



**EVALUACIÓN DEL IMPACTO
MEDIOAMBIENTAL DE LOS VERTIDOS AL MAR
DE AGUAS DEPURADAS**

**ADSORCIÓN DE METALES Y TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN
SEDIMENTOS DE LA COSTA ALICANTINA. *HOLOTHURIA
TUBULOSA* COMO BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN**

Autoras:

Nuria Boluda Botella, coordinadora

Ester Egea Llopis, Ingeniero Geólogo por la Universidad de Alicante

EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE LOS VERTIDOS AL MAR DE AGUAS DEPURADAS

ADSORCIÓN DE METALES Y TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN SEDIMENTOS DE LA COSTA ALICANTINA. *HOLOTHURIA TUBULOSA* COMO BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. EL MEDIO MARINO COMO RECEPTOR DE CONTAMINANTES.	5
2.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES NATURALES.	
2.1.1. Agua de mar.	
2.1.2. Sedimentos.	
2.1.3. Biota.	
2.2. FUENTES DE CONTAMINACIÓN.	
3. AGUAS DEPURADAS COMO FUENTE DE CONTAMINACIÓN MARINA...17	
3.1. AGUAS RESIDUALES URBANAS. TRATAMIENTOS.	
3.2. CONTAMINANTES EN EFLUENTES.	
3.2.1. Sólidos en suspensión.	
3.2.2. Materia orgánica biodegradable.	
3.2.3. Nitrógeno y fósforo.	
3.2.4. Contaminación bacteriológica.	
3.2.5. Contaminantes orgánicos no biodegradables.	
3.2.6. Metales pesados.	
3.2.7. Microplásticos.	
3.3. VERTIDO AL MEDIO ACUÁTICO.	
3.3.1. Descarga de efluentes a cursos fluviales.	
3.3.2. Descarga de efluentes al mar a través de emisarios submarinos.	

4. POSIBLES EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN POR VERTIDOS DE AGUAS RESIDUALES DEPURADAS AL MAR.....	30
4.1. AUMENTO DE LA TURBIDEZ.	
4.2. SEDIMENTACIÓN Y ENRIQUECIMIENTO ORGÁNICO DE LOS SEDIMENTOS.	
4.3. VARIACIÓN EN LOS NIVELES DE OXÍGENO DISUELTO.	
4.4. ANOXIA Y VARIACIÓN EN LOS POTENCIALES REDOX.	
4.5. CAMBIOS EN EL CONTENIDO DE NUTRIENTES Y EUTROFIZACIÓN.	
4.6. EFECTO ACUMULATIVO Y DISPONIBILIDAD DE CONTAMINANTES. ADSORCIÓN/DESORCIÓN.	
4.7. VARIACIÓN EN LOS PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS DEL AGUA Y DE LOS SEDIMENTOS.	
4.8. EFECTOS DERIVADOS DE LOS PROCESOS DE BIOACUMULACIÓN.	
4.9. EFECTOS DERIVADOS DEL VERTIDO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS PRIORITARIOS.	
5. ADSORCIÓN DE METALES Y TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN SEDIMENTOS DE LA COSTA ALICANTINA. <i>HOLOTHURIA TUBULOSA</i> COMO BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN.....	36
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	44
7. AGRADECIMIENTOS	45
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	46

1. INTRODUCCIÓN.

Los mares y océanos son componentes dinámicos y variables, fundamentales en los ecosistemas globales, por lo que es necesario evaluar su estado de salud medioambiental.

Diariamente las actividades antropogénicas introducen en el medio marino sustancias contaminantes que modifican sus condiciones naturales. Por ello, es fundamental detectar las alteraciones inducidas por estas actividades e identificar las razones de estos cambios. De este conocimiento se benefician cualquiera de las tareas de prevención, actuación y respuesta a procesos de remediación, y seguimiento e información sobre cualquier mejora, contribuyendo a la eficacia de las medidas de gestión y regulación destinadas a la conservación del medio ambiente marino (Vethaak et al., 2017).

Según el artículo 93 del Real Decreto 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, la contaminación con respecto a las aguas se define como “la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”. Pero la evaluación de la contaminación marina debe incluir el estudio y control, no sólo de la calidad del agua, sino también del análisis de sedimentos y biota (De los Ríos, 2015, Vethaak et al., 2017). Dado que la contaminación puede provenir de diversas fuentes e implicar una elevada cantidad de sustancias que pueden afectar a diversas matrices medioambientales, las investigaciones y publicaciones existentes son también numerosas. En muchos casos se limitan al estudio individual de parámetros y/o efectos, químicos y/o biológicos, que resultan ser insuficientes.

Los programas integrales que engloban diversas disciplinas y que se basan en medidas de los efectos químicos y biológicos son primordiales, dado que incrementan el valor interpretativo de los estudios individuales, además, permiten en muchos casos la identificación de sustancias que contribuyen a los efectos observados; y tienen el beneficio económico añadido de que los datos y muestras reunidos durante los mismos estudios permiten que puedan ser directamente comparados (Vethaak et al., 2017, Van der Oost et al., 2005, ICES, 2006, Thain et al., 2008, Lyons et al., 201, Vethaak et al., 2015, Martínez-Gómez et al., 2017). Por tanto, un control integrado de la contaminación ha de incluir la medición simultánea de niveles de contaminantes (en agua, sedimentos y biota), parámetros de efectos biológicos y una serie de mediciones fisicoquímicas (De los Ríos, 2015).

Estudiar la contaminación química del agua, es un primer paso para la evaluación de la contaminación marina pero, como ya se ha indicado, también debe hacerse un estudio de los sedimentos. Los contaminantes que están en suspensión en el agua acaban por acumularse en ellos, pudiendo ser reincorporados a la columna de agua si cambian las condiciones del medio, llegando a provocar incrementos repentinos y elevados de la contaminación. Tan solo una minoría podrán quedar retenidos de forma irreversible (SedNet, 2002).

En la actualidad existe un amplio número de sustancias contaminantes que por sus características o por su elevada toxicidad, pueden ser dañinas para las especies acuáticas. Muchas de ellas están incluidas en la Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático y deben ser sometidas a una especial vigilancia.

Los vertidos llevados a cabo en las áreas costeras responden a la necesidad de dilución de estos flujos, que en muchos casos es una capacidad atribuida al mar y puede resultar insuficiente para evitar alteraciones o impactos en el medio marino. El hombre realiza vertidos puntuales de efluentes procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, a través de ríos, emisarios submarinos, aliviaderos, pero pese al control al que son sometidos, algunos tratamientos son insuficientes por falta de técnicas, conocimiento y capacidad de detección de determinadas sustancias.

Cualquier acción llevada a cabo en el medio marino, tendrá repercusión directa o indirecta en la propia conservación del medio y en la mejora de su calidad. Por extensión, la repercusión será también sobre los sistemas económicos, que en estas áreas suelen ser dependientes del medioambiente marino (pesca, turismo, etc.).

2. EL MEDIO MARINO COMO RECEPTOR DE CONTAMINANTES.

Los mares y océanos cubren más del 70% de la superficie de la Tierra y son fundamentales para los seres vivos. Pese a que suponen una importante fuente de desarrollo para el ser humano, éste genera diariamente multitud de agresiones que ponen en peligro los equilibrios naturales de estos sistemas.

Las aguas del mar tienen características diferentes de las que poseen las aguas continentales que hacen que, tanto física como químicamente, el medio oceánico se comporte como un medio receptor también diferente. La incorporación de contaminantes antrópicos a las aguas marinas se ve favorecida por algunas de estas características, como por ejemplo el efecto diluyente que poseen como consecuencia de su tamaño y volumen. En un gran número de casos, los incidentes de contaminación pueden no ser evidentes inmediatamente después de la liberación de estas sustancias al medio marino, y sólo detectarse y hacerse visibles sus efectos, tras exposiciones prolongadas que podrían generar alteraciones reversibles e incluso irreversibles. Por ello, debemos ser capaces de detectar los cambios antropogénicos inducidos en mares y océanos e identificar las razones de estos cambios (Vethaak et al., 2017).

Para evaluar el impacto medioambiental que pudiera resultar de los vertidos de contaminantes antropogénicos al mar, primeramente deberían conocerse las características y propiedades naturales, no sólo de las aguas, sino también de los sedimentos y biota que conforman el medio marino.

2.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES NATURALES.

2.1.1. Agua de mar.

Las propiedades físicas y químicas del agua de mar están implicadas en una gran variedad de procesos marinos.

El excelente poder de disolución, derivado de algunas de estas propiedades, unido a la capacidad de mantener materiales en suspensión por su elevada densidad, hacen del océano un medio de dispersión eficaz utilizado de forma natural por un gran número de organismos, como reservorio de elementos, compuestos químicos y nutrientes. Al mismo tiempo, esto hace que los contaminantes o sustancias introducidas en un punto cualquiera, puedan llegar, a corto o medio plazo, hasta cualquier otro.

Responsable de algunas de estas propiedades del agua de mar es su estructura molecular. La estructura molecular del agua distribuye sus cargas formando un ángulo de aproximadamente 105° , lo que le confiere un volumen y un momento dipolar pequeños, al tiempo que posibilita la creación de uniones débiles entre las distintas moléculas mediante puentes de hidrógeno.

En concreto, su **poder disolvente** se debe a su gran poder dissociativo, consecuencia de su constante dieléctrica elevada debida, a su vez, a su pequeño momento dipolar. La ley de Coulomb de la fuerza de atracción-repulsión entre dos cargas con un dieléctrico entre ellas, establece que cuando la constante dieléctrica aumenta, la fuerza de atracción disminuye, por lo que la atracción entre los iones de una sal es mucho menor de lo normal cuando está en el agua dulce (Pérez et al., 1999).

Relacionada con esto último está la salinidad, una de las características que identificamos con el agua de mar y que la diferencia de las aguas dulces continentales.

La **salinidad** se establece como la cantidad proporcional de las diferentes sales que se encuentran disueltas en el agua de mar. Está influenciada principalmente por las precipitaciones, la evaporación y el aporte fluvial. Como valor medio se acepta el de 35 gr/kg, pero varía según el mar, la zona y la profundidad (el valor medio de salinidad en el Mar Mediterráneo es de 36 gr/kg). La distribución de los seres vivos está influenciada por este parámetro, ya que sus estructuras y funcionamiento están ligadas a las variaciones de salinidad.

Las principales sales que encontramos en el mar son cloruros, carbonatos y sulfatos (Drever, 1982). En la siguiente tabla puede verse una composición media del agua de mar, en la que se diferencian los elementos mayoritarios y nutrientes de los minoritarios:

Tabla 1: Composición media del agua de mar (Drever, 1982).

<i>Major solutes and nutrients (mg/kg)</i>			
Chloride	19,350	Strontium	8
Sodium	10,760	Boron	4.5
Sulfate	2,710	Fluoride	1.3
Magnesium	1,290	Silica	0.5-10
Calcium	411	O ₂	0.1-6
Potassium	399	NO ₃	0.005-2
Bicarbonate	142	PO ₄	0.001-0.05
Bromide	67	Dissolved organic carbon	0.3-2 (as C)
<i>Minor solutes (µg/kg)</i>			
Lithium	180	Zirconium	0.03
Beryllium	6×10^{-4}	Niobium	0.01
Aluminum	2	Molybdenum	10
Scandium	6×10^{-4}	Silver	0.04
Titanium	1	Cadmium	0.05
Vanadium	2	Tin	0.01
Chromium	0.3	Antimony	0.2
Manganese	0.2	Iodine	60
Iron	2	Cesium	0.4
Cobalt	0.05	Barium	10
Nickel	0.5	Rare earths	10^{-3} to 10^{-5}
Copper	0.5	Tungsten	0.1
Zinc	2	Gold	4×10^{-3}
Gallium	0.03	Mercury	0.03
Germanium	0.05	Thallium	0.01
Arsenic	4	Lead	0.03
Selenium	0.2	Bismuth	0.02
Rubidium	120	Radium	1×10^{-7}
Yttrium	1×10^{-3}	Uranium	3.3

Los elementos mayoritarios son aquellos elementos más abundantes. Estos son los iones cloruro, sodio, sulfato, magnesio, calcio, potasio, etc., y constituyen el 99,36% de la masa de los solutos disueltos en el agua de mar; de éstos el sodio y el cloruro constituyen el 85,69%. A estos elementos a veces se les denominan conservativos porque se encuentran presentes en proporciones constantes ya que sus concentraciones están controladas principalmente por procesos físicos, mientras que los procesos químicos y biológicos, prácticamente no les afectan. Dentro de estos procesos físicos se encuentran la precipitación, evaporación, congelación, derretimiento y mezclas de aguas.

El 0,64% restante de sustancias presentes en el agua de mar, son denominadas elementos minoritarios o trazas, ya que se encuentran en concentraciones muy pequeñas. Se les puede denominar no conservativos, porque no están presentes en proporciones constantes, debido a que sus concentraciones son alteradas por reacciones químicas que ocurren en el océano y en los sedimentos.

Otro parámetro a tener en cuenta para caracterizar las propiedades del agua de mar es su temperatura. La **temperatura** promedio del agua en la superficie de los océanos es de 17,5 °C, pudiendo variar entre -1 y 32 °C. En el fondo del océano, el valor medio es de 2°C, pudiendo variar entre 1 y 4 °C. Las variaciones de temperatura afectan a la solubilidad de sales y gases, y en parte está ligada a la irradiación sufrida en la superficie.

La **energía lumínica** procedente de la radiación solar también es imprescindible en la fotosíntesis. Aunque, como consecuencia de los altos coeficientes de extinción que presenta el agua de mar, se produce una drástica absorción cualitativa y cuantitativa de la luz con respecto a la profundidad. En aguas oceánicas limpias, a 100 m de profundidad apenas llega un 1% del total de la luz incidente en superficie.

Debido a la relación entre intensidad lumínica y fotosíntesis, la producción primaria fotosintética presenta una distribución característica en función de la profundidad. Cerca de la superficie, el exceso de luz puede implicar una cierta fotoinhibición, alcanzándose el máximo de producción unos metros más abajo. Con la profundidad, la intensidad luminosa disminuye rápidamente limitando la producción primaria (Pérez et al., 1999).

Las características térmicas del agua del mar influyen sobre otras de sus propiedades, la densidad. La **densidad** del agua de mar oscila para el océano entre los 1,021 kg/m³ en superficie y los 1,070 kg/m³ a 10.000 m de profundidad. Está en función de la presión, la temperatura y la salinidad. Se puede destacar que la temperatura interviene directamente en el establecimiento de la distribución de las masas de agua en el océano, por cambios de la densidad, disponiéndose las menos densas y calientes arriba y las más densas y frías abajo.

La salinidad, temperatura y densidad son variables que cambian en el espacio y en el tiempo, y producen gradientes horizontales y verticales que modifican los patrones de circulación. La **circulación** del agua en las grandes masas de agua marina es continua. La distribución de nutrientes es controlada casi enteramente por su regeneración en la columna de agua y su redistribución por circulación. En el caso del mar Mediterráneo, una característica a tener en cuenta es la lentitud en los procesos de renovación de las aguas, que tarda alrededor de 80 años (Rodríguez, 1992).

La **hidrodinámica** del mar también es responsable del desplazamiento de sustancias, ya que determina los procesos de mezcla, causantes en parte, de la dispersión de los contaminantes vertidos. Los movimientos en los océanos los identificamos como corrientes, oleaje, mareas astronómicas y meteorológicas. La especial hidrodinámica en la zona de rompientes (situada entre la línea de rotura del oleaje y la costa), genera un elevado nivel de turbulencia, una gran actividad de los sistemas de corrientes y procesos de mezcla (Bueno et al., 1997).

Tanto la circulación como la hidrodinámica de las aguas marinas, condicionan en parte, el perfil de distribución del **oxígeno** disuelto que presenta zonas diferenciadas. La zona superficial está bien oxigenada como resultado de la fotosíntesis y del intercambio que se produce con la atmósfera. A continuación, se encuentra la zona de mínima oxigenación, en la que la mayoría de materia orgánica que cae desde la superficie sufre descomposición. Por debajo de ella, la materia orgánica ya se ha degradado y la circulación de las aguas frías reemplaza constantemente el oxígeno de la zona profunda. En la mayoría de océanos, la descomposición de la materia orgánica no es suficiente para consumir todo el oxígeno de la zona de mínima oxigenación, así que la mayoría de la columna dispone de condiciones aerobias. Únicamente en áreas con una producción excepcionalmente elevada, el agua de esta zona puede llegar a ser anaerobia (Drever, 1982).

El **pH** es otro factor que requiere de estudio. Se define como la relación entre la concentración de iones de hidrógeno (H^+) y oxhidrilos (OH^-) e indica el comportamiento ácido o básico del agua. El agua oceánica tiene un valor de pH que puede estar comprendido entre 7,5 y 8,4 (ligeramente alcalino). Varía en función de la temperatura, de la salinidad, de la presión o la profundidad y de la actividad vital de los organismos marinos. El conocimiento del pH del agua del mar tiene importancia ya que muchos procesos biológicos y químicos están influenciados y regulados por él mismo. Es un buen parámetro de carácter general para determinar la calidad del agua (Orozco, 2003).

Además de estas propiedades, también se conocen otras que diferencian al agua de mar: sus **puntos de congelación y ebullición** más altos de lo normal; se expande a temperaturas entre 0 y 4°C; presenta la mayor **capacidad calorífica** de todos los líquidos, lo que la transforma en un gran acumulador de calor y en el gran regulador del clima terrestre, amortiguando los cambios en la temperatura por el efecto invernadero.

2.1.2. Sedimentos.

Los sedimentos son una parte fundamental de los ecosistemas marinos. La Red Europea de Sedimentos (SedNet) los define como “sólidos suspendidos o depositados, formados por minerales o materia orgánica que actúan como el componente principal de una matriz que ha sido o es susceptible de ser transportada por el agua (Salomons y Brils, 2004).

Las propiedades de los sedimentos sirven para clasificarlos y para determinar su relación con los factores ambientales. En general, algunas de las propiedades que se suelen tomar en consideración son el tamaño y forma de las partículas, junto con la composición o contenido en sustancias orgánicas e inorgánicas.

Los sedimentos se depositan bajo una gran variedad de ambientes deposicionales. Particularmente, los sedimentos costeros o de plataforma lo hacen bajo regímenes fuertemente influenciados por las masas terrestres adyacentes (Sánchez, 2007). Las principales fuentes naturales de sedimentos son los ríos que movilizan partículas de suelo y las arrastran en dirección al mar, aunque también existe un aporte marino de erosión de la costa y del fondo (Usero, 2015). En las condiciones actuales, se calcula que los sedimentos de origen terrestre se acumulan en las regiones costeras con tasas de unos pocos milímetros por año, mientras que en las regiones profundas lo hacen a velocidades mucho menores, unos pocos milímetros cada 1000 años (Chester, 2000).

Una de las variables que debe tenerse en cuenta a la hora de caracterizar un sedimento es su **granulometría** o distribución del tamaño de las partículas que lo componen. Los sedimentos están formados por partículas sólidas de diferentes tamaños que se clasifican como: grava (>2.000 μm), arena (63-2.000 μm), limo (4-63 μm) y arcilla (63 μm). En diversas publicaciones (Owens, 2008, Shand et al., 2000) se incluye un quinto tipo de partículas aún más pequeñas que las arcillas, los coloides, cuyo diámetro se encuentra en el rango de 0,001-1 μm . Con frecuencia, las partículas más finas del sedimento (arcilla, limo y coloides) se unen y forman agregados más grandes, conocidos como flóculos. A pesar de que el material coloidal podría representar una proporción

relativamente pequeña del sedimento, es importante de cara al transporte de contaminantes debido a su alta relación superficie/volumen y a su bajo peso (Shand et al., 2000, Usero, 2015).

En cuanto a la **composición química**, las partículas de sedimento pueden estar compuestas de minerales o de materia orgánica. Las primeras tienen una composición muy dependiente de los materiales circundantes, puesto que en su mayoría proceden de la erosión. Los compuestos químicos más comunes son: minerales de la arcilla (ej.: caolinita o illita), aluminosilicatos (ej.: zeolitas, feldespatos y micas), cuarzo, carbonato cálcico y minerales del hierro. Las partículas compuestas de materia orgánica incluyen una gran variedad de sustancias, entre las que destacan las provenientes de los distintos estados de descomposición, microorganismos, etc. (Allan y Stegemann, 2007). Sin embargo, estas sustancias están sujetas a degradación biológica o geoquímica que podría dar lugar a otros compuestos. El tamaño de las partículas de sedimento y su composición están relacionados. En general, las partículas gruesas son redondeadas y están compuestas de cuarzo con mezclas de feldespato, mientras que las finas tienen formas y tamaños diferentes y su composición es más diversa, destacando la arcilla mineral, los granos finos de cuarzo, los carbonatos, las partículas de feldespato y la materia orgánica. Estas diferencias se muestran en la figura 1, en la que se representa la composición mineral media de arenas y arcillas marinas (Morillo, 1999).

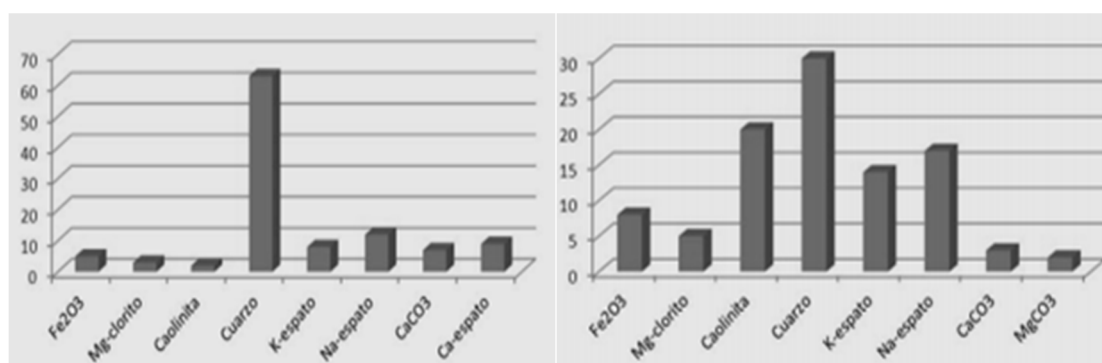


Figura 1. Composición mineralógica media de arena (izquierda) y arcilla (derecha) marinas (%) (Morillo, 1999).

Como ya se ha mencionado, las partículas finas del sedimento pueden encontrarse en forma de flóculos, los cuales se componen de una matriz o fracción residual, constituida por minerales resistentes procedentes de la meteorización y erosión, y otros componentes más lábiles como minerales, materia orgánica e incluso agua o aire en los poros (Garzanti et al., 2008). La proporción de los cuatro componentes principales: minerales, materia orgánica, agua y aire, determina las propiedades del flóculo, especialmente la densidad, que define si la partícula se deposita o permanece en suspensión (Droppo y Stone, 1994). Por último, se distinguen tres tipos de componentes en los sedimentos, en función de su origen: detríticos (formados por fragmentos procedentes de la meteorización de rocas y minerales), biogénicos (procedentes de esqueletos y tejidos orgánicos muertos) y endogénicos (originados por la sedimentación

de partículas o tras la precipitación en el agua de compuestos inorgánicos, tales como carbonatos, sulfuros, oxihidróxidos de hierro y manganeso, etc.) (Morillo, 1999).

Entre el sedimento y el agua se producen procesos de adsorción/desorción de contaminantes, fundamentales para entender su movilidad en los ecosistemas marinos. Los sedimentos en suspensión y los del fondo están conectados mediante procesos de resuspensión-deposición de partículas. El flujo de contaminantes entre el agua de la columna y la intersticial de los sedimentos se produce gracias a los flujos bentónicos. Tanto los sedimentos como el agua son fuente de contaminantes para los seres vivos, pudiendo bioacumularse a lo largo de la cadena trófica (Usero, 2015).

2.1.3. Biota.

La gran densidad del agua de mar y su capacidad de transportar materiales en suspensión, junto a las estrategias desarrolladas por los organismos planctónicos, posibilitan otra particularidad de los ecosistemas marinos como es la existencia de animales que obtienen su alimento filtrándolo de la columna de agua. La estrategia suspensívora es una de las más frecuentes en las zonas con suficiente productividad. Hay filtradores pelágicos que se alimentan directamente del fito y zooplancton, y filtradores bentónicos que además aprovechan la lluvia de detritos y bacterias asociados. Algunos filtradores son activos (como las esponjas, las ascidias o los cirrípedos) y crean sus propias corrientes de agua, otros son pasivos (como las holoturias, los crinoides o muchos poliquetos) y dependen de las corrientes del medio (Pérez et al., 1999).

Las principales diferencias entre los distintos ecosistemas marinos van a estribar en la concentración y origen de las sales que contienen, sus dimensiones, la tasa de renovación de agua y la disponibilidad de nutrientes. Salvando estas diferencias, todos los ecosistemas marinos se caracterizan por presentar tres compartimentos o subsistemas en los que tienen lugar los diferentes procesos. Por un lado está el sistema pelágico, que ocupa la masa de agua, y por otro, el sistema bentónico que abarca el fondo y cuyos organismos viven sobre él o dentro de él.

Las comunidades pelágicas puede dividirse en planctónicas (organismos generalmente microscópicos, que dependen para sus desplazamientos de la dinámica de las aguas) y nectónicas (organismos de mayor tamaño con capacidad para nadar, suficiente para contrarrestar los movimientos del agua).

En el bentos, los productores primarios están restringidos al estrecho margen costero a profundidades de unos 5 a 100 m. En las comunidades bentónicas de fondos blandos, las diferentes especies son capaces de penetrar más o menos profundamente en el sustrato. Por eso la colonización varía significativamente dependiendo del tamaño de las partículas y la estabilidad del sedimento. Sin embargo, la biocenosis que podemos encontrar está, en algunos casos, también vinculada a otros factores ambientales como la temperatura, la salinidad, o la presencia de contaminantes (Montava y Espla, 2015).

En los ecosistemas marinos, salvo unas pocas excepciones en las que la producción corre a cargo de bacterias quimioautótrofas, la energía es fijada por las plantas verdes y es en parte transmitida a los organismos que se alimentan de ellas. En la práctica, los

herbívoros sólo pueden comer directamente las algas microscópicas (tanto planctónicas como bentónicas) y los brotes más tiernos, mientras la mayor parte de los tejidos de las macroalgas y fanerógamas se incorporan a las redes tróficas a través de los detritos. Dicha vía detrítica (bacterias heterótrofas-flagelados-ciliados) juega también un importante papel en el reciclado de nutrientes en la columna de agua y es un mecanismo relativamente eficaz para retrasar al máximo el hundimiento de materiales hacia las profundidades.

En conjunto, todo el sistema es movido por energías externas a él. Como ya se ha indicado en el apartado de propiedades de la columna de agua, la energía procedente del sol no sólo permite la fotosíntesis y activa el sistema biológico, sino que introduce gradientes térmicos entre aguas costeras y oceánicas, es el motor de la circulación atmosférica general y de vientos locales que a su vez desplazan las capas de agua superficiales, favorece la evaporación del agua en superficie con el consiguiente aumento de la salinidad y la aparición de gradientes verticales de densidad, etc.; todo lo cual induce movimientos verticales y longitudinales de las aguas que pueden resuspender los nutrientes atrapados en el fondo. La lluvia, las aguas de escorrentía, los ríos y las propias actividades humanas, también fuerzan la aparición de gradientes y la entrada de energías que activan o aceleran el sistema teniendo repercusión directa sobre el estado y evolución de la biota (Pérez et al., 1999).

2.2. FUENTES DE CONTAMINACIÓN.

Las actividades humanas, sus tendencias demográficas, su desarrollo, incluso el turismo entre otros, ejercen una fuerte presión sobre el medio marino (Saliot, 2005). Las fuentes de contaminación que reconocemos están ligadas a éstas y otras actividades y factores. Algunas de ellas son:

- Aguas residuales urbanas.
 - Ríos que vierten al mar.
 - Actividades agrícolas.
 - Acuicultura.
 - Actividad industrial.
 - Tráfico marítimo.
 - Explotación del fondo y subsuelo marino.
 - Contaminación radiactiva.
- Las **aguas residuales urbanas** incluyen en general las aguas de uso doméstico, procedentes de viviendas y de zonas de servicio (aguas de cocina, baño, lavabo, fecales, comercios, etc.), junto con las de escorrentía superficial y de drenajes municipales (aguas pluviales, de limpieza pública, riego y otros servicios).

Uno de los orígenes de la contaminación por materia orgánica es el doméstico o urbano. Las aguas residuales domésticas se caracterizan por un alto porcentaje de materia orgánica biodegradable (ácidos grasos, proteínas, carbohidratos, detergentes, etc.).

Los parámetros indicadores de contaminación por materia orgánica más importantes, se basan en la cantidad de oxígeno necesario para descomponer u oxidar los productos orgánicos. Uno de los empleados para dar una idea de la concentración de materia orgánica biodegradable es la Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días (DBO_5). Algunos valores medios de referencia son:

- Aguas muy puras, $DBO_5 < 3 \text{ ppm O}_2$
- Aguas pureza intermedia, $DBO_5 3-5 \text{ ppm O}_2$
- Aguas contaminadas, $DBO_5 > 8 \text{ ppm O}_2$
- Aguas residuales urbanas, $DBO_5 100-400 \text{ ppm O}_2$

Pese a que existen variaciones entre los valores que se obtienen en el ambiente real y en el laboratorio para este método, la DBO_5 es un parámetro al que se hace referencia en legislaciones, tratamiento de aguas residuales, dimensionado de instalaciones depuradoras y medida del rendimiento de éstas.

Otro parámetro indicador de contaminación que se emplea para las aguas residuales es la Demanda Química de Oxígeno (DQO). En este caso, lo que aporta es una idea cuantitativa de la cantidad de sustancias susceptibles de oxidación que existen en el agua, inorgánicas u orgánicas.

Atendiendo a la relación entre DBO_5 y DQO se puede inferir, de modo general, la naturaleza de los contaminantes orgánicos existentes en el agua. Así los valores:

- $DBO_5/DQO < 0,2$ indica la presencia predominante de contaminantes de naturaleza orgánica no biodegradable.
- $DBO_5/DQO > 0,6$ señala la presencia predominante de contaminación orgánica de naturaleza biodegradable.

Otro parámetro empleado como indicador de contaminación por materia orgánica en las aguas es el Carbono Orgánico Total (COT), basado en su cuantificación por diferencia entre el Carbono Total y el Carbono Inorgánico.

Además de todos estos parámetros globales mencionados se hacen necesarias determinaciones específicas que permitan conocer y cuantificar la existencia de algunas familias de compuestos orgánicos contaminantes (Orozco, 2003).

Estas aguas, generalmente ya depuradas y siempre y cuando no sean reutilizadas, suelen ponerse en contacto con el medio a través de su vertido a cauces fluviales, a zonas costeras o mediante emisarios submarinos en zonas más profundas. La mayor parte de estos residuos se encuentran ya parcialmente diluidos pero aun así, su vertido debe ser realizado bajo estudios y controles que aseguren el menor impacto al medio.

A la hora de diseñar un emisario submarino por ejemplo, debe tenerse en cuenta el caudal vertido, la longitud del difusor, la profundidad de vertido. En la dilución inicial también influyen las corrientes y estratificación, pero éstos son parámetros del medio sobre los que no se tiene control.

Como ya se ha indicado anteriormente, la existencia de estratificación en el medio se debe, en general, a las variaciones de temperatura. Este es un factor importante puesto que el efluente diluido, suficientemente mezclado con el agua más fría del fondo, puede

permanecer sumergido y no salir a la superficie. De cualquier forma, el vertido puede verse afectado por otros procesos de mezcla y transporte que podrían suponer un efecto negativo sobre determinadas zonas.

El vertido puede alcanzar la costa de dos formas posibles: i) si llega a la superficie de forma inmediata puede ser transportado por las corrientes superficiales inducidas por la marea o por el viento; ii) si el vertido permanece sumergido puede verse arrastrado hacia la costa por corrientes inferiores y aflorar localmente en superficie.

Se puede concluir que, para tener un conocimiento adecuado del comportamiento de un vertido es necesario realizar una detallada campaña de seguimiento que permita, caracterizar y cuantificar las diferentes dinámicas presentes en la zona (Bueno et al., 1997).

- **Ríos que vierten al mar.** El agua ha sido siempre a través de los ríos, uno de los elementos transportadores hacia el mar de los residuos originados en el interior del continente. En consecuencia, parece comprensible que el hombre, siempre de forma limitada y con control, aproveche el ciclo hidrológico natural para el transporte de sus residuos y convierta al mar, por su capacidad de dilución, en destino final (Bueno et al., 1997).

La contaminación orgánica de los ríos puede ser medida a través de los parámetros DBO, DQO, COT, etc. En los ríos Mediterráneos se han medido valores de DBO que varían en un amplio rango, desde niveles de 1,5 mg/ L (río Ródano) hasta 7 mg/L (río Po) (Saliot, 2005).

La concentración de nutrientes (nitratos y fosfatos) en los ríos también es una de las medidas a estimar, junto con la de metales pesados (Cd, Hg, Pb, Zn y Cu), pesticidas y compuestos orgánicos persistentes (Saliot, 2005).

Los sedimentos transportados al mar por vía fluvial tienen un importante papel en el medio marino. Por un lado, están envueltos en varios ciclos biogeoquímicos; y por otro, transportan contaminantes antropogénicos, ya que muchas de estas sustancias están fuertemente ligadas con la materia sólida del agua.

Los ríos mediterráneos han tenido históricamente valores elevados de flujo sedimentario, pero la construcción de presas ha producido una reducción de estos niveles, como es el caso del río Nilo o el Ebro. Actualmente se considera que alrededor de 180×10^6 t/año de sedimentos entran en el Mar Mediterráneo procedentes de los ríos (Saliot, 2005).

- **Actividades agrícolas.** La presión demográfica y de desarrollo de entornos urbanos, está ejerciendo cambios en los usos del suelo. En la actualidad, los objetivos principales de las prácticas agropecuarias consisten en obtener un elevado rendimiento de las explotaciones y combatir las distintas plagas que puedan afectar a los cultivos. Para conseguir estos objetivos, se recurre en muchos casos al uso de abonos, fertilizantes y plaguicidas, pero sólo una pequeña parte de ellos son aprovechados por las plantas. Estas sustancias vistas en un primer momento como una solución, pueden llegar a convertirse en un problema, si permanecen en el propio suelo o alcanzan las aguas superficiales o subterráneas, pudiendo llegar incluso al mar.

Los abonos y fertilizantes contienen abundante materia orgánica, nutrientes (nitrógeno, fósforo, potasio) y otros oligoelementos. La materia orgánica puede ser transportada a los ríos por procesos de erosión hídrica o eólica y, si bien es biodegradable, provoca un aumento de la demanda de oxígeno en los cauces receptores. Los nitratos del suelo presentan una gran movilidad y pueden ser transportados con las aguas de infiltración de lluvia o riego a través del terreno y alcanzar así a los acuíferos. El fósforo aplicado al suelo como fertilizante no presenta los riesgos del nitrógeno sobre las aguas subterráneas, ya que, en general, tiene una inferior movilidad y queda retenido mayoritariamente en el terreno; sin embargo, sí puede ser arrastrado hacia las aguas superficiales por procesos de erosión. En cuanto a los fitosanitarios, éstos tienen una elevada toxicidad y son escasamente biodegradables, pudiéndose acumular en los organismos (Bueno et al., 1997).

España, junto a Francia e Italia, es uno de los grandes consumidores de fertilizantes de la región mediterránea. Una de las consecuencias de la escorrentía de nutrientes en las aguas costeras es la aparición de eutrofización en el sistema marino. Varios estudios han tratado este fenómeno, atreviéndose algunos de ellos a afirmar que el Mar Mediterráneo será seriamente amenazado por la eutrofización en las próximas décadas (Saliot, 2005, UNEP/FAO/WHO, 1996).

- **Acuicultura.** El Mar Mediterráneo tiene una elevada biodiversidad, pero los recursos pesqueros, bentónicos, especies pelágicas, etc, están en mayor o menor medida sobrexplotados. Evaluaciones actuales realizadas por la General Fisheries Council for the Mediterranean confirman esta situación.

La acuicultura es una alternativa a este fenómeno, pero también supone un impacto en los ecosistemas costeros que debe tenerse en cuenta. Se estima que en esta industria se generan aproximadamente 110 kg de nitrógeno, unos 12 kg de fósforo y unos 450 kg de carbono, todo ello por tonelada de pescado producida (Saliot, 2005).

El impacto de la acuicultura marina es altamente variable, dependiendo en gran medida de las especies, métodos de cultivo e hidrografía de la zona. De cualquier forma, atendiendo a la normativa Europea y a las características del Mediterráneo, el impacto que la acuicultura podría tener sobre la eutrofización de las aguas es todavía bastante escasa (Saliot, 2005).

- **Actividad industrial.** Las actividades industriales generan residuos contaminantes que, por incumplimiento de las normas o por accidente, pueden llegar a las aguas. El tipo de contaminante que cada industria puede generar dependerá de la clase de producto y del proceso de fabricación y por lo tanto, el impacto sobre el medio marino será diferente para cada caso (Bueno, 1997).

Bajo la denominación de aguas residuales industriales se incluyen las procedentes de los vertidos originados en las etapas del proceso de producción, las procedentes de generación e intercambio de calor y cuantos otros tipos de aguas se viertan desde cada instalación.

La actividad industrial es quizá, la más contaminante para las aguas, tanto en el aspecto cualitativo como en el cuantitativo. Como se ha señalado, la carga contaminante de una industria es muy variable con relación a otra. Por tanto, es muy difícil generalizar y

simplificar el problema de contaminación industrial. Del mismo modo, las aguas residuales industriales también tienen una naturaleza muy específica y a la vez heterogénea, dependiendo del tipo de industria. En general, pueden contener sustancias orgánicas sintéticas de carácter no biodegradable, puede haber una gran variedad de compuestos químicos presentes (muchos de ellos de elevada toxicidad), los valores de pH suelen ser muy variables y no contienen prácticamente bacterias ni virus. Es frecuente que tengan valores de materia en suspensión muy superiores a los de las aguas urbanas, y es posible que presenten carencia de nutrientes, temperatura elevada, elementos tóxicos disueltos de naturaleza orgánica e inorgánica (fenoles, metales pesados, disolventes, organoclorados, cianuros, pesticidas,...), radiactividad (en aguas procedentes de centrales nucleares y minería del uranio), etc. (Orozco, 2003).

Debido a las características de variabilidad mencionadas, es precisamente en la industria donde se dan un mayor número de sustancias de profundo impacto medioambiental. Con el fin de garantizar un elevado nivel de protección de la salud humana y el medioambiente, se creó un reglamento a nivel europeo que establece la necesidad de una valoración de sustancias contaminantes, basado en el grado de persistencia, bioacumulación y toxicidad, no sólo de las propias sustancias, sino también de sus constituyentes y de los productos en los que puedan transformarse o degradarse. Según se indica en el propio reglamento, la experiencia adquirida a nivel internacional demuestra que las sustancias cuyas características las hacen persistentes, propensas a la bioacumulación y tóxicas (PBT), o muy persistentes y muy propensas a la bioacumulación (mPmB), son sustancias sumamente preocupantes (Reglamento (UE) 253/2011 de la Comisión de 15 de marzo de 2011).

- **Tráfico marítimo.** Las principales actividades relacionadas con el tráfico marítimo que pueden generar impactos negativos para el medio marino son: descarga al mar de residuos de limpieza de tanques y de sustancias nocivas (líquidas y sólidas); emisión de gases nocivos; vertido de aguas negras y basuras; fugas de hidrocarburos; ruidos provocados por las hélices, motores de buques, radar y sonar.

El mar Mediterráneo es una de las regiones de mayor riesgo de contaminación marina debido al intenso tráfico marítimo que transita por sus aguas.

A través de esta fuente de contaminación se pueden verter al mar sustancias como: hidrocarburos procedentes de la limpieza de tanques y sentinas, derrames operacionales accidentales, etc.; detergentes; materia orgánica biodegradable; biocidas, empleados en los revestimientos anti-incrustantes de los cascos de los buques; plásticos; nitratos; fosfatos; metales pesados; etc.

- **Explotación del fondo y subsuelo marino.** En el mar Mediterráneo, la extracción de minerales (depósitos de arena, depósitos enriquecidos en cromo, depósitos metálicos, etc.) es muy limitada y casi insignificante. Sin embargo, las extracciones de petróleo y gas sí tienen una mayor relevancia no sólo por las que ya existen sino también por las reservas que se están descubriendo todavía (Saliot, 2005).

Los impactos de la extracción de petróleo y gas son, básicamente: efectos acústicos durante las campañas de exploración sísmica (debidos a actividades operacionales de

perforación, cortes), introducción de sustancias químicas, emisiones atmosféricas y, eventualmente, fugas de petróleo.

- **Contaminación radioactiva.** De forma natural existe un llamado “nivel de fondo de radiactividad natural”, pero determinadas actividades antropogénicas pueden alterar los niveles de radionucleidos en el medio marino. Las pruebas de armamento nuclear, los buques equipados con armas o equipos de propulsión nuclear, los accidentes nucleares, las entradas desde ríos e industrias nucleares son algunas de las fuentes de entrada de este tipo de contaminación. En los circuitos de refrigeración de las centrales nucleares se han producido, en algunas ocasiones, pequeñas fugas que han sido posteriormente detectadas por la presencia de radioisótopos en las aguas de refrigeración y en el área marina circundante (Más, 1995).

Como ejemplo de dos radionucleidos antropogénicos con presencia histórica en el mar Mediterráneo, podemos señalar el Cesio 137 (vida media de 30 años) y el Plutonio 239, 240 (vida media de 24000 años). Las principales fuentes han sido las pruebas nucleares realizadas a principios de la década de los 60, el accidente de Chernóbil en abril de 1986, y la contaminación procedente del Mar Negro (Saliot et al., 2005).

3. AGUAS DEPURADAS COMO FUENTE DE CONTAMINACIÓN MARINA.

No todas las aguas residuales generadas en entornos urbanos reciben actualmente tratamiento. Todavía existen países, regiones y poblaciones en las que faltan infraestructuras capaces de depurar estas aguas, o las que existen pueden no estar funcionando de forma óptima. Los vertidos de aguas residuales sin tratar o con tratamiento inadecuado pueden provocar efectos nocivos para la salud humana, efectos ambientales negativos y repercusiones desfavorables para las actividades económicas. De igual modo, existen sustancias que no están reguladas y/o que no disponen de métodos de tratamiento en las depuradoras, por lo que se siguen vertiendo al medio natural incluso formando parte de un efluente de EDAR con tratamiento secundario y terciario.

La existencia de sistemas de gestión contribuye a la mejora en el control y regulación de los diversos flujos de aguas residuales. El ciclo de gestión de aguas residuales puede dividirse en cuatro fases básicas interconectadas: 1) la prevención o reducción de la contaminación en la fuente; 2) la recolección y tratamiento de aguas residuales; 3) la utilización de aguas residuales como fuente alternativa de agua; 4) la recuperación de subproductos útiles (WWRD, 2017).

El tratamiento eficaz de estas aguas es fundamental para reducir los posibles efectos adversos que el vertido de efluentes pueda tener en el medio marino.

3.1. AGUAS RESIDUALES URBANAS. TRATAMIENTOS.

Las aguas residuales son básicamente, un 99% de agua y un 1% de sólidos disueltos, suspendidos o coloidales. La composición de las aguas residuales municipales puede

variar notablemente, lo cual refleja la gran diversidad de contaminantes liberados por las distintas fuentes domésticas, urbanas e industriales.

Tabla 2. Características medias del agua residual urbana española (con 20% de aporte industrial) (Marín, 2014).

Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Bruta
Temperatura	°C	24,5	Cianuros	mg/L	< 0,002
pH	u. de pH	6,8	Fenoles	mg/L	< 5
Conductividad	µs/cm	950	Hierro	mg/L	1,204
O ₂ disuelto	mg/L	1,0	Manganeso	mg/L	0,302
Sól. sed.	mg/L	14	Arsénico	mg/L	0,007
Sól. susp.	mg/L	409	Plomo	mg/L	0,079
Sól. dis.	mg/L	450	Selenio	mg/L	< 0,010
Sól. dis. volát.	mg/L	196	Cobre	mg/L	0,200
DQO	mg/L	700	Zinc	mg/L	0,110
DBO ₅	mg/L	400	Níquel	mg/L	0,006
Amoniaco	mg/L	46,5	Cadmio	mg/L	< 0,001
Nitratos	mg/L	< 5	Mercurio	mg/L	0,051
N-Kjeldahl	mg/L	61,6	Cromo total	mg/L	0,012
Fósforo total	mg/L	2,9	Coliformes totales	col/1 mL	2,0 x 10 ⁸
Detergentes	mg/L	15	Coliformes fecales	col/1 mL	1,0 x 10 ⁶
Aceites-grasas	mg/L	109	Dureza (CaCO ₃)	mg/L	162
Cloruros	mg/L	114	Fluoruros	mg/L	0,139
Sulfatos	mg/L	93	-	-	-

Las aguas residuales generadas en los núcleos urbanos son generalmente tratadas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), donde generalmente se reduce su acción contaminante, sometiénolas a los adecuados tratamientos de depuración. El diseño de una planta de este tipo debe tener en cuenta el uso medioambiental del agua, los valores de los parámetros físico-químicos que deben ser respetados para salvaguardar el uso en sí mismo, y la calidad medioambiental del agua en la que se va a realizar el vertido (Mossa, 2006).

El proceso de depurado que se lleva a cabo en una EDAR se compone de varios subprocesos. El primero de ellos, el **pretratamiento**, consiste en dos etapas físico-mecánicas de eliminación de residuos. La etapa de desbaste en la que se eliminan primeramente los sólidos de mayor tamaño y posteriormente en las rejillas, los residuos sólidos de menor tamaño; y una segunda etapa, que se realiza en los desarenadores-desengrasadores en los que se eliminan las grasas, aceites, espumas, materias flotantes y por sedimentación las arenas y material orgánico de tamaño superior a 0,2 mm. Durante el pretratamiento se aumenta el contenido de oxígeno en el agua con el fin de eliminar la septicidad del agua, reducir olores provocados por los elementos volátiles, mejorar la separación de grasas, favorecer la floculación de sólidos, etc. En aquellas EDAR que disponen de tanques de homogeneización, se favorece la regulación del caudal en momentos en los que se producen picos de afluencia de aguas que superarían

la capacidad de depuración de las fases de tratamiento. Las aguas acumuladas en dichos tanques podrán ser tratadas posteriormente en periodos con caudales inferiores.

El **tratamiento primario**, consistente en reducir los sólidos en suspensión (SS) a través de un proceso de sedimentación por gravedad o añadiendo floculantes y coagulantes. Parte de los SS son materia orgánica, por lo que al disminuir su presencia en las aguas, también se reduce la demanda biológica de oxígeno previamente al tratamiento biológico.

Las estructuras encargadas de la sedimentación de sólidos sedimentables son los tanques de decantación primaria. En ellos se producen los depósitos conocidos como fangos, que son extraídos para ser tratados en otra línea de depuración (línea de fangos).

Como se ha mencionado, en algunos casos es necesaria la adición de reactivos químicos que actúen mejorando el proceso de decantación, mediante fenómenos de coagulación y floculación. Estos dos procesos suelen producirse de forma conjunta, reduciendo los niveles de fósforo, nitrógeno, sólidos en suspensión muy finos o aquellos en estado coloide, algunos metales pesados, etc. y mejorando el rendimiento de eliminación de materia orgánica.

El **tratamiento secundario**, cuyo objetivo es la reducción del contenido de materia orgánica presente en el agua residual, mediante procesos biológicos y físico-químicos. Los procesos biológicos trabajan en dos vías: la transformación de las materias orgánicas del agua residual en materias sedimentables y la reducción de la materia orgánica por su uso como alimento por parte de los microorganismos. En el llamado reactor biológico, los microorganismos aerobios se alimentan de la materia orgánica contaminante, consumiendo oxígeno para sus reacciones metabólicas. Cuando la biomasa del reactor aumenta debe eliminarse el sobrante en forma de fangos para permitir el paso del flujo de agua. En resumen, durante el tratamiento, una fracción de la materia orgánica se oxida, otra es coagulada y puede eliminarse por decantación y una tercera es arrastrada con el agua depurada más o menos estabilizada.

El **tratamiento terciario**, suprime algunos contaminantes específicos presentes en el agua residual tales como los fosfatos o sales en general.

No todas las plantas disponen de un tratamiento terciario, ya que depende de la composición del agua residual a tratar y del uso que se le dará.

En el caso de que el destino final de las aguas residuales depuradas sea para uso recreativo, riego de jardines, cultivo de marisco, etc., es necesario que se lleve a cabo la **desinfección** para eliminar microorganismos patógenos que sobreviven en las etapas anteriores del tratamiento (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España).

3.2. CONTAMINANTES EN EFLUENTES.

Un aspecto que resulta importante conocer acerca de las características del vertido es la naturaleza de las sustancias incluidas en el efluente.

Las aguas residuales de fuentes domésticas suelen considerarse relativamente libres de sustancias peligrosas aunque cada vez más, preocupa la presencia de contaminantes emergentes como, por ejemplo, algunos medicamentos de uso común que pueden tener efectos a largo plazo incluso en concentraciones pequeñas. En diferentes estudios puntuales llevados a cabo en distintos sistemas de saneamiento de España en los últimos años, se ha demostrado la presencia de compuestos orgánicos del tipo plaguicidas, fitosanitarios, disolventes orgánicos, y como ya se ha mencionado, restos de medicamentos, etc. Algunos de estos productos son especialmente refractarios al proceso de depuración llevado a cabo en la mayoría de las EDAR con los consiguientes problemas asociados, tanto de explotación como de incumplimientos de normativas vigentes sobre vertidos de aguas depuradas. Así, tanto el Real Decreto 508/2007 por el que se regula el E-PRTR (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes) como la Directiva Europea 2008/105/CE sobre sustancias prioritarias, marcan unos requerimientos respecto a niveles de concentración de determinadas sustancias o compuestos que, en considerables ocasiones pueden resultar difíciles de cumplir para las EDAR (Marín et al., 2009).

En la siguiente tabla aparece una posible clasificación genérica grupal, de los principales contaminantes de las aguas residuales, su fuente y efectos.

Tabla 3. Principales contaminantes de las aguas residuales, fuentes y efectos (Von Sperling, 2007).

Contaminante	Parámetros representativos principales	Fuente				Posibles efectos del contaminante
		Aguas residuales		Escorrentía		
		Domésticas	Industriales	Urbana	Agrícola y de pastoreo	
Sólidos suspendidos	Total de sólidos suspendidos	xxx	← →	xx	x	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas estéticos • Depósitos de lodos • Adsorción del contaminante • Protección de patógenos
Materia orgánica biodegradable	Demanda bioquímica de oxígeno	xxx	← →	xx	x	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de oxígeno • Muerte de peces • Condiciones sépticas
Nutrientes	Nitrógeno, fósforo	xxx	← →	xx	x	<ul style="list-style-type: none"> • Crecimiento excesivo de algas • Toxicidad para los peces (amoníaco) • Enfermedades en recién nacidos (nitrito) • Contaminación del agua subterránea
Patógenos	Coliformes	xxx	← →	xx	x	<ul style="list-style-type: none"> • Enfermedades transmitidas por el agua
Materia orgánica no biodegradable	Pesticidas, algunos detergentes, otros	x	← →	x	xx	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicidad (varios) • Espuma (detergentes) • Reducción de la transferencia de oxígeno (detergentes) • No biodegradabilidad • Mal olor (es decir, fenoles)
Metales	Elementos específicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, etc.)	x	← →	x		<ul style="list-style-type: none"> • Toxicidad • Inhibición del tratamiento biológico de lodos residuales • Problemas con el uso agrícola de lodos • Contaminación de las aguas subterráneas
Sólidos inorgánicos disueltos	Total de sólidos disueltos, conductividad	xx	← →		x	<ul style="list-style-type: none"> • Salinidad excesiva - daño a las plantaciones (riego) • Toxicidad para las plantas (algunos iones) • Problemas con la permeabilidad del suelo (sodio)

x: pequeño xx: medio xxx: alto flechas: variable vacío: por lo general, sin importancia

Los llamados contaminantes emergentes son compuestos que se vierten en el agua y no están regulados pero sin embargo, debido a su impacto en el medio ambiente, deben ser estudiados para lograr desarrollar métodos y técnicas que permitan detectar, tratar y eliminar o disminuir su concentración en las aguas. De igual modo, también deben investigarse sus efectos sobre el ecosistema, sus interacciones con la biota y sus niveles de toxicidad entre otros aspectos. Algunas de estas sustancias se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Contaminantes emergentes destacados, presentes en saneamientos de España (WWDR, 2017).

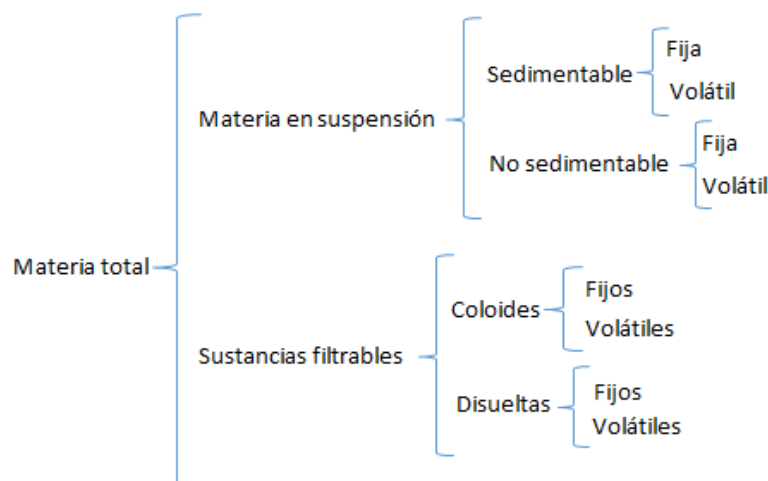
Contaminantes emergentes			
Organoclorados (aldrín, DDT, lindano...)	Organofosforados (clorpirifos, clorfenvinfos...)	Triazinas (atrazina, simazina, terbutilazina...)	Fitosanitarios (duirón, isoproturón, pentaclorofenol...)
Orgánicos volátiles (diclorometano, benceno, tolueno, xileno...)	Alquifenoles (nonilfenoles, octilfenoles...)	Organometálicos (trifenilestano, tributilestano...)	HAP (antraceno, fenantreno...)
Dioxinas, furanos, PCB	Etiléteresbromados, ftalatos, amianto	Diversas drogas	Ibuprofeno, diclofenaco

A continuación hablaremos de los contaminantes y grupos de contaminantes más frecuentes en las aguas residuales, teniendo en cuenta su capacidad para modificar y causar impacto en el medio marino.

3.2.1. Sólidos en suspensión.

Uno de los objetivos fundamentales de las EDAR es la eliminación de los sólidos contenidos en el agua residual.

Los sólidos se pueden presentar en el agua en solución y/o en suspensión y pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. La materia total, sólidos y líquidos existentes en el agua, se puede clasificar de la siguiente forma:



A causa de las diferentes formas en que pueden encontrarse las sustancias en el agua, se miden diversos parámetros que hacen referencia a las mismas, así se distinguen entre

otros: sólidos sedimentables (en mL/L o mg/L, según método volumétrico o gravimétrico); materia en suspensión (MES) o Sólidos en suspensión (SS); residuo seco a 105°C o total de sólidos disueltos (TSD); residuo fijo y volátil, expresados en mg/L. La suma de sólidos en suspensión y sólidos disueltos se corresponde con los sólidos totales presentes en el agua residual. La suma de sólidos sedimentables y no sedimentables se corresponde con el total de sólidos en suspensión.

El término fijo engloba habitualmente materia de naturaleza inorgánica, mientras que en el término volátil se incluyen compuestos, en general, de naturaleza orgánica. Es importante la distinción entre sólidos inorgánicos y orgánicos. Los sólidos orgánicos pueden ser utilizados como alimento por las bacterias, que de esta forma los estabilizan durante el proceso de depuración. Por otra parte, los sólidos inorgánicos son sustancias minerales, y algunas de ellas son utilizadas también por los microorganismos. La suma de sólidos orgánicos e inorgánicos se corresponderá igualmente con los sólidos totales presentes en el agua.

Al hablar de sólidos en suspensión como parámetro cuantificable se debe hacer referencia a valores normativos que regulan su presencia en las aguas residuales. Así, la Directiva del Consejo 91/271 CEE sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas establece un valor límite de SS en el efluente de ≤ 35 mg/L, para las EDAR con tratamiento secundario.

3.2.2. Materia orgánica biodegradable.

El objetivo más importante del tratamiento de aguas residuales urbanas es la eliminación de la materia orgánica.

La materia orgánica puede clasificarse en dos grupos: biodegradable y no biodegradable, según sea susceptible o no de ser oxidada por microorganismos presentes en el agua.

La naturaleza de la materia orgánica determina su biodegradabilidad. Así los compuestos orgánicos de bajo peso molecular y cadena poco ramificada son mucho más biodegradables que aquellos de pesos moleculares elevados, cadenas ramificadas y que presenten en su estructura anillos o unidades aromáticas. Muchos compuestos orgánicos sintéticos y algunos naturales, de biodegradabilidad muy lenta, se incluyen en la categoría de no biodegradables. En lo que respecta a grupos funcionales, podemos indicar que en general las moléculas que poseen grupos alcohol, éter, amino, carbonilo o carboxilo son más biodegradables que aquellas que tienen halógenos, grupo nitro o ácidos sulfónicos (Orozco et al., 2003).

Las aguas residuales urbanas se caracterizan por un alto porcentaje de materia orgánica biodegradable. Entre los productos que abundan señalaremos ácidos grasos, proteínas, carbohidratos, detergentes, etc., procedentes de deyecciones humanas y restos domésticos.

Los tensioactivos son parte constituyente de los detergentes, y el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) constituye el tensioactivo aniónico más usado a nivel doméstico, por ser considerado como una sustancia biodegradable. Sin embargo,

dependiendo de las condiciones puede quedar adsorbido y no biodegradarse. Se han encontrado adsorbidos en sedimentos marinos, en concentraciones que pueden oscilar entre 0.1-10 mg kg⁻¹ en la Bahía de Tarragona (Petrovic et al., 2002) y por encima de 86 mg kg⁻¹ en Cataluña, cerca de puntos de descarga de aguas residuales tratadas. La formulación del LAS en los detergentes incluye distinta proporción de los homólogos C₁₀LAS-C₁₃LAS y cada uno muestra distintas características. El comportamiento de los tensioactivos aniónicos ha sido estudiado en condiciones controladas (Boluda-Botella et al., 2010), mostrando una mayor adsorción y menor biodegradación para los homólogos de cadena más larga.

3.2.3. Nitrógeno y fósforo.

El nitrógeno es un elemento importante en las aguas residuales ya que es necesario para el crecimiento de los microorganismos, pero también es un contribuyente para el agotamiento del oxígeno y la eutrofización de las aguas cuando se halla en elevadas concentraciones.

En las aguas residuales el nitrógeno se encuentra en cuatro formas básicas: nitrógeno orgánico, amonio, nitrito y nitrato. Si las aguas residuales son recientes, el nitrógeno está en forma de urea y compuestos proteínicos, pasando posteriormente a forma amoniacal por descomposición bacteriana. A medida que el agua se estabiliza, por oxidación bacteriana en medio aerobio se generan nitritos y posteriormente nitratos. El predominio de la forma de nitrato en un agua residual es un fiel indicador de que el residuo se ha estabilizado con respecto a la demanda de oxígeno. El nitrógeno total es la suma del nitrógeno orgánico, amonio, nitrito y nitrato. El agua residual doméstica suele contener 20-50 mg/L de nitrógeno total y 12-40 mg/L de amonio (Aula virtual. Universidad de Salamanca).

Otro componente del agua residual importante para los microorganismos es el fósforo. El fósforo, como el nitrógeno, es un elemento esencial para el crecimiento biológico. En el agua residual el fósforo se encuentra en 3 formas: ortofosfatos solubles, polifosfatos inorgánicos y fosfatos orgánicos. El ortofosfato es la forma más fácilmente asimilable por los microorganismos y se utiliza como un parámetro de control en los procesos biológicos de eliminación de fósforo. En las EDAR se miden a menudo, el fósforo total del influente y del efluente. El fósforo total es la suma de los compuestos de las tres formas de fósforo. Las aguas residuales domésticas tienen una concentración de fósforo total de aproximadamente 5-15 mg/L (Aula virtual. Universidad de Salamanca).

3.2.4. Contaminación bacteriológica.

Es especialmente importante y debe tenerse en cuenta, cuando el vertido de aguas residuales se haga en aguas de baño o en las que se lleven a cabo actividades de acuicultura marina.

Las aguas residuales dependiendo de su composición y concentración pueden albergar gran cantidad de organismos. También influyen en su presencia la temperatura y el pH, puesto que cada organismo requiere unos valores determinados de estos parámetros para

desarrollarse. Los principales grupos de organismos que se pueden encontrar en las aguas residuales son: bacterias, virus, algas, protozoos, hongos, plantas y animales.

El papel que desempeñan las **bacterias** en los procesos de descomposición y estabilización de la materia orgánica, tanto en los ambientes naturales como en las plantas de tratamiento de aguas residuales, es amplio y de gran importancia.

Las bacterias presentes en el agua residual pueden ser de origen fecal o implicadas en el proceso de biodegradación. En las aguas residuales brutas predominan especies pertenecientes a grupos como: Escherichia, Salmonella, Pseudomonas, Aeromonas, Serratia, Nocardia, etc.

Las bacterias coliformes, se utilizan como indicadores de polución de vertidos de origen humano, ya que cada persona elimina diariamente de 100.000-400.000 millones de coliformes a través de las heces, además de otras clases de bacterias.

La presencia de las **algas** en las aguas residuales es muy importante ya que contribuyen, junto con las bacterias, a la estabilización de la materia orgánica presente en las aguas residuales, utilizándola como fuente de carbono. Además, su crecimiento se ve favorecido por la presencia en las aguas residuales de distintas formas de nitrógeno y fósforo.

Sin embargo, las algas pueden representar grandes inconvenientes en las aguas superficiales ya que pueden reproducirse rápidamente cuando las condiciones son favorables, dando lugar a procesos de eutrofización.

Los **protozoos** son microorganismos eucariotas cuya estructura está formada por una sola célula. Los protozoos que se encuentran más frecuentemente en las aguas residuales son: amebas, flagelados, ciliados libres, fijos y reptantes.

Los protozoos juegan un papel muy importante en los procesos de tratamiento biológico, especialmente en los filtros percoladores y fangos activados. También intervienen en la purificación de los cursos de agua, ya que son capaces de mantener el equilibrio natural entre los distintos tipos de microorganismos. Los protozoos pueden eliminar las bacterias suspendidas en el agua, evitando la producción de efluentes con turbidez.

Los **hongos** son organismos eucariotas, multicelulares, aerobios y no fotosintéticos. Muchos de ellos son saprófitos, basan su alimentación en la materia orgánica muerta. Junto con las bacterias, los hongos son los principales responsables de la descomposición del carbono en la biosfera.

Los **virus** son partículas parásitas de células de otros organismos, formadas por un cordón de material genético y una capa proteínica que los recubre. Utilizan las células del cuerpo vivo que los acoge para la producción de nuevas partículas virales. Su presencia en las aguas residuales es debida a la excreción por parte de individuos infectados, ya sean humanos o animales. Por tanto, pueden representar un importante peligro para la salud pública.

Poseen la capacidad de adsorberse a sólidos fecales y otras materias, favoreciendo de esta forma su supervivencia durante tiempos prolongados en las aguas residuales.

Además, y debido a su gran supervivencia, son resistentes a algunos tratamientos del agua residual, constituyendo un peligro para las aguas receptoras. Algunos quedan en el efluente, siendo un peligro para la salud (Aula virtual. Universidad de Salamanca).

3.2.5. Contaminantes orgánicos no biodegradables.

Asociados a los vertidos de origen urbano que se llevan a cabo en el medio marino, se encuentran una gran cantidad de contaminantes orgánicos, cuya presencia se ha constatado en diferentes estudios (Preston y Raymundo, 1991; Eganhouse y Sherblom, 2001).

En el grupo de los compuestos orgánicos persistentes (POP) se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), los bifenilos policlorados (PCB) y otros organoclorados como el lindano, DDT, aldrín, etc. Dada su elevada persistencia e hidrofobicidad, son susceptibles de desplazarse a lo largo de la cadena trófica provocando efectos tóxicos, mutagénicos y cancerígenos (Lara et al., 2005). En general se encuentran en concentraciones muy reducidas y fuertemente asociados a los sedimentos, lo que dificulta su liberación en procesos de remoción.

Todos estos compuestos disponen de una baja solubilidad en agua, pero en todos los casos el coeficiente de partición octanol-agua es elevado. Estas características químico-físicas gobiernan el comportamiento de estos compuestos en disolución, mostrando una gran afinidad por la fase sólida y una elevada tendencia a asociarse con la materia orgánica de la misma (Lara et al., 2005). Se han encontrado concentraciones superiores a 800 ng g⁻¹ de PAH en la Bahía de San Francisco (California, EEUU) (Domagalski y Kuivila, 1993) y valores de 13 ng g⁻¹ de PCB en la Bahía de Liverpool (Inglaterra) (Camacho y McEvoy, 1996).

Dentro de este grupo se encuentran los detergentes que no son biodegradables y que resultan perjudiciales para el medio ambiente ya que además son muy solubles en agua y pueden afectar a organismos acuáticos, al modificar la tensión superficial del agua.

Contaminantes tales como los pesticidas organoclorados, y otros nuevos químicos detectados, como son los productos de cuidado personal (PCP), representan una preocupación creciente en lo relativo a la contaminación de sistemas acuáticos. Un reciente estudio, que analizó un amplio rango de muestras de sedimentos en busca de sustancias tales como hidrocarburos, filtros solares, fragancias y antimicrobianos, reveló que todavía existe riesgo de afección hacia los organismos bentónicos en relación a sustancias que ya no son usadas; siendo éste todavía mayor que el de las PCP, comparados ambos (Pintado et al., 2017).

En los últimos años se están realizando estudios sobre los procesos de transporte y reacción de los PCPs, fármacos, pesticidas y otros contaminantes emergentes en columnas de laboratorio y bajo condiciones controladas, para conocer los posibles efectos en el medio ambiente, donde las condiciones son muy variadas y variables. En el Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales (IUACA) recientemente se han realizado investigaciones con parabenos, contaminantes emergentes no regulados con demostrado carácter cancerígeno. Se estudió el metil, etil, propil y butilparabeno, junto

con su intermedio de degradación, el ácido 4-hidroxibenzoico, y se encontró que sedimentos contaminados por parabenos mostraban una desorción similar con agua dulce y agua marina en las primeras etapas, sin embargo, los tiempos de elución de concentraciones traza de parabenos fueron diferentes y mucho mayores cuando se empleaba agua de mar. También se determinó la diferente capacidad de adsorción y desorción de los parabenos según la longitud de su cadena lineal, y se comparó con una sustancia trazadora (López-Ortiz, 2017).

3.2.6. Metales pesados.

El comportamiento de los metales pesados constituye uno de los tópicos más estudiados en el medio marino, debido principalmente a su persistencia en el medio y a sus efectos sobre la biota. Son considerados elementos no degradables que en forma de cationes tienen la capacidad de enlazarse con pequeñas cadenas de carbono. De esta forma, se bioacumulan en los organismos marinos (Shahidul y Tanaka, 2004).

Entre los metales pesados, destacan por su toxicidad y su mayor presencia en el medio ambiente el mercurio (Hg), el cadmio (Cd) y el plomo (Pb).

En las aguas residuales urbanas los más frecuentes son aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn).

En la siguiente tabla se muestran los valores de metales pesados analizados en aguas residuales brutas y depuradas (medias 2005-2015) en Córdoba y en el resto de España.

Metal (mg/L)	Influyente Residual	Efluente Depurado	% Rendimiento	Influyente España	Agua depurada España
Hierro	0,796	0,247	68,9		
Manganeso	0,195	0,114	41,7		
Arsénico	0,006	0,002	66,0	0,001	0,002
Plomo	0,025	0,009	64,9	0,024	0,002
Selenio	0,021	0,008	61,8		
Cobre	0,112	0,046	58,6	0,159	0,027
Zinc	0,145	0,065	55,4	0,465	0,107
Níquel	0,013	0,008	42,5	0,023	0,020
Cadmio	0,011	0,006	47,3	0,001	<0,001
Mercurio	0,006	0,007	-16,7	0,001	<0,001
Cromo	0,008	0,004	54,5	0,033	0,008

Tabla 5. Metales pesados en agua residual bruta, depurada (mg/L) y rendimientos de depuración prácticos (medias 2005-2015) en Córdoba. Comparación con el resto de España (Marín, 2016).

En el departamento de Ingeniería Química en colaboración con el IUACA se han estudiado recientemente concentraciones de metales en sedimentos marinos de la costa alicantina y en la especie *Holothuria Tubulosa*, como se comentará posteriormente.

3.2.7. Microplásticos.

Los microplásticos son partículas de plástico de tamaño entre 0.1 μm – 5 mm, compuestas principalmente de cloruro de polivinilo (PVC), nylons y tereftalato de polietileno (PET), que son más propensos a hundirse, y polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS), que son más propensos a flotar. (Avio et al., 2016; Carr et al., 2016).

Por sí mismos son considerados como contaminantes debido a su gran persistencia en el medio. Al no ser degradados por los microorganismos persisten en la columna de agua y en los sedimentos, yendo su concentración en aumento junto con su biodisponibilidad (Yoshida, 2016). Además, como se verá en el párrafo siguiente, también actúan como acumuladores de otros contaminantes químicos.

Los microplásticos pueden actuar como adsorbentes de metales pesados, por lo que se convierten en un claro ejemplo de superposición de contaminación. Así, un animal que ingiera plásticos, no sólo puede presentar restos de este material en su organismo, sino que puede estar a la vez acumulando metales pesados. De igual modo existen estudios de la adsorción de otras sustancias como los PAH y PCB en los microplásticos (Brennecke et al., 2016).

3.3. VERTIDOS AL MEDIO ACUÁTICO.

En una estación depuradora la corriente de entrada de agua residual, como consecuencia de los procesos de tratamiento a que se ve sometida, se transforma en dos corrientes salientes: efluentes depurados y lodos. Los efluentes depurados, si han alcanzado el grado de tratamiento requerido en cada caso, pueden ser vertidos a los cauces próximos de la estación depuradora. No obstante, y cada vez con mayor frecuencia, los efluentes depurados se destinan a otros usos como la reutilización en riego agrícola, refrigeración industrial, usos recreativos, recarga de acuíferos, etc.

En zonas costeras, tanto la descarga de ARU directa como las descargas de ríos con carga contaminantes pueden producir contaminación puntual, que puede ser estimada y controlada, y es mucho más factible de identificar, gestionar y establecer medidas de control que en el caso de que la contaminación sea difusa (Sánchez Dávila, 2012). Para evaluar el impacto de la descarga de aguas residuales tratadas, es necesario entender el destino de los contaminantes, incluyendo los mecanismos de transporte (Maldonado, 2000). En el caso del vertido de agua residual en un río, se conocen los mecanismos que permiten interpretar las variaciones que suceden, como se muestra a continuación. Para vertidos en el mar, el entorno es mucho más complejo y por tanto la interpretación de los procesos medioambientales es más compleja.

3.3.1. Descarga de efluentes a cursos fluviales.

Los ríos son considerados una de las fuentes potenciales de contaminantes de las aguas costeras, ya que pueden arrastrar en su cauce parte de la contaminación generada en las cercanías de su cuenca. Asimismo, los ríos son receptores de aguas residuales tratadas y no tratadas. En algunos ríos que confluyen hacia el mar se han detectado contaminantes como pesticidas, surfactantes y detergentes, plastificantes, retardantes de llama, entre otros (Sánchez, 2012).

Cuando se produce un vertido de agua residual en un río se pueden observar variaciones de los niveles de algunos parámetros químicos y especies biológicas aguas abajo del punto de vertido. Los niveles de sólidos en suspensión y DBO son elevados en las cercanías del punto de vertido y el nivel de oxígeno desciende rápidamente. Los niveles de amonio y fosfatos son elevados en el lugar de vertido pero a medida que se descompone la materia orgánica van variando sus concentraciones y transformándose en otras especies. Estas variaciones están relacionadas con los cambios en los microorganismos y macroorganismos de un río. La abundancia de bacterias y hongos en las aguas residuales es elevada en las cercanías del punto de vertido y produce un impacto significativo en el nivel de oxígeno. Esta reducción de oxígeno provoca el declive de la diversidad de macroinvertebrados de aguas limpias. Las especies más tolerantes sobreviven y predominan cerca del punto de entrada del efluente, y reaparecen progresivamente formas de aguas más limpias a medida que la calidad del agua mejora río abajo. Se pueden establecer cuatro zonas de influencia dentro del perfil de un río (Boluda, 2007):

- a) Zona de degradación: es la zona inmediata a la incorporación de las aguas contaminadas al río. Es el área de mayores concentraciones de contaminantes.
- b) Zona de descomposición activa: el oxígeno desciende a los niveles mínimos, pudiendo llegar a cero.
- c) Zona de recuperación: aumento de oxígeno disuelto, agua más clara, reaparición de la vida acuática macroscópica, disminución de hongos y aparición de algas.
- d) Zona de agua limpia: condiciones de corriente natural. El oxígeno disuelto está cerca de la saturación. Quedan bacterias patógenas y compuestos metálicos no alterados por procesos bioquímicos existentes.

La variación en la calidad del agua a lo largo del curso de un río cuando se produce un vertido continuo de agua residual ha sido objeto de numerosos estudios desde que Streeter-Phelps establecieron la ecuación para determinar el déficit de oxígeno (Ramalho, 1993; Kiely, 1999). El desarrollo de software específico, tal como QUAL2K (US EPA), permite la modelización de otros parámetros relacionados con la calidad del agua, como los que se muestran en la Figura 2.

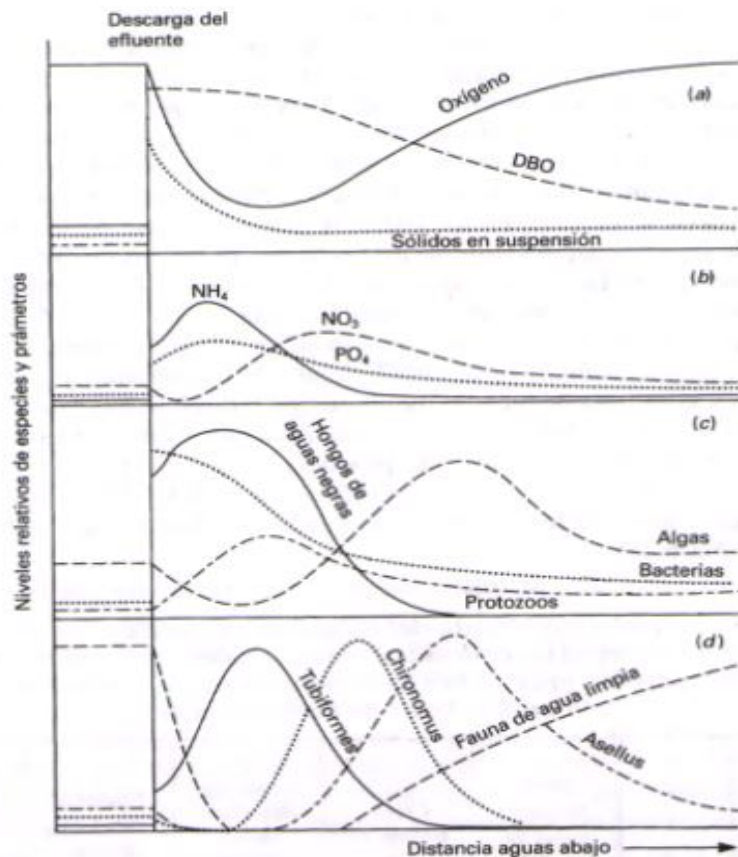


Figura 2. Variación de los niveles de algunos parámetros químicos y especies biológicas con la distancia aguas abajo del punto de vertido (Boluda, 2007).

3.3.2. Descarga de efluentes al mar a través de emisarios submarinos.

Cuando la EDAR se encuentra próxima al litoral, la descarga del efluente puede hacerse al mar teniendo en cuenta que la carga contaminante de las aguas residuales deberá poder ser asumida por la masa de agua destinataria. En zonas costeras, se puede realizar el vertido a través de emisarios submarinos, en los que las aguas residuales tratadas son llevadas a través de una conducción a una distancia suficientemente alejada de la costa. En el estudio y diseño del emisario se deberán considerar ciertos parámetros para evitar la contaminación de la zona costera, como por ejemplo: la longitud del emisario y el flujo de corrientes marinas (Orozco et al., 2003).

Además, para prevenir el impacto adverso que las descargas de aguas residuales a través de emisarios submarinos pudieran provocar sobre el medio marino, deben seguirse tres recomendaciones: reducir el flujo de vertido con estrategias de reutilización; implementar tratamientos en las EDAR que permitan controlar las tasas de flujo y los niveles de sólidos en suspensión (SS), la demanda química de oxígeno (DQO), y la demanda biológica de oxígeno (DBO); y establecer la posición de los emisarios submarinos a una profundidad en la que se facilite la dispersión y la dilución (De la Ossa et al., 2016).

En el medio marino es compleja la interpretación de los procesos de transporte y reacción de las sustancias químicas que tienen lugar como consecuencia de los vertidos

de aguas residuales. En el siguiente apartado se evaluarán los posibles efectos específicos que pueden suceder cuando se producen vertidos de aguas residuales depuradas y los parámetros implicados en estos casos.

4. POSIBLES EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN POR VERTIDOS DE AGUAS RESIDUALES DEPURADAS AL MAR.

Las alteraciones provocadas por la presencia de contaminantes en las aguas marinas pueden ser de carácter físico, químico y/o biológico. Las alteraciones físicas suelen implicar un cambio en las características organolépticas de las aguas, aumento de la turbidez, etc. Las químicas dependen de la naturaleza del contaminante, orgánico o inorgánico, así como de su grado de toxicidad. Por último, las alteraciones biológicas suponen un aumento de la presencia de microorganismos patógenos transmisores de enfermedades (Bueno, 1997).

Los aliviaderos que se encuentran dentro del sistema hídrico-sanitario situados próximos a zonas costeras, tienen un efecto añadido sobre el medioambiente marino. Algunos de los impactos indeseables que podrían derivarse de estos vertidos, al menos los más destacados, son: contaminación bacteriológica de las aguas de baño, modificación de las características tróficas por parte de nutrientes, contaminación de fondos marinos por sedimentación de los sólidos aportados y disminución del contenido del oxígeno disuelto en las aguas receptoras (Revilla et al., 1994).

Aunque las disponibilidades de agua, a nivel planetario, parecen muy abundantes, las aguas de calidad adecuada para las necesidades de la comunidad humana, son cada vez más escasas. En los espacios donde se acumula la población no resulta tan fácilmente asequible como sería de desear cuando se requieren elevados consumos para la industria y la agricultura. La presencia de contaminantes en las aguas implica, en mayor o menor grado, un empeoramiento de su calidad que puede inhabilitarlas para los usos requeridos (Bueno, 1997).

Hay muchos sistemas de clasificar la calidad de las aguas. En la legislación española, en el Real Decreto 927/1988 de 29 de julio, hay directivas comunitarias que definen los límites que deben cumplir un amplio número de variables físicas, químicas y microbiológicas para ser utilizada como consumo y abastecimiento (75/440CEE), baño y usos recreativos (76/160CEE) y vida de los peces (78/659CEE). Sin embargo, actualmente, el criterio de la calidad del agua se está considerando como una relación cuantificable de exposición-efecto, basada en evidencias científicas, entre el nivel de un indicador de calidad del agua y los riesgos potenciales para la salud (Salas, 1997, Ashbolt et al., 2001, Pascual, 2013).

El principal efecto en la calidad de los sedimentos deriva de la deposición en ellos de elementos contaminantes, por ejemplo de contenido orgánico. La magnitud de los impactos es variable (efectos locales leves a severos en amplias áreas), y tiene como resultado una serie de alteraciones (físicas, químicas y biológicas) en el sedimento (Pérez et al., 1999).

A continuación se detallan algunos de los efectos más importantes, o que se dan con mayor frecuencia, en la contaminación del medio marino (agua, sedimento y biota) por aguas residuales urbanas.

4.1. Aumento de la turbidez.

Suele darse en las zonas próximas a los difusores de los emisarios submarinos y en los aliviaderos, aunque también puede aparecer este efecto como consecuencia del aumento de materia orgánica en suspensión y por la resuspensión de sedimentos, entre otros motivos.

La turbidez es un fenómeno óptico producido por las partículas insolubles que se encuentran en suspensión en un agua y consiste esencialmente en una absorción de la luz combinado con una difusión. Está provocada por partículas de arcilla, margas, limo, sales de hierro, materia orgánica, etc., todas ellas de un tamaño que puede variar del coloidal hasta partículas relativamente gruesas (Bueno et al., 1997).

El aumento en materia suspendida en los vertidos causa, directa e inmediatamente, un aumento en la turbidez de la columna de agua que afecta en la penetrabilidad de la luz en la misma y altera, en consecuencia, la productividad plantónica y bentónica del ecosistema (BARG, 1992). El grado de incidencia depende de la cantidad liberada y de su frecuencia, así como de la tasa de sedimentación relacionada con la presencia de corrientes (Pérez et al., 1999).

4.2. Sedimentación y enriquecimiento orgánico de los sedimentos.

La alteración física del fondo marino como consecuencia de la acumulación del material vertido, depende de varios factores (tamaño de las partículas y presencia de corrientes locales), que afectan a su sedimentación y dispersión (Pérez et al., 1999).

La alteración química producida en el sedimento deriva de los cambios en su composición puesto que se modifica su contenido orgánico.

4.3. Variación en los niveles de oxígeno disuelto.

Muchos de los contaminantes químicos que afectan las aguas costeras pueden ser considerados como productos orgánicos. Su efecto principal en el medio es la disminución del oxígeno disuelto como consecuencia de la descomposición microbológica del contenido orgánico vertido en la columna de agua y depositado en el sedimento. En las áreas de flujo de agua restringido, la acumulación de vertidos y la DBO que se deriva del vertido de éstos puede tener efectos locales de importancia (Pérez et al., 1999).

Las principales manifestaciones del impacto producido por bajas concentraciones de oxígeno disuelto en aguas litorales radican en la aparición de olores u otros efectos antiestéticos y el aumento de la mortalidad de la flora y fauna marina (Revilla et al., 1994).

No existen criterios claros sobre los niveles que debe alcanzar el contenido en oxígeno disuelto, en función de los diferentes usos a los que puedan estar sometidas las aguas litorales. Los diferentes niveles admisibles de oxígeno no deben marcarse solamente en términos de un valor mínimo de la concentración, sino que deben ser considerados dos valores, uno representativo de la punta de contaminación (contaminación aguda) que, aun tratándose de un valor instantáneo, tenga carácter letal para la flora y fauna; y otro característico de las condiciones de contaminación media (contaminación crónica) cuyo mantenimiento también tendría efectos letales, al menos para una gran parte de las especies (Revilla et al., 1994).

4.4. Anoxia y variación en los potenciales redox.

En los sedimentos no contaminados la penetración del oxígeno en las capas inferiores depende de su porosidad, de la presencia de invertebrados que contribuyan a su oxigenación y de la velocidad de las corrientes locales. En un sedimento contaminado, las zonas anóxicas impiden la penetración del oxígeno a las capas más profundas con el resultado de un descenso en los potenciales redox. Con tasas muy altas de sedimentación, las capas anóxicas se extienden por la superficie, eliminando la vida animal en las mismas (zonas azóicas) (Pérez et al., 1999).

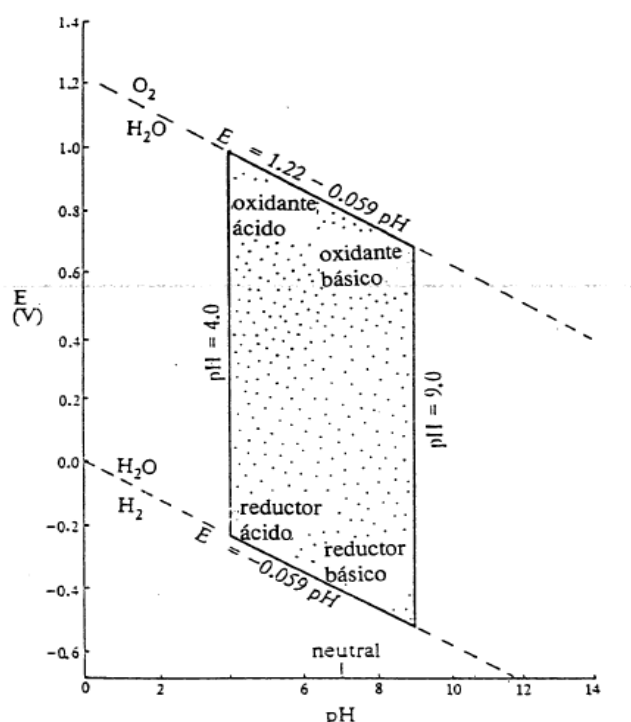


Figura 3. Gráfico del rango normal de valores de E y pH en la tierra (punteado) y límites de estabilidad del agua (Krauskopf, 1979).

4.5. Cambios en el contenido de nutrientes y eutrofización.

La eutrofización es una de las más severas y extendidas formas de alteración que afectan a los sistemas costeros marinos.

El término eutrófico se aplica a un medio rico en nutrientes (nitrógeno y fósforo) favorable a un gran desarrollo de la vegetación. El proceso de enriquecimiento de nutrientes (nitrógeno y fósforo) de una masa de agua, que favorece un gran desarrollo de la vegetación se conoce como eutrofización.

Como se ha dicho, la eutrofización surge de un incremento en la concentración de nutrientes y de materia orgánica disuelta en la columna de agua por encima de los niveles naturales, lo que a su vez conduce a una mayor producción de materia orgánica particulada en la columna de agua o en el fondo marino. La materia orgánica normalmente se origina de las bacterias, fitoplancton y zooplancton en la columna de agua, y de las bacterias y diatomeas que viven en sedimentos superficiales y/o la producción de algas y epifitas en sustratos duros. La materia orgánica sedimentada se degrada en gran medida en la columna de agua, un proceso que consume oxígeno. Si el oxígeno no es suministrado por la mezcla advectiva y vertical entonces, el descenso en la concentración de oxígeno conduce a la hipoxia y, en casos extremos, al estado de anoxia (Gray et al., 2002).

Cuando la eutrofización se produce de forma natural es un fenómeno muy lento (de cientos o miles de años). Sin embargo, existe la eutrofización acelerada, consecuencia de los aportes de nutrientes procedentes de los vertidos de aguas residuales urbanas o industriales y de las escorrentías agrícolas, en las aguas litorales cerradas o con poca tasa de renovación (Pérez et al., 1999).

Jorgensen (1996) concluyó que los sedimentos y las comunidades bentónicas son las partes más sensibles del ecosistema costero frente a la eutrofización y la hipoxia. Esta sensibilidad es reflejada como un cambio de metabolismo aeróbico a anaeróbico, incluyendo la estimulación de la reducción del sulfato y la acumulación de sulfuros metálicos y H₂S en el agua intersticial (Echavarri, 2007).

4.6. Efecto acumulativo y disponibilidad de contaminantes. Adsorción/desorción.

La sorción es un importante proceso geoquímico que afecta al destino y la transferencia de compuestos orgánicos naturales y afecta a la biodisponibilidad de estos compuestos, de igual modo también tiene un importante papel en el transporte y destino de compuestos orgánicos antropogénicos (Christensen y Blackburn, 1980, Hedges y Keil, 1995, Wang y Lee, 1995, Schwarzenbach et al., 2003, Liu y Lee, 2007).

Dada su importancia geoquímica, la sorción de ambos compuestos, naturales y antropogénicos, ha sido ampliamente estudiada en suelos y sedimentos durante varias décadas. Sin embargo, entender los mecanismos de sorción todavía sigue siendo una de las más retadoras cuestiones en geoquímica (Liu y Lee, 2007).

Generalmente se piensa que la materia orgánica es el principal sorbente para compuestos hidrofóbicos en varios tipos de suelos y sedimentos (Chiou, 2002). Sin

embargo, para compuestos hidrofílicos, tanto la fase mineral como la materia orgánica pueden sorber moléculas cargadas. La imposibilidad de separar la fase mineral y la materia orgánica sin cambiar su integridad, dificulta diferenciar el papel de los minerales frente a la materia orgánica en la sorción (Liu y Lee, 2007).

A través de los procesos de adsorción, se puede producir un efecto acumulativo de la contaminación antrópica. Los contaminantes acumulados en sedimentos pueden suponer una fuente potencial de toxicidad para el ecosistema con el que se encuentra conectado y en muchos casos sobrepasar las concentraciones supuestas para niveles aceptables de calidad del sedimento (García et al., 2011). Los sedimentos pueden acumular varios tipos de sustancias peligrosas y tóxicas, incluyendo elementos traza, hasta niveles varias veces más elevados que las concentraciones que se dan en la columna de agua, causando serios problemas debido a su toxicidad y su habilidad para acumularse en la biota (Usero, 2008).

Cuando las condiciones medioambientales cambian, algunos contaminantes atrapados en los sedimentos pueden removilizarse y ser liberados de nuevo a la columna de agua (desorción), actuando como una fuente de contaminación que puede tener efectos adversos sobre los organismos vivos. Esto ocurre por ejemplo, con la fracción metálica presente en los sedimentos que es fuertemente dependiente de las condiciones geoquímicas del sustrato y el potencial redox (Li et al., 2001, Horsfall y Spiff, 2002; Usero, 2008).

4.7. Variación en los parámetros microbiológicos del agua y de los sedimentos.

Entre los efectos perniciosos que produce la contaminación microbiológica de las aguas marinas, los más importantes son: i) difusión de enfermedades infecciosas; ii) acción tóxica sobre la flora, la fauna y el hombre; iii) limitación de los usos recreativos; iv) efectos sobre los productos de la pesca, que pueden hacerlos inadecuados para el consumo humano.

La temperatura afecta a los microorganismos. La mayoría de las bacterias de las aguas residuales son mesófilas, y para ellas la temperatura media del mar les resulta fría y puede ralentizar sus procesos biológicos, lo cual puede permitirles sobrevivir más tiempo, pero no reproducirse. Las temperaturas más altas de las aguas residuales y de los mares someros, en verano, permiten a estos microorganismos alóctonos multiplicarse.

La capacidad de adsorción a la materia particulada favorece su sedimentación, lo que implica la desaparición de los microorganismos del agua y su paso a los sedimentos y organismos bentónicos, donde pueden acumularse y encontrar condiciones adecuadas para su supervivencia.

También afectan a los microorganismos las sustancias tóxicas disueltas, como metales, hidrocarburos, etc., y en zonas con elevada productividad de algas, la existencia de antibióticos producidos por éstas.

Los valores más elevados de inhibición se producen a radiaciones solares altas, alta salinidad y elevadas temperaturas, tal y como sucede en las aguas del Mediterráneo.

Las sustancias orgánicas contenidas en las aguas residuales influyen en la supervivencia de los microorganismos, ya que pueden favorecer o inhibir su desarrollo.

Los virus entéricos pueden sobrevivir en el agua marina desde unos pocos días hasta al menos 130 días, dependiendo de la salinidad, del tipo de virus, de los sólidos en suspensión y del nivel de contaminación del agua.

En cuanto a los riesgos sanitarios que podrían ocasionar, debe tenerse en cuenta que la importancia de los microorganismos patógenos viene condicionada por su concentración y por la forma y frecuencia del contacto del potencial infectado con las aguas polucionadas.

De los múltiples microorganismos relacionados con la contaminación por aguas residuales, muy pocos cumplen los requisitos suficientes como para que el baño en aguas polucionadas constituya un riesgo sanitario. La atención de los especialistas se ha centrado sólo en algunas infecciones gastrointestinales y algunas otras que afectan a piel, mucosas y heridas, provocadas por patógenos oportunistas. Sin embargo, las infecciones asociadas al consumo de moluscos sí tienen mayor repercusión, ya que los microorganismos en lugar de ser diluidos son concentrados por estos organismos, siendo el consumo de estos productos pescados en zonas contaminadas frecuente vía de transmisión de etiologías entéricas, tanto bacterianas como víricas (Pérez et al., 1999).

4.8. Efectos derivados de los procesos de bioacumulación.

Una de las propiedades más importantes de los contaminantes tóxicos es su capacidad de acumularse en los tejidos de los seres vivos, de modo que aunque sus concentraciones en el medio sean muy bajas, si persisten en él durante períodos de tiempo suficientemente largos, pueden llegar a alcanzar concentraciones significativas en los organismos. Es lo que se conoce como capacidad potencial de bioacumulación de los distintos productos tóxicos. Existiendo por un lado la bioacumulación en una especie determinada y, por otro, la magnificación del proceso a través de la red trófica (Pérez et al., 1999).

4.9. Efectos derivados del vertido de contaminantes químicos prioritarios.

El elevado número de sustancias químicas de diversas utilidades existentes en el mercado, dificulta enormemente el estudio de los efectos que pudieran inducir en los ecosistemas marinos. Aunque para muchas de ellas se han estudiado los efectos sobre la salud humana y el medioambiente, no hay suficiente información de todas.

Las autoridades europeas han elaborado una lista de sustancias prioritarias que engloba todas aquellas que poseen un alto riesgo para el ser humano y para el medio, basada en las características tales como: poder cancerígeno, mutagénico y tóxico para la reproducción; toxicidad, persistencia y bioacumulación; y capacidad para alterar el sistema endocrino (disruptores endocrinos).

5. ADSORCIÓN DE METALES Y TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN SEDIMENTOS DE LA COSTA ALICANTINA. *HOLOTHURIA TUBULOSA* COMO BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN.

La aglomeración de habitantes en zonas costeras específicas conlleva el aumento de las presiones antropogénicas ejercidas sobre el medio marino y la concentración de los vertidos en áreas próximas a los núcleos poblacionales y áreas residenciales periféricas. Es en estas zonas donde la contaminación antrópica de las aguas y de los fondos marinos puede provocar un mayor desequilibrio de las condiciones naturales de los ecosistemas (Echavarrí, 2007). A nivel regional es lo que ocurre para el caso del Mar Mediterráneo, donde se hace necesario compatibilizar una adecuada gestión, con el desarrollo de diversas actividades (ocio, turísticas, pesqueras, industriales, urbanísticas, etc.) y la conservación del medio marino costero (Giménez et al., 2007).

Las costas del litoral mediterráneo están sometidas a contaminación de procedencia antropogénica como son los propios vertidos (urbanos e industriales) procedentes de EDAR, vertidos de zonas portuarias, etc. que contribuyen por ejemplo, a la existencia de metales pesados de origen antropogénico y sustancias orgánicas tensioactivos como el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS). Independientemente de la manifestación de alteraciones, es importante contar con mediciones de concentración que permitan establecer comparaciones y tomar medidas preventivas o correctivas según el caso. Por otra parte es importante la investigación con organismos que al ser usados como bioindicadores (por ejemplo: *Holothuria tubulosa*) brinden de una manera más económica y eficiente, una mayor información sobre los procesos de deterioro antrópico de los sistemas naturales (Medina et al., 2004).

Los metales son constituyentes naturales en el medio ambiente y sus concentraciones son variables en todas las regiones geográficas. A diferencia de los contaminantes orgánicos que pueden degradarse a componentes menos dañinos por procesos biológicos o químicos, los metales se consideran contaminantes no degradables. Pueden acumularse en gran medida en los sedimentos o removilizarse y volver a la columna de agua como consecuencia de ciertas perturbaciones naturales o antropogénicas. Los efectos de la contaminación por metales en los ambientes y organismos locales pueden ser sustanciales y de larga duración a pesar de que se lleven a cabo tareas de remediación. Más importante aún, los metales tóxicos pueden ser absorbidos por los organismos marinos, ingresando a la cadena alimenticia y siendo potencialmente transferidos a los niveles tróficos superiores, lo que puede llegar a provocar efectos adversos para los seres humanos debido al consumo de productos del mar, como por ejemplo mariscos (Pan y Wang, 2012).

Los organismos vivos necesitan concentraciones variables de elementos metálicos esenciales, como el hierro (Fe), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el zinc (Zn), el níquel (Ni) y el cobalto (Co), y son indispensables para el correcto funcionamiento de su metabolismo celular. En cambio estos mismos metales pueden resultar tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores a las necesarias. Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales y son tóxicos para los seres vivos y, en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente

en concentraciones bajas, entre los que se incluyen principalmente el cadmio (Cd), el mercurio (Hg), el plomo (Pb) y el arsénico (As) (Izquierdo, 2010).

De los metales pesados, el mercurio, el cadmio y el plomo son los más preocupantes por sus características de toxicidad y bioacumulación. El mercurio es un elemento raro en la corteza terrestre, siendo la concentración en los suelos inferior a 100 ppb. En el agua de mar la concentración oscila entre 0,5 y 10 ng/l, no apareciendo grandes diferencias entre la costa y alta mar. La concentración de mercurio en los sedimentos marinos, depende de la granulometría de los sedimentos, del contenido en materia orgánica y de la velocidad de sedimentación. Sus concentraciones naturales varían entre 0,005 y 0,1 mg/kg. El cadmio, es un elemento escaso en la corteza terrestre, pero a su vez muy repartido. En los sedimentos la concentración media en el mar Mediterráneo es de 0,1 mg/kg, y su aparición en los mismos está ligada a los yacimientos de sulfuro de zinc.

Al mar pueden llegar estos contaminantes, a través de los ríos, emisarios, aliviaderos o por vertidos directos, procedentes de aguas residuales urbanas, industriales, etc. Son numerosas las fuentes u orígenes de los aportes de los metales, cuya procedencia se suele atribuir a los procesos industriales. En la siguiente figura se muestra, a modo de ejemplo, la distribución de las fuentes para cobre y el níquel. La gestión de residuos y aguas residuales fue la mayoritaria para ambos metales en el año 2007.

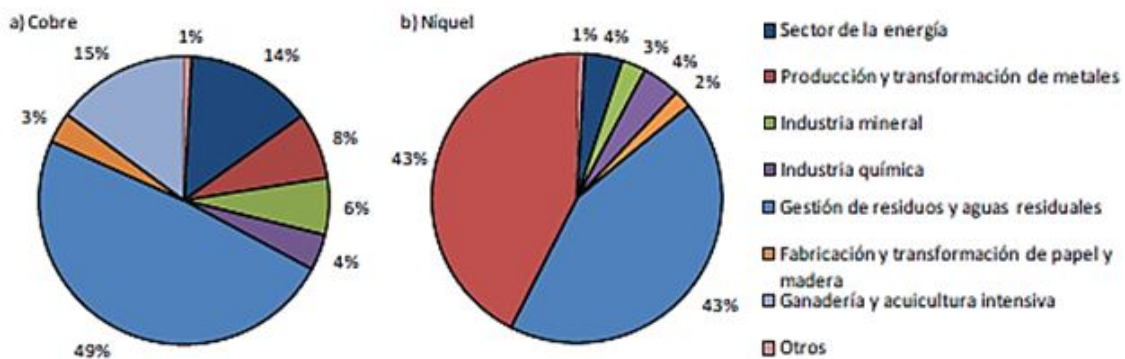


Figura 4. Distribución de emisiones de cobre y níquel en el agua por sectores industriales en UE-25 del año 2007 (E-PRTR, 2010).

Los metales suelen formar hidróxidos metálicos insolubles a pH básico. Su precipitación dependerá del producto de solubilidad del compuesto, del pH y de la presencia de otras especies disueltas fundamentalmente. Las aguas residuales pueden contener ciertas especies que produzcan interferencias que disminuyan la eficacia de la precipitación de metales. Tal es el caso de los agentes complejantes, que se coordinan con los metales dando lugar a la formación de complejos altamente solubles, inhibiéndose la precipitación (Eilbeck y Mattock, 1987).

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido

en el que pueden ser adsorbidos. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. También la capacidad de retención de los bioadsorbentes puede verse afectada por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato (Izquierdo, 2010).

Existen estudios en los que se ha investigado la adsorción competitiva de Cu y Zn, observando que existía una disminución del porcentaje de eliminación de ambos metales respecto de la adsorción simple de cada uno de ellos, y que esta disminución era mayor cuando mayor era la relación metal/sólido (Gabaldón et al, 1996, Izquierdo, 2010). Mohan y Singh (2002) realizaron estudios de adsorción multicomponente en discontinuo en sistemas binarios y ternarios con Cu, Cd y Zn. Los resultados obtenidos revelan que la presencia de otro metal que compite con los iones de Cd y Zn reduce considerablemente sus capacidades de retención, mientras que la adsorción de Cu se muestra menos afectada por la presencia de Cd y Zn.

Mediante estudios en columna de adsorción multivariante es posible conocer la mayor o menor afinidad de un metal u otro por diferentes materiales bioadsorbentes. Asimismo, es también posible observar la existencia de comportamientos competitivos mediante el análisis de los efluentes procedentes de columnas de laboratorio, rellenas de materiales diversos, y de la obtención de sus curvas de ruptura. El metal menos fuertemente retenido es el primero en ser detectado en el efluente, pero a medida que transcurre la operación y se desplaza el frente de adsorción de los otros metales, se observa un pico de concentración del metal previamente retenido en el efluente, detectándose incluso valores de concentración superiores a los de la alimentación (Naja y Volesky, 2006, Zhang y Banks, 2006). Seo y col. (2008) estudiaron la bioadsorción multicomponente de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn en discontinuo y en columna de lecho fijo, y en ambos casos observaron una disminución de la capacidad de retención de todos los metales respecto de la bioadsorción monometálica. En los experimentos multimetálicos en columna de lecho fijo, no se observaron los picos de concentración mostrados por otros autores.

Los sedimentos representan uno de los sumideros finales de los metales pesados que son descargados en el ambiente. Estos metales se acumulan en los sedimentos a través de complejos mecanismos físico-químicos de adsorción, que dependen de la naturaleza de la matriz sedimentaria y de las propiedades de los compuestos adsorbidos. Varios procesos explican la asociación de metales pesados a fases sólidas, como la adsorción directa a las arcillas, que constituyen la fracción inorgánica fina del sedimento; la adsorción de hidrato férrico y óxido de manganeso, que también pueden asociarse a partículas inorgánicas; y la precipitación directa. Así pues, el proceso de adsorción está influenciado por diferentes parámetros físico-químicos y químicos, como el pH, el potencial de oxidación-reducción, el oxígeno disuelto, el contenido en carbono orgánico e inorgánico, y la presencia de diferentes contaminantes en el agua, ya sea en forma disuelta o particulada. Debido a estos fenómenos los sedimentos constituyen en el medio marino, un sumidero importante de metales pesados. Es por ello que

tradicionalmente se han utilizado como matriz para la extracción de metales pesados, permitiendo conocer los niveles de contaminación de una determinada área costera a partir del análisis químicos de éstos (Izquierdo, 2010).

El vertido de aguas residuales, tanto de origen urbano como industrial, es una de las principales causas de contaminación del medio acuático por tensioactivos sintéticos. Las EDAR permiten el tratamiento de estas aguas, ya que son capaces de eliminar alrededor de un 85-99% de los tensioactivos presentes. Sin embargo y a pesar de esta eficiencia, sus efluentes emiten hacia las aguas receptoras concentraciones detectables de estos compuestos (entre 1 y 870 $\mu\text{g L}^{-1}$) debido a su elevado volumen de producción y uso.

Los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) comprenden casi el 45% de la totalidad de tensioactivos aniónicos y son en la actualidad el tensioactivo sintético de utilización más extendida a nivel mundial, principalmente en productos de limpieza de uso doméstico (>80%) tales como detergentes líquidos y en polvo y lavavajillas (Traverso, 2014). La estructura del LAS consta de un anillo bencénico al que están unidos un ión sulfonato y una cadena hidrocarbonada en posición para. Comercialmente está disponible como una mezcla de homólogos con cadenas alquílicas de entre 10-13 átomos de carbono, y de isómeros constituidos según la posición del enlace del grupo fenilo a dicha cadena.

Su persistencia en ambientes acuáticos es baja, ya que los microorganismos lo degradan rápidamente bajo condiciones aerobias. Por otro lado, la ruta de degradación del LAS en condiciones anaerobias es mucho más lenta (Traverso, 2014). A pesar de su elevada biodegradabilidad, su presencia ha sido detectada en ecosistemas costeros y marinos (González-Mazo et al., 1997, González-Mazo et al., 1998, León et al., 2002). La entrada de tensioactivos en el medio marino puede darse tanto en forma disuelta como asociados a los sólidos en suspensión, variando la proporción en cada fase en función de la cantidad de sólidos en suspensión, la solubilidad y coeficiente de adsorción de cada tensioactivo, la salinidad del medio, etc. (Traverso, 2014).

En el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante en colaboración con el IUACA, se han realizado estudios de laboratorio para conocer los procesos de adsorción-desorción y biodegradación de los homólogos del LAS (según la distribución de homólogos de los detergentes comerciales), para medios naturales adsorbentes con distintas proporciones de arena y arcillas (Boluda-Botella et al., 2010). Los ensayos batch y en columnas revelaron las distintas características de la adsorción de los diferentes homólogos, cuyos coeficientes de distribución y constantes cinéticas se mostraron crecientes según el incremento de la cadena lineal. La desorción se mostró fuertemente influenciada por la cantidad de arcillas presentes en el medio (Boluda-Botella et al., 2008). Los procesos de biodegradación se mostraron favorables para homólogos de cadena corta, en condiciones aerobias. Ensayos de adsorción dinámicos con entrada de LAS en escalón mostraron la degradación total del LAS, una vez que se dieron las condiciones de aclimatación de los microorganismos (datos no publicados). La modelización de las concentraciones de los homólogos en ensayos en columna utilizando modelos de transporte reactivo como PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) permitió conocer los coeficientes de distribución de adsorción y los parámetros cinéticos en condiciones dinámicas (Boluda-Botella y Egea-Llopis, 2011). Estos

estudios en condiciones controladas permiten cuantificar y elaborar modelos para predecir el comportamiento de los distintos compuestos y tratar de interpretar los procesos que suceden en el medio ambiente, donde la enorme cantidad de variables dificulta la comprensión de los procesos de contaminación.

En el medio acuático natural, los tensioactivos sufren una serie de procesos, tanto de carácter fisicoquímico (ej.: adsorción, sedimentación, etc.) como biológico (ej.: degradación, bioconcentración), que determinan su distribución y destino en este ambiente. Debido a su estructura molecular suelen concentrarse formando capas en los primeros milímetros de la superficie del agua, a menos que la turbulencia del medio sea suficiente para homogeneizar la columna de agua. La presencia de oxígeno en este compartimiento permite que sean degradados mediante procesos aeróbicos de forma relativamente rápida. Sin embargo, su gran afinidad por el carbono orgánico del material particulado y la formación de sales insolubles hacen que una fracción considerable de tensioactivos termine depositándose en el fondo mediante mecanismos de adsorción/precipitación. La adsorción al sedimento disminuye la biodisponibilidad de estos compuestos y la ausencia de oxígeno en dicho compartimiento, tras unos pocos milímetros o centímetros de profundidad, implica que la desaparición de los mismos debe transcurrir mediante rutas anaeróbicas, mucho menos eficientes que las aerobias.

La sedimentación progresiva actúa pues como una trampa para los tensioactivos, permitiéndonos obtener un registro histórico de su concentración a lo largo de la columna sedimentaria (varios órdenes de magnitud más elevada que en la columna de agua) y, por tanto, estudiar su evolución bajo condiciones anóxicas a lo largo del tiempo, la posible formación de intermedios de degradación, el peligro de contaminación de la lámina de agua por procesos de dragado y resuspensión, la efectividad de las medidas de control de vertidos de aguas residuales, etc..

Los sedimentos constituyen, en definitiva, el destino final no sólo de un gran porcentaje de los tensioactivos consumidos, sino también de una amplia variedad de compuestos xenobióticos de carácter hidrófobo y mayor peligrosidad tales como PAHs, PCBs, dioxinas y pesticidas organoclorados. De ahí la importancia del estudio de los sedimentos a fin de mejorar el conocimiento del comportamiento ambiental de estos compuestos una vez que acceden a ellos, el cual está normalmente mucho más limitado que en otros compartimentos como puedan ser las aguas superficiales (Traverso, 2014).

Como se ha venido diciendo, los sistemas de gestión deben integrar no sólo parámetros cuantitativos de los contaminantes medidos en un único compartimiento medioambiental, sino que deben tener en cuenta parámetros físico-químicos y biológicos obtenidos en los diferentes compartimentos (agua, sedimento y biota), junto con sus efectos.

Con este propósito, un estudio de contaminantes debe también ser capaz de establecer bioindicadores que ayuden a tal propósito. La *Holothuria tubulosa*, también llamada pepino de mar, ha sido considerada como organismo apropiados para ser utilizado como bioindicador debido a que presentan algunas características convenientes para ello, como son la forma de alimentación, cierta facilidad para identificarlos, sus hábitos de relativamente poca movilidad y tamaño que brinda suficiente tejido para realizar análisis (Medina et al., 2004).

La concentración de metales en su tejido muscular está relacionada directamente con la concentración de metales en el sedimento de sus hábitats y brinda una mayor información sobre la bioacumulación de la que pueden aportar los análisis de sedimentos de forma individual (Medina et al., 2004).

Son escasos los trabajos de investigación y publicaciones realizados acerca de la presencia de metales pesados en sedimentos, columna de agua y biota que empleen como bioindicador a la *Holothuria tubulosa* y que tengan en cuenta los efectos que pudieran derivarse sobre el medio ambiente.

En el Instituto de Ingeniería de Procesos Químicos de la Universidad de Alicante en colaboración con el IUACA y con el Departamento de Ciencias del Mar, se llevó a cabo una investigación en la que se detectó la presencia de metales pesados en los sedimentos de cuatro zonas costeras del litoral alicantino (Cabo de Santa Pola, San Gabriel, Albufereta y Cabo Huertas), y en muestras de tejido (piel, intestinos y vísceras) de ejemplares de *holothuria tubulosa* de tres de las zonas, ya que no se encontraron ejemplares en San Gabriel (Ara, 2017).

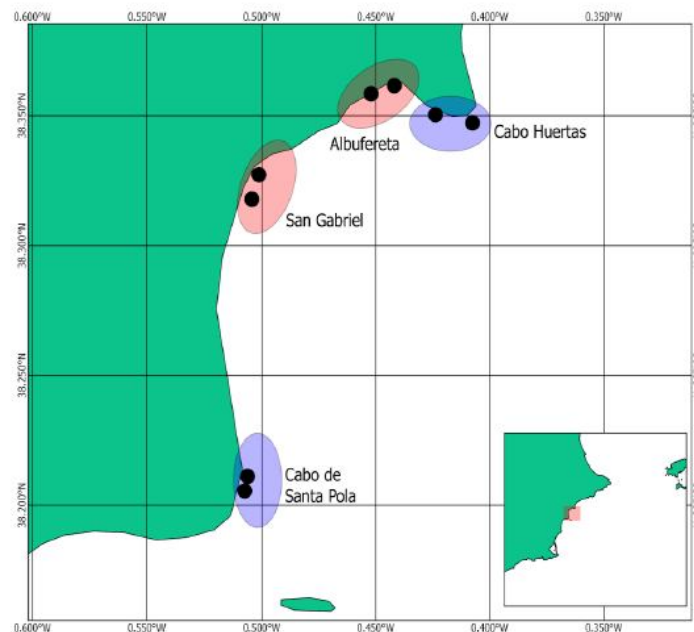


Figura 5. Mapa de las cuatro zonas y sus dos respectivos sectores de estudio (Ara, 2017).

En la Figura 6 se observa que los mayores valores de concentración de metales se encuentran en San Gabriel, y la zona con los menores se corresponde con la del Cabo de Santa Pola. Los resultados obtenidos en los sedimentos fueron comparados con otras investigaciones (Tabla 6), registrando gran variabilidad para algunos metales dependiendo de la zona (Pb) mientras que otros valores eran de los mismos órdenes de magnitud (Cu, Zn, Cd).

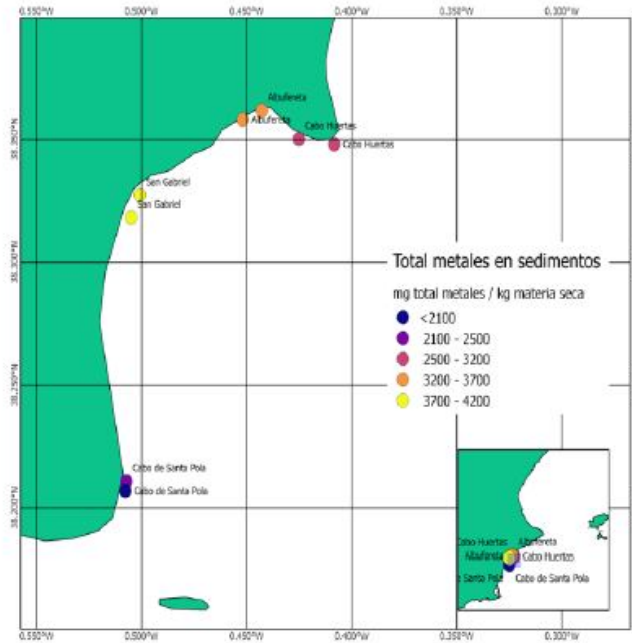


Figura 6. Mapa de la concentración en sedimento (mg metal/ kg sedimento seco) del total de metales estudiados (Al, Fe, Cr, Zn, Pb, Co, Ni, Cu, As, Cd y Hg) en las cuatro zonas de estudio (Cabo de Santa Pola, San Gabriel, Albufereta y Cabo Huertas) (Ara, 2017).

Tabla 6. Comparativa de los resultados obtenidos en el estudio realizado por Ara, (2007), con los resultados de contaminación por metales en otros lugares del mundo. Unidades (mg metal/ kg sedimento seco).

Zona	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Referencia
Cabo Huertas	2067,1	1,17	0,95	5,36	0,09	3,82	
Albufereta	2188,99	1,19	1,74	6,07	0,1	135,59	
San Gabriel	2343,93	1,06	1,85	7,3	0,08	89,72	
Cabo de Santa Pola	1377,81	0,7	0,58	6,85	0,08	220,69	
El Beal (Mar Menor)	-	-	0,41	84,3	0,05	93,95	Albaladejo Montoro <i>et al.</i> , 2009
Carrasquilla (Mar Menor)	-	-	0,15	77,29	0,08	56,94	Albaladejo Montoro <i>et al.</i> , 2009
Ponce (Mar Menor)	-	-	0,03	9,13	0,03	15,54	Albaladejo Montoro <i>et al.</i> , 2009
Mar Marmara	7450,98	37,2	43,3	42,55	0,03	26,75	Topçuoğlu <i>et al.</i> , 2004
Estrecho de Dardanelles	3779,9	27,15	5,03	54,52	0,7	14,57	Culha <i>et al.</i> , 2016
Golfo de Kavala (Grecia)	-	15,7	21,3	258	0,3	40,1	Kamidis <i>et al.</i> , 2004

Tabla 7. Comparativa de los datos obtenidos del análisis de muestras de piel de *H. tubulosa* en el estudio realizado por Ara (2007) con los datos obtenidos en otras partes del mundo y otras especies de holoturias.

Localidad	Especie	Cu	Cd	Pb	Ni	Fe	Zn	Cr	Co	Referencia
Cabo Huertas (Alicante)	<i>H. tubulosa</i>	0,87	0,04	1,15	0,15	69,19	9,85	0,79	0,04	
Santa Pola (Alicante)	<i>H. tubulosa</i>	6,84	0,06	1,84	0,53	54,75	13,01	0,81	0,12	
Albufereta (Alicante)	<i>H. tubulosa</i>	5,89	0,03	2,80	0,98	80,21	12,71	0,52	0,21	
Sur del Mar Adriático	<i>H. tubulosa</i>	2,5	0,07	1,16	-	24,5	17,4	-	-	Sincuro et al., 2012
Sur del Mar Adriático	<i>H. polii</i>	2,5	0,07	0,65	-	19,4	14,9	-	-	Sincuro et al., 2012
Marsella (Francia)	<i>H. tubulosa</i>	0,76	0,38	1,23	-	15	10,1	-	-	Wamau et al., 2006
Golfo de Saronikos (Grecia)	<i>H. tubulosa</i>	-	-	-	-	74,5	36	0,8	0,11	Papadopoulou et al., 1976
Yucatán (México)	<i>H. floridana</i>	0,91	2,54	0,52	-	-	-	-	-	Medina et al., 2004
Guam (Pacífico occidental)	<i>H. atra</i>	0,71	0,04	0,26	-	-	-	-	-	Denton et al., 2006
Alaska	<i>Parastichopus californicus</i>	3,5	-	-	4	184,2	40,4	-	-	Bechtel et al., 2013

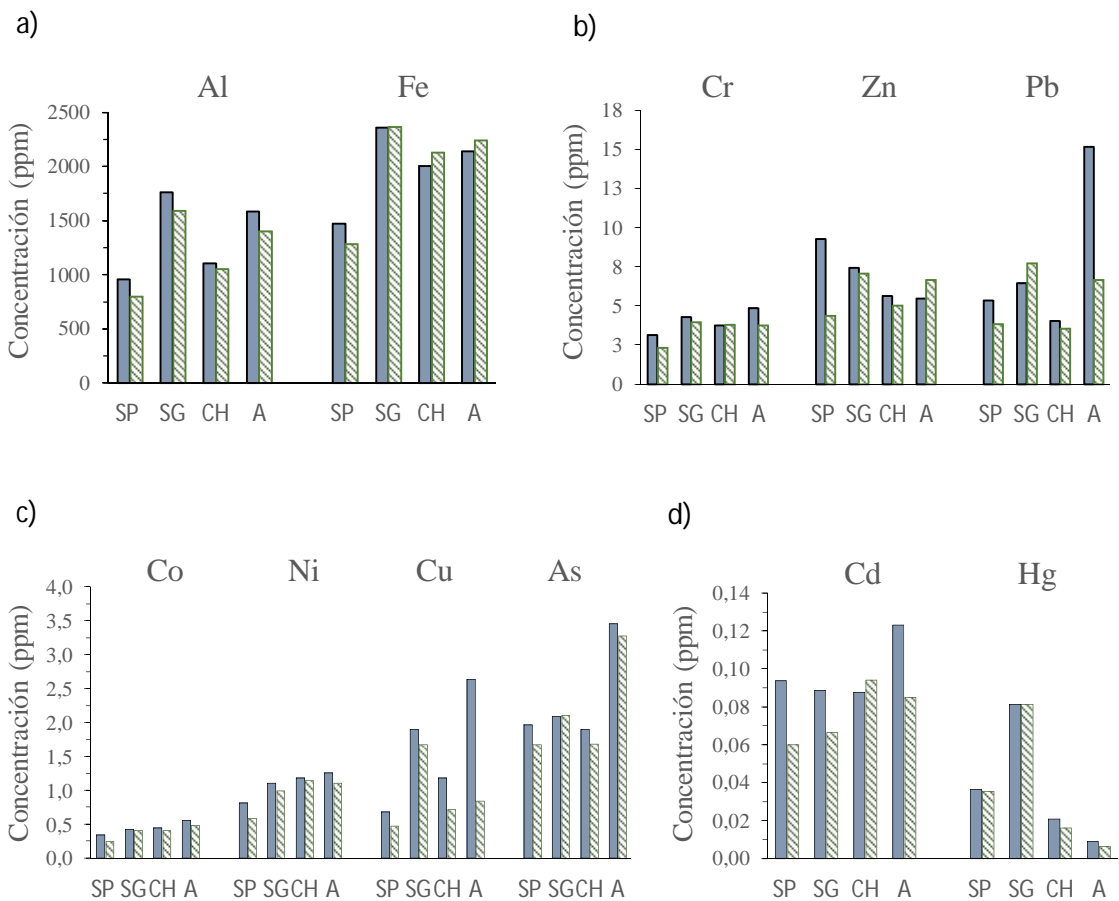


Figura 7: Concentraciones de metales (mg metal/kg sedimento seco) de los dos sectores (■:sector 1; ▨: sector 2) de las diferentes zonas de estudio (SP: Santa Pola; SG: San Gabriel; CH: Cabo Huertas; A: Albufereta). a) metales Al y Fe. b) Cr, Zn, Pb. c) Co, Ni, Cu, As. d) Cd, Hg.

En el caso de los análisis de *Holothuria tubulosa* (Tabla 7), las muestras de piel, en general tenían similares órdenes de magnitud con las analizadas en otros estudios y presentaron diferencias según la zona muestreada en la costa alicantina.

Las concentraciones de los distintos metales analizados fueron comparados por sectores (Figura 7), resultando bastante similares las concentraciones obtenidas, excepto algunos casos puntuales que presentaban discordancias.

De este tipo de estudios pueden inferirse cuestiones como las siguientes:

- Los valores de concentración de Al y Fe superiores a los del resto de metales, ¿podría tener un origen natural o tienen influencia antropogénica? ¿Cuál es el origen del resto de metales, es posible saber el origen de la contaminación a través de los datos obtenidos de análisis de muestras de sedimento?
- ¿Los niveles de concentración en algún sector o zona sobrepasan los valores admisibles en cuanto a calidad de sedimento? ¿Qué consideramos para determinar de forma integrada no sólo la calidad del sedimento sino también la de las aguas y biota?
- ¿Existe una zona más contaminada que otra? ¿Es la misma para todos los metales? ¿Cuál es la explicación?
- Y para el caso concreto del estudio de Ara, 2007, el hecho de que no se hayan encontrado ejemplares de *Holothuria tubulosa* en San Gabriel, ¿podría estar relacionada con la presencia de valores de mercurio más elevados que en el resto de zonas?

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En los programas de monitoreo integrado conjunto con contaminantes químicos, mediciones de biota, sedimentos y agua, debe definirse un marco de evaluación que integre datos de contaminantes y datos biológicos, monitoreo de efectos que permitan realizar evaluaciones a través de matrices regionales, locales, etc. Los métodos integrados pueden ser aplicados en regiones marinas como la del Mar Mediterráneo. Sin embargo, esto puede requerir algún desarrollo y aplicación de métodos específicos de la región en especies clave y evaluación asociada de criterios (Vethaak, 2017).

Es necesario, establecer estudios tempranos de seguimiento y evolución de zonas en las que no se hayan establecido actividades antrópicas de vertidos de efluentes, para poder conocer el nivel de base o inicial, y poder valorar los efectos y los niveles que se vayan alcanzando a lo largo del periodo de vertidos. Ej: Costa de El Campello, cuyos vertidos de la EDAR Alacantí Nort y desaladora podrían servir de referencia para integrar estudios actuales y futuros.

Proponemos como componentes clave de los criterios integrados de seguimiento y evaluación los referidos por Vethaak, 2017:

- a) Combinaciones definidas de medidas de efectos químicos y biológicos.
- b) Programas de muestreo cuidadosamente gestionados.

- c) Métodos de medida y determinaciones que son entendidos y bien respaldados por documentos de antecedentes, anexos técnicos, protocolos estandarizados, controles de calidad, etc.
- d) Un conjunto coherente de criterios de evaluación que represente niveles de riesgo medioambiental similares a lo largo de las determinaciones.
- e) Métodos de integración de datos que permitan la combinación de datos en rango de escalas geográficas que pueda acomodar conjuntos de datos limitados o incompletos.

En los estudios de impacto, cuando la contaminación está originada por causas de carácter aleatorio, el incumplimiento de los criterios de calidad adoptados debe analizarse en términos probabilísticos (Nikolov et al., 1994). Un forma sería mediante el concepto de período de retorno, cuyo valor debería elegirse con extensión suficiente para que los ecosistemas afectados dispongan de tiempo suficiente para su recuperación (Revilla, 1994).

Consideramos necesario establecer estudios de modelado de la evolución de las sustancias en el medio marino; estudios de modelado de las interacciones de las distintas sustancias, de su biodisponibilidad, biodegradación, ecotoxicidad, etc; y utilización de modelos capaces de contemplar la hidrodinámica marina y el transporte e interacción de distintas sustancias vertidas al mar, todo ello de forma integrada (Revilla, 1994).

7. AGRADECIMIENTOS

A la Conselleria de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural de la Generalitat Valenciana, por la ayuda para cofinanciar el presente proyecto de investigación aplicado a recursos hídricos en la Comunitat Valenciana.

Al Instituto de Ingeniería de Procesos Químicos, al IUACA y al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante por el apoyo para la realización de la presente investigación.

A Juan Bosco Ara Díez por los datos proporcionados del TFG Análisis de la contaminación por metales en la costa de Alicante usando la *Holothuria tubulosa* como bioindicador. A Ana Cristina Martínez Cantos por el apoyo técnico proporcionado.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allan, I.J., Stegemann, J.A., 2007. Modelling of Pollutant Fate and Behaviour in Bed Sediments. Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. Elsevier, 263-294.

Ara Díaz, J.B., 2017. Análisis de la contaminación por metales en la costa de Alicante usando la *Holothuria tubulosa* como bioindicador. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Alicante.

Ashbolt, N.J, Grabow, W.O.K. and Snozzi, M., (2001). Guidelines: the current position. In: Water Quality: Guidelines, Standards and Health, Assessment of risk and risk 377.

Aula virtual. Universidad de Salamanca:

http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/demos/simulacion/modulos/curso/uni_03/u3c3s6.htm#Anchor1;

http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/demos/simulacion/modulos/curso/uni_03/U3C3S7.htm

Avio, C.G., Gorbi, S., Milan, M., Benedetti, M., Fattorini, D., d'Errico, G., Pauletto, M., Bargelloni, L., Regoli, F., 2016. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to mussels. Environmental Pollution 198, 211-222.

Boluda-Botella, N., 2007. Modelización de vertidos de aguas residuales en sistemas fluviales. <http://hdl.handle.net/10045/19626>. Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química.

Boluda-Botella, N., Cases, V., Gomis, V., León, V.M., Soriano, R., 2008. Experimental study and modelling of the desorption of linear alkylbenzene sulfonate in sand and soil. 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona. Spain. <http://hdl.handle.net/10045/8706>.

Boluda-Botella, N. and Egea-Llopis, E., 2011. Modelización de procesos de transporte reactivo en medios porosos: aplicación al Sulfonato de Alquibenceno Lineal. VII Congreso "La investigación ante la sociedad del conocimiento". Sostenibilidad y medioambiente". ISBN: 978-84-694-9814-9. Editorial: EPSA. Spain. 396-399. <http://hdl.handle.net/10045/59147>.

Boluda-Botella, N., León, V.M., Cases, C., Gomis, V., Prats, D., 2010. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in agricultural soil columns during inflow of surfactant pulses. Journal of Hydrology, 395 3-4, 141-152.

Boluda-Botella, N., Valdes-Abellan, J., Pedraza, R., 2014. Applying reactive models to column experiments to assess the hydrogeochemistry of seawater intrusion: optimising ACUAINTRUSION and selecting cation exchange coefficients with PHREEQC. J. Hydrol. 510, 59-69.

Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Canning-Clode, J., 2016. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. Estuarine, Coastal and Shelf Science 178, 189-195.

- Bueno, J.L., Sastre, H., Lavín, A. G., 1997. Contaminación e Ingeniería Ambiental. Contaminación de las aguas. Fundación para el fomento en Asturias de la investigación científica aplicada y la tecnología (FICYT).
- Camacho Ibar, V.F. y McEvoy, J., 1996. Total PCBs in Liverpool Bay sediments. *Marine Environmental Research* 41(3), 241-263.
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastics particles in wastewater treatment plants. *Water Research* 91, 174-182.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Segunda Edición. Blackwell Science.
- Chiou, C.T., 2002. *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. Wiley-Interscience.
- Christensen, D., Blackburn, T.H., 1980. Turnover of tracer (C-14, H-3 labeled) alanine in inshore marine sediments. *Marine Biology* 58, 97-103.
- López-Ortiz, C.M., Boluda-Botella, N., Prats-Rico, D., Sentana-Gadea, I. 2018. Fate of parabens and 4-hydroxybenzoic acid in aquifer materials columns during step experiments with fresh and sea waters. *Journal of Hydrology* 557, 335-347. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.12.032>.
- De la Ossa Carretero, J.A., Del Pilar-Ruso, Y., Giménez-Csaldueiro, F., Sánchez-Lizaso, J.L., 2016. Monitoring the effects of wastewater treatment strategies. *Environmental Monitoring and Assessment* 188:110, DOI 10.1007/s10661-016-5092-y.
- De los Ríos Gutierrez, A., 2015. Evaluación integrada de vertidos urbanos, industriales y portuarios a estuarios y zonas costeras mediante análisis químicos y medidas de efectos biológicos (una propuesta para la Directiva Marco del Agua). Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.
- Domagalski, J.L. y Kuivila, K.M., 1993. Distribution of pesticides and organic contaminants between water and suspended sediment, San Francisco Bay, California. *Estuaries*, 16 (3A), 416-426.
- Drever, J. I., 1982. *The Geochemistry of Natural Waters*. Second Edition. Prentice Hall.
- Droppo, I.G., Stone, M., 1994. In-channel surficial fine-grained sediment laminae (Part1): physical characteristics and formation processes. *Hydrological Processes* (8), 101-111.
- Echavarrri Erasun, B., 2007. Estudio de los efectos sobre el medio litoral derivados de la implantación de saneamientos integrales en la costa cantábrica. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria.
- Eganhouse, R.P. y Sherblom, P.M., 2001. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of combined sewer overflow: Impact on Boston Harbor. *Marine Environment Research* 51, 51-74.
- Eilbeck, W.J., Mattock, G., 1987. *Chemical processes in waste water treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester.
- E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register), 2010.

- Gabaldón, C., Marzal, P., Ferrer, J., Seco, A., 1996. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Research* 30, 3050–3060.
- García Orellana, J., Cañas, L., Masqué, P., Obrador, B., Olib, C., Pretus, J., 2011. Chronological reconstruction of metal contamination in the Port of Maó (Minorca, Spain). *Marine Pollution Bulletin* 62, 1632-1640.
- Garzanti, E., Andò, S., Vezzoli, G., 2008. Settling equivalence of detrital minerals and grain-size dependence of sediment composition. *Earth and Planetary Science Letters* (273), 138–151.
- Giménez, F., Rodríguez-Guerra, J.C., Marco, C., 2007. Caracterización, diagnóstico y definición de propuestas de gestión del ecosistema marino comprendido en la zona de cabo Tiñoso (Región de Murcia). Consejería de agricultura y agua.
- Gomis, V., Boluda, N., Ruiz, F., 1997. Column displacement experiment to validate hydro-geochemical models of seawater intrusions. *J. Contam. Hydrol.* 29, 81–91.
- Gonzalez, S., Petrovic, M., Barcelo, D., 2004. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain). *Journal of Chromatography A* 1052, 111–120.
- González-Mazo, E., Quiroga, J.M., Sales, D. and Gómez-Parra, A., 1997. Levels of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) in waters and sediments of the coastal ecosystems of the Gulf of Cadiz. *Toxicological Environmental Chemistry*, 59 77–87.
- González-Mazo, E., Forja, J.M., and Gómez-Parra, A., 1998. Fate and distribution of linear alkylbenzene sulfonates in the littoral environment. *Environmental Science and Technology* 32. 1636–1641.
- Gray, J. S., Shiu-sun Wu, R. Ying Ying, O, 2002. Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. *Marine Ecology Progress series* 238, 249-279.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation — an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*. 49, 81–115.
- Horsfall, M., Spiff, A., 2002. Distribution and partitioning of trace metals in sediments of the lower reaches of the New Calabar river, Port Harcourt, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment* 78, 309-326.
- Izquierdo-Sanchis, M., 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Tesis doctoral. Universitat de València.
- ICES, 2006. Report of the Secon ICES/OSPAR Workshop on Integrated Monitoring of Contaminants and Their Effects in Coastal and Open-sea Areas. ICES Document CM 2006/ACME: 02. International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen, Denmark.

- Jorgensen, B.B., 1980. Seasonal oxygen depletion in the bottom waters of a Danish fjord and its effect to the benthic community. *Oikos*, 34: 68-76.
- Krauskopf, K.B., 1979. *Introduction to Geochemistry* (2^a ed.). Nueva York. McGraw Hill.
- Lara Martín, P.A., Gómez-Parra, A., Petrovic, M., Barceló, D., Gonzalez-Mazo E., 2005. Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz (SO de España). *Ciencias Marinas* 31(1B), 203-212.
- León, V. M., Sáez, M., González-Mazo. E. and Gómez-Parra, A., 2002. Occurrence and distribution of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids in several Iberian littoral ecosystems. *Science Total Environment*, 288. 215–226.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O., Li, Y., 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl river estuary. *Marine Pollution Bulletin* 42, 215-223.
- Lyons, B.P., Thain, J.E., Hylland, K., Davis, I., Vethaak, A.D., 2010. Using biological effects tools to define good environmental status under the marine strategy framework directive. *Marine Pollution Bulletin*. 60 (10), 1647-1651.
- Liu, Z., Lee, C., 2007. The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Marine Chemistry* 105, 240-257.
- López-Ortiz, C. M., 2017. Presencia de contaminantes orgánicos emergentes en aguas superficiales y subterráneas. Transporte en columna y procesos de eliminación mediante nanofiltración e intercambio iónico. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante
- Maldonado, C., Venkatesan, M.I., Phillips, C.R., Bayona, J.M., 2000. Distribution of Trialkylamines and Coprostanol in San Pedro Shelf Sediments Adjacent to a Sewage Outfall. *Marine Pollution Bulletin* 40 (8), 680-687.
- Marín Galvín, R., Ripollés-Pascual, F., Santateresa-Forcada, E., Lahora-Cano, A., Gonzalez-Canal, I., Mantecón-Pascual, R., Rodriguez-Amaro, R., 2009. Contaminación convencional, sustancias prioritarias y contaminantes emergentes en saneamientos públicos españoles. EMACSA.
- Marín Galvín, R., 2014. Control de calidad en las aguas residuales y regeneradas. TecnoAqua.
- Marín Galvín, R., 2016. Contaminantes emergentes y metales pesados en aguas residuales: un caso de estudio. *RETEMA Revista técnica de medio ambiente* 193.
- Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Robinson, C.D., Campillo, J.A., León, V.M., Benedicto, J., Hylland, K., 2017. Assessing environmental quality status by integrating chemical and biological effect data: The Cartagena coastal zone as a case. *Marine Environmental Research*. 124, 106-117.
- Más Hernández, J., 1995. Actividades y procesos contaminantes del medio marino en el mediterráneo occidental situación actual. Programas de control y seguimiento. La gestión de los espacios marinos en el Mediterráneo Occidental: actas de la VII Aula de Ecología. Almería. 119-148.

Medina González, R., Zietina Moguel, C., Comas Bolio, M., Pat Canul, R., 2004. Concentración de Cd, Cr, Cu y Pb en sedimentos y en tres especies de pepino de mar (clase holoturoidea) de las costas del Estado de Yucatán, México. *Ingeniería* vol. 8, núm. 2, 7-19. Universidad Autónoma de Yucatán. Mérida, México.

Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España (<https://preservicio.magrama.gob.es/es/agua/temas/saneamiento-depuracion/>).

Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, 36, 2304–2318.

Montava Marta, S., Ramos-Espla, A.A., 2015. Caracterización de los fondos blandos en la Bahía de Alicante (Mediterráneo Occidental). Universidad de Alicante.

Morillo, J., 1999. Caracterización metálica de los sedimentos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla. Tesis doctoral.

Mossa, M., 2006. Field measurements and monitoring of wastewater discharge in sea water. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 68, 509-514.

Naja, G., Volesky, B., 2006. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids Surf. A* 281, 194–201.

Nikolov, K. K., Revilla, J. A., Álvarez C., Luceño A., 1994. A Design Methodology for Combined Sewer System Elements with Overflows in Coastal Zones. *Journal of Coastal Research*, 1013.

Orozco Barrenetxea, C., Pérez-Serrano, A., González-Delgado, M^a. N., Rodríguez-Vidal, F.J., Alfayate-Blanco, J. M., 2003. Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química. Thomson.

Owens, P.N., 2008. Sediment Behaviour, Functions and Management in River Basins. Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment Management at the River Basin Scale. Elsevier, 1-29.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC (version 2) – A Computer Program for Speciation, Reaction-path, 1D-transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep., pp. 99–4259.

Pascual Barrera, A. E., 2013. Estudio numérico-experimental de la dispersión de efluentes de emisarios submarinos en la costa valenciana. Tesis Doctoral. Universitat de Catalunya.

Pérez Ruzafa, A., Marcos, C., Salas, F., Zamora, s., 1999. Contaminación marina: bases ecológicas, evaluación de impactos y medidas correctoras. Universidad de Murcia.

Petrovic, M., Rodríguez-Fernández-Alba, A., Borrell, F., Marce, R.M., González-Mazo, E. y Barceló, D. 2002. Occurrence and distribution of noionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (1), 37-46.

- Pintado Herrera, M.G., Combi, T., Corada-Fernández, C., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2017. Occurrence and spatial distribution of legacy and emerging organic pollutants in marine sediments from the Atlantic coast (Andalusia, SW Spain). *Science of the Total Environment* 605-606, 980-994.
- Preston, M.R. y Raymundo, C., 1991. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea. *Marine Pollution Bulletin* 24 (3), 138-146.
- Revilla, J.A, Koev, K. N., Roldán, A., Álvarez, C., Díaz, R., 1994. Métodos de estudio del déficit de oxígeno originado por vertidos de aguas residuales en zonas costeras. *Ingeniería del agua – vol. 1, núm. 2.* <http://hdl.handle.net/2099/4195>
- Rodríguez Mojón, M. L., 1992. La ecología en el área mediterránea. *Cuadernos de estrategia*, 47 (1697-6924), 77-100.
- Salas, J.H., (1997). Historia y aplicación de normas microbiológicas de calidad de agua en el medio marino. OPS/CEPIS/PUB/97.30
- Saliot, A., 2005. The Mediterranean Sea. *The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 5. Water Pollution. Part K.* Springer.
- Salomons, W., Brils, J., 2004. Contaminated Sediment in European River Basins. European Sediment Research Network, SedNet.
- Sánchez Ávila, J.I., 2012. Evaluación, distribución e impacto de contaminantes orgánicos prioritarios y emergentes en aguas costeras. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. <http://hdl.handle.net/2445/42840> .
- Sánchez García, L., 2007. Caracterización geoquímica de sedimentos marinos del golfo de Cádiz e implicaciones ambientales. Distribución y composición molecular de lípidos y formas refractarias de la materia orgánica. Instituto Geológico y Minero de España. Tesis doctoral.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry.* Wiley.
- SedNet, 28-30 noviembre 2002. 1^{er} Workshop “Chemical Analysis and Risk Assessment of Emerging Contaminants in Sediments and Dredged Material”. Barcelona.
- Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere* 73, 1757–1764.
- Shahidul Islam, Md. y Tanaka, M., 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin* 48, 624-649.
- Shand, C.A, Smith, S., Edwards, A.C., Fraser, A.R., 2000. Distribution of phosphorus in particulate, colloidal and molecular-sized fractions of soil solution. *Water Research*, 34 (4), 1.278–1.284.

- Thain, J.E., Vethaak, A.D., Hylland, K., 2008. Contaminants in marine ecosystems: developing an integrated indicator framework using biological-effect techniques. *ICES. Journal Marine Science*. 65 (8), 1508-1514.
- Traverso, J.M., 2014. Fuentes, distribución y reactividad de tensioactivos etoxilados en el medio marino. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- UNEP/FAO/WHO, 1996. Assessment of the state of eutrophication of the Mediterranean Sea. MAP technical series (106), UNEP, Athens.
- Usero, J., Morillo, J., El Bakouri, H., 2008. A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: Application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain's Atlantic coast. *Marine Pollution Bulletin* 56, 2027-2036.
- Usero Fernández, J.A., 2015. Estudio de la calidad ambiental de los sedimentos de la Bahías de Cádiz y Algeciras mediante un método integrado.
- Van der Oost, R., Porte-Visa, C., van der Brink, N.W., 2005. Biomarkers in environmental assessment. In: den Besten, P.J., Munawar, M. (Eds). *Ecotoxicological Testing of Marine and Freshwater Ecosystem: Emerging Techniques. Trends and Strategies*. CRC Press. Taylor and Francis Group.
- Vethaak, A. D., Hamers, T., Martínez-Gómez, C., Kamstra, J.H., de Weert, J., Leonards, P.E., 2017. Toxicity profiling of marine surface sediments: a case of study using rapid screening bioassays of exhaustive total extracts, alutriates and passive sampler extracts. *Marine Environmental Research*. 124, 81-91.
- Vethaak, A. D., Davies, I.M., Thain, J. E., Gubbins, M. J., Martínez-Gómez, C., Robinson, C. D., Moffat, C. F., Burgeot, T., Maes, T., Wosniok, W., Giltrap, M., Lang, T., Hylland, K., 2017. Integrated indicator framework and methodology for monitoring and assessment of hazardous substances and their effects in the marine environment. *Marine Environmental Research* (214), 11-20.
- Von Sperling, M., 2007. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. IWA Publishing.
- Wang, X.C., Lee, C., 1995. Decomposition of aliphatic amines and amino acids in anoxic salt marsh sediment. *Geochemistry Cosmochemistry. Acta* 59, 1787-1797.
- WWDR, 2017. *Agua Residual. El recurso desaprovechado. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos*. UNESCO.
- Yoshida, S., 2016. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate). *Science* 351 (6278), 1196-1199.
- Zhang, Y., Banks, C., 2006. A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Sphagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*. 40, 788-798.