández V., Matamoros V., Domínguez C., Becerra J., Vida G. I, Piña B., Bayona J.M., (2013). Chemical characterization of organic microcontaminant sources and biological effects in riverine sediments impacted by urban sewage and pulp mill discharges. *Chemosphere*, 90(2), 611-619.

Daughton C.G., 2004. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ. Risk Assessment Rev.* 24, 711-732.

Díaz R., Ibáñez M., Sancho J.V., Hernández F., (2013). Qualitative validation of a liquid chromatography–quadrupole-time of flight mass spectrometry screening method for organic pollutants in waters. *J. Chromatography A*, 1276, 47– 57.

Esteban S., Gorga M., Petrovic M., González-Alonso S., Barceló D., Valcárcel Y., (2014). Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Sci Total Environ.* 466-467, 939-951.

Ginebreda A., Kuzmanovic M., Guasch H., de Alda M.L., López-Doval J.C., Muñoz I., Ricart M., Romaní A.M., Sabater S., Barceló D., 2014. Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. *Sci Total Environ.* 468-469, 715-723.

Guillén D., Ginebreda A., Farré M., Darbra R.M., Petrovic M., Gros M., Barceló D., (2012). Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: analytical, modeling and regulatory perspective. *Sci Total Environ.* 440, 236-52.

Gómez M.J., Herrera S., Solé D., García-Calvo E., Fernández-Alba A.R., (2012). Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Sci Total Environ.* 420:134-145.

Herrera López S., Gómez M.J., Hernando M.D., Fernández-Alba A.R., (2013). Automated dynamic headspace followed by a comprehensive two-dimensional gas chromatography full scan time-of-flight mass spectrometry method for screening of volatile organic compounds (VOCs) in water. *Anal. Methods*, 5, 1165-1177.

Navarro A., Herrera J., Caso L., Marrugo J., (2013b). Calidad del agua del río Nexapa: Tendencias espacio-temporales y sus implicaciones. En M. Ramos., V. Aguilera., (eds.). *Ciencias Naturales y Exactas, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato*, pp. 83-97.

Navarro A., Philp R., Marrugo J., Herrera J., (2013a). Emerging Contaminants in different environmental compartments. En: *Organic Geochemistry, Trends for the 21th Century, Vol. 1. Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Editors: J.A. González-Pérez, F.J. González-Vila, Nicasio T. Jiménez-Morillo and G. Almendros, pp 372-373.

OECD Organisation for Economic Co-operation and Development 2012: *Environmental outlook to 2050*.

Oyegbile B., y Narra S., 2013, The Role of Emerging Environmental Contaminants in Future Impact Assessments of Wastewater Treatment Plants in Europe, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, (2013):85-90.

Petrovic M., Radjenovic J., Postigo C., Kuster M., Farre M., de Alda M.L., Barceló D., (2008). Emerging Contaminants inWaste-Waters: Sources and Occurrence. En *The Handbook of Environmental Chemistry* Editors-in-Chief: O. Hutzinger, D. Barceló, A. Kostianoy. Volume 5 Water Pollution. Part S/1, pp. 1 – 36, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R., (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci Total Environ.* 408(17), 3584-3595.

Wells M.J.M., Pellegrin M.L., Morse A., Bell K.Y., Fono L.J., 2009. Emerging Pollutants. *Water Environ Res.* 81, 10, 2211-2254.

Wille K., De Brabander H., De Wulf E., Caeter P., Janssen C., y Vanhaecke L., (2012), Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment, *Trends in Analytical Chemistry*, 35, 87-108.

Xu Y., Luo F., Pal A., Gin K.Y., Reinhard M., 2011. Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere.* 83(7), 963-969.

Yan Q., Gao X., Chen Y.P., Peng X.Y., Zhang Y.X., Gan X.M., Zi C.F., Guo J.S., 2014. Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area. *Sci Total Environ.* 470-471, 618-630.

Yu Y., Wu L., (2012). Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 89, 258– 263.

Zarrelli A., Dellagrecia M., Iesce M.R., Lavorgna M., Temussi F., Schiavone L., Criscuolo E., Parrella A., Previtera L., Isidori M., 2014. Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. *Sci Total Environ.* 470-471:453-458.