UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
DE MINAS Y ENERGÍA**

**ESTADO GEOQUÍMICO Y AMBIENTAL DE LA
LAGUNA DE EL HITO (CUENCA)**

TESIS DOCTORAL

**YOLANDA SÁNCHEZ-PALENCIA GONZÁLEZ
INGENIERA DE MINAS**

2016

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA GEOLÓGICA Y MINERA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y
ENERGÍA**

**ESTADO GEOQUÍMICO Y AMBIENTAL DE LA LAGUNA DE EL HITO
(CUENCA)**

YOLANDA SÁNCHEZ-PALENCIA GONZÁLEZ

INGENIERA DE MINAS

DIRECTORES:

JOSÉ EUGENIO ORTIZ MENÉNDEZ (DOCTOR INGENIERO DE MINAS)

TRINIDAD DE TORRES PÉREZHIDALGO (DOCTOR INGENIERO DE MINAS)

2016

A mis abuelos

El Tribunal nombrado por el Magnífico y Excelentísimo Sr. Rector de la Universidad
Politécnica de Madrid, el día de de

Presidente D.

Vocal D.

Vocal D.

Vocal D.

Secretario D.

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis Doctoral el día de
de de

en

Calificación:

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mis directores Trinidad de Torres y José Eugenio Ortiz por su esfuerzo y dedicación sin los cuales esta T.D. no habría podido llevarse a cabo. Por la confianza que pusieron en mí desde el principio, por haberme enseñado todo lo que sé, por su paciencia, por los buenos momentos y por los más duros de trabajo en los que siempre me han mostrado su apoyo.

A la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) por su financiación en el proyecto “Estado geoquímico y evolución ambiental de la laguna de El Hito como nivel de referencia ambiental del entorno del ATC” (P00790002145). Especialmente a Julio Astudillo, Silvia Rueda e Ignacio Cienfuegos.

A mi familia, por TODO, su apoyo, cariño, cuidados, paciencia y comprensión en mis ausencias, vacaciones y fines de semana con el ordenador, y sobre todo por el ejemplo de trabajo y constancia que nos han transmitido. Muy especialmente a mis abuelos, a los que les dedico esta T.D por el amor tan grande e incondicional, por su dedicación a los demás y especialmente a sus nietos y por el ejemplo de fuerza, alegría y trabajo incluso cuando no podían.

A Elena y familia por su apoyo, ánimo y cuidados especialmente en los momentos más duros.

A Juan Llamas por su ayuda y orientación a pesar de sus muchas ocupaciones y por su participación como tribunal de la prelectura.

A María Jesús García y Laureano Canoira por su orientación y recomendaciones como tribunal de la prelectura que sin duda han contribuido a la mejora de esta T.D.

A Luis Iglesias y Agustín García Berrocal por sus buenas gestiones administrativas y por toda la información y ayuda que me han brindado durante los muchos trámites y las dudas.

A Emilio García por su ayuda y tiempo en la realización de análisis en el laboratorio y en las tareas de campo.

A Jesús Reyes y al Instituto Geológico y Minero de España por los análisis de TOC realizados en sus laboratorios.

A María Lliso, Isabel Arribas y Felicidad López por su apoyo y ánimos y al resto de compañeros: Lorena, Juan, Gustavo, Cristina, Manuel y Natalia.

A Rosana, Susana, Eva, Sara, Cristina, Marta, Noemí, Estela, Mariaje, Guillermo, Paula, Pablo, Alberto, Pili, Sara, Esther, Laura, Rubén, Bea, Víctor, Amanda, Ángela, Pepelu, Manu, Miguel, Lucía, Mamen, Merce, Ángeles, Carlos, Pablo, Aída, Rosana, Macarena y todos los amigos del C.S.A., Félix y los amigos de R.F, Carmina y familia, Reme, Yolanda, Carmen y el resto del coro, gracias por los momentos que hemos pasado juntos pero sobre todo por estar ahí.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	5
1. INTRODUCCIÓN	9
2. OBJETIVOS	17
3. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA	19
3.1. MARCO GEOGRÁFICO	19
3.1.1. CLIMA	20
3.1.2. FLORA Y FAUNA	24
3.2. GEOLOGÍA	26
3.2.1. GEOMORFOLOGÍA	34
3.2.2. LA SEDIMENTACIÓN ACTUAL	37
3.2.3. CRONOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS LACUSTRES	42
3.2.4. ESPESOR DEL RELLENO RECIENTE	44
4. METODOLOGÍA	47
4.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO DE AGUAS, SEDIMENTOS Y PLANTAS	47
4.1.1. MUESTRAS DE AGUAS	47
4.1.2. MUESTRAS DE SEDIMENTOS	50
4.1.3. MATERIALES DEL NEÓGENO	53
4.1.4. MUESTRAS DE ASFALTO	54
4.1.5. SONDEO DE EL HITO	54
4.1.6. MUESTRAS DE PLANTAS ACTUALES	56
4.2. EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS	

ORGÁNICOS EN AGUAS	57
4.2.1. PAHs	57
4.2.2. OCPs	62
4.2.3. BIOMARCADORES	67
4.3. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC) EN EL SEDIMENTO	69
4.4. EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL SEDIMENTO	71
4.4.1. PAHS	71
4.4.2. OCPs	77
4.4.3. BIOMARCADORES	82
5. TOC	85
5.1. RESULTADOS	85
5.1.1. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	85
5.1.2. SUELOS DE LA CUENCA	86
6. PAHs	89
6.1. RESULTADOS	90
6.1.1. AGUA	90
6.1.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	98
6.1.3. SUELOS DE LA CUENCA	108
6.1.4. AGLOMERADO ASFÁLTICO	115
6.2. DISCUSIÓN	118
6.2.1. AGUA	119
6.2.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	124
6.2.3. SUELOS DE LA CUENCA	133

7. OCPs	141
7.1. RESULTADOS	143
7.1.1. AGUA	143
7.1.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	156
7.1.3. SUELOS DE LA CUENCA	167
7.2. DISCUSIÓN	174
7.2.1. AGUA	174
7.2.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	180
7.2.3. SUELOS DE LA CUENCA	192
7.2.4. ORIGEN ATMOSFÉRICO	202
7.2.5. INFLUENCIA DE OCPs EN AVES	204
8. BIOMARCADORES	211
8.1. RESULTADOS	221
8.1.1. AGUA	221
8.1.2. PLANTAS	229
8.1.3. MATERIALES DEL ÁREA FUENTE (MIOCENO)	235
8.1.4. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	240
8.1.5. SUELOS DE LA CUENCA	266
8.2. DISCUSIÓN	277
8.2.1. AGUA	277
8.2.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA	277
8.2.3. SUELOS DE LA CUENCA	283
9. LOS BIOMARCADORES EN EL REGISTRO DE LA LAGUNA	287
10. CONCLUSIONES	297
REFERENCIAS	301

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Situación regional de la Laguna de El Hito (LH) el Almacén Temporal Centralizado (ATC), anticlinal de Záncara (AZ) y prolongación sur del anticlinal de Carrascosa del Campo (AC). También aparecen las localidades con derechos sobre la laguna: El Hito y Montalbo.	11
Figura 3.1. Localización geográfica y vista aérea de la Laguna de El Hito.	19
Figura 3.2. Vista de la laguna en época de paso de flamencos que se observan al fondo.	20
Figura 3.3. La Laguna de El Hito en la época húmeda.	22
Figura 3.4. La Laguna de El Hito durante el estiaje: capa de sales.	22
Figura 3.5. La Laguna de El Hito durante el estiaje: huellas circulares (phodychnia) ligadas a la alimentación de los flamencos. También se ven huellas de marcha.	23
Figura 3.6. Estructuras tipo “popcorn” ligadas al hinchamiento de arcillas y a emisión de gases por la putrefacción de la materia orgánica.	23
Figura 3.7. Ejemplos de la vegetación de la Laguna de El Hito. A- Macrofitas flotantes (<i>Ranunculus aquatilis</i>) y emergentes. B- Algas de género <i>Chara</i>. C- Tapiz algal. D- Costra salina y plantas terrestres. E- Costra salina y ejemplares de <i>Salicornia ramossissima</i>. F- Huella de alimentación de flamencos y algas del género <i>Chara</i>.	25
Figura 3.8. Catena tipo de la Laguna de El Hito (tomado de PLAN DE GESTIÓN de la Laguna de El Hito, Natura 2000).	26
Figura 3.9. Imagen general de la zona de la laguna de El Hito donde se aprecia que queda cobijada entre el anticlinal de Zafra de Záncara al E y el de Saelices al O.	28
Figura 3.10. Mapa geológico del entorno de la Laguna de El Hito (Hernáiz y Cabra, 1992; Díaz y Lendínez, 1992).	29
Figura 3.11. Columna estratigráfica del Neógeno de Montalbo. 1 y 2 Primer Ciclo Neógeno, 3 Segundo Ciclo Neógeno, 4 Unidad del Páramo.	30
Figura 3.12. Imagen de la Laguna de El Hito con el escarpe de Montalbo al Norte y los niveles paleógenos al oeste.	32
Figura 3.13. Situación estructural de la Laguna de El Hito basada en el Mapa de Isobatas de la Fm. Arenas de Utrillas (AMOSPAIN).	33
Figura 3.14. Ejemplo de karstificación intraneógena cerca de El Hito (Villares del Saz).	33

Figura 3.15. Niveles de terrazas lacustres de El Hito donde aparecen marcados algunos de los sondeos. El nivel más alto está representado en color azul marino (+ 23-20 m), al que siguen el rosa (+ 12-10 m), azul claro (+ 8-6 m), rojo (+ 6-2 m), verde (+ 2-1 m) y amarillo (+ 1-0 m).	34
Figura 3.16. Perfil morfológico de El Hito con superficies antiguas y sondeos realizados (Torres et al., 2015).	35
Figura 3.17. Resultados de análisis por DRX de muestras actuales de la costra salina de la laguna Gy (yeso) 24%; Star (Starkeyita) 76%. Muestra analizada por el CIEMAT (Torres et al., 2015).	38
Figura 3.18. Mapa de fotofacies de la laguna de El Hito. 1.-Llanura salina sin vegetación; 2-Dolina; 3.- Zona con poca densidad de vegetación de plantas halófilas; 4.- Zona vegetada con gramíneas; 5.-Zona vegetada destinada a pasto (hace décadas); 6.- área exterior (Torres et al., 2015).	39
Figura 3.19. Algunas fotografías a la lupa de muestras de los depósitos actuales de la Laguna de El Hito una vez que se han eliminado las partículas inferiores a 62 µm. A- Lentículas de yeso y fitoclastos. B- Lentículas de yeso y valva de ostrácodo. C- Lentículas de yeso y semilla. Lentículas de yeso y oogonios de Chara sin la cubierta calcárea. D- Lentículas de yeso y huevos de algún vertebrado acuático. E- Oogonio de Chara y lentículas de yeso. F- Lentículas de yeso, fitoclastos y posible puesta de batracio.	41
Figura 3.20. Datos de resistividad aparente obtenidos en el SEV N-S.	44
Figura 3.21. SEV en dirección E-O. Datos de campo e interpretación. El tramo poco resistivo superior corresponde al relleno de la laguna 1 m de potencia.	45
Figura 4.1. Labores de recogida de muestras en los perfiles de la laguna con el empleo de un GPS Topcon GR-3.	49
Figura 4.2. Vista aérea de la laguna con la situación de los perfiles y piezómetros. Los puntos amarillos representan las muestras recogidas en los perfiles, los puntos rojos las de los piezómetros y las flechas indican las direcciones de los recorridos de muestreo.	49
Figura 4.3. Perfiles y muestras tomadas en la laguna en período de sequía.	51
Figura 4.4. Muestreando el suelo cerca de la laguna con cuchara helicoidal.	52
Figura 4.5. Malla de 1x1 km desmuestres de la cuenca+laguna.	53
Figura 4.6. Labores de perforación para la extracción de un testigo.	55
Figura 4.7. Detalle del testigo de sondeo perforado en la Laguna de El Hito.	55
Figura 4.8. Muestras del testigo.	56

Figura 4.9. Muestras del testigo clasificadas y pesadas para extracción.	56
Figura 4.10. Detalle del “Turbo Vap II” del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular empleado para la concentración de muestras mediante nitrógeno.	59
Figura 4.11. Cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC).	60
Figura 4.12. Equipo de extracción de compuestos orgánicos en aguas (SPE-200) de Dionex del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.	63
Figura 4.13. Detalle del cromatógrafo de gases (Agilent-7890) GC-MS con con detector selectivo de masas (Agilent-5975a) e inyector PTV del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.	65
Fig. 4.14. Detalle de los crisoles, patrones de calibración y contenedores de Fe y W.	70
Figura 4.15. Analizador de carbono orgánico total (ELTRA CS-800).	71
Figura 4.16. Extractor de muestras sólidas (ASE 200).	73
Figura 4.17. Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 con detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5973 del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.	84
Figura 5.1. Mapa de distribución de los valores del TOC en los sedimentos de la laguna.	86
Figura 5.2. Mapa de distribución de los valores del TOC en los suelos de la cuenca.	87
Figura 6.1. Cromatograma de HPLC de una muestra de control de PAHs en aguas.	91
Figura 6.2. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en el agua.	95
Figura 6.3. Cromatograma de PAHs en sedimentos con una concentración de 2 µg/ml.	99
Figura 6.4. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en el sedimento de la laguna.	100
Figura 6.5. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de dos anillos en el sedimento de la laguna.	102
Figura 6.6. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de tres anillos en el sedimento de la laguna.	103

Figura 6.7. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cuatro anillos en el sedimento de la laguna.	104
Figura 6.8. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cinco y seis anillos en el sedimento de la laguna.	105
Figura 6.9. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en los suelos de la cuenca.	109
Figura 6.10. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de dos anillos en los suelos de la cuenca.	111
Figura 6.11. Mapa de distribución de la concentración PAHs de tres anillos en los suelos de la cuenca.	112
Figura 6.12. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cuatro anillos en los suelos de la cuenca.	113
Figura 6.13. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de 5 y 6 anillos en los suelos de la cuenca.	115
Figura 6.14. Cromatogramas de las muestras de asfalto de las carreteras CU-V-3131 (izquierda) y CM-3120 (derecha).	117
Figura 6.15. Mapa de distribución del índice ant/(ant+fen) en el sedimento de la laguna.	130
Figura 6.16. Mapa de distribución del índice flu/(flu+pir) en el sedimento de la laguna.	131
Figura 6.17. Mapa de distribución del índice benz[a]ant/(benz[a]ant+cris) en el sedimento de la laguna.	131
Figura 6.18. Mapa de distribución del índice %naftaleno en el sedimento de la laguna.	132
Figura 6.19. Mapa de distribución del índice ant/(ant+fen) en los suelos de la cuenca.	135
Figura 6.20. Mapa de distribución del índice flu/(flu+pir) en los suelos de la cuenca.	136
Figura 6.21. Mapa de distribución del índice benz[a]ant/(benz[a]ant+cris) en los suelos de la cuenca.	137
Figura 6.22. Mapa de distribución del naftaleno (%) en suelos de la cuenca.	138
Figura 6.23. Mapa de la Cuenca de El Hito con la localización de los posibles focos de contaminación. La línea azul define la cuenca hidrográfica.	139

Figura 7.1. Mapa de distribución de la concentración de aldrín en agua.	148
Figura 7.2. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro en agua.	149
Figura 7.3. Mapa de distribución de la concentración de dieldrín en agua.	150
Figura 7.4. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro epóxido A en agua.	151
Figura 7.5. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro epóxido B en agua.	152
Figura 7.6. Cromatograma de pesticidas organoclorados GC-MS con concentración de 0.5 µg/ml. a: Tetracloro-m-xileno (P.S.), b: α-HCH, c: Hexaclorobenceno, d: β-HCH, e: Pentanitrobenceno (P.I.), f: γ-HCH, g: δ-HCH, h: Heptacloro, i: Aldrín, j: Heptacloro epoxido-B, k: γ-Clordano, l: α-Clordano, m: Endosulfán I, n: 4,4'-DDE (1,1'-(dicloroetilenolindano)bis[4-cloro-benceno]), o: Dieldrin, p: Endrin, q: Endosulfan II, r: 4,4'-DDD (Diclorodifenildicloroetano), s: Endrin aldehído, t: 4,4'-DDT (Diclorodifeniltricloroetano), u: Endosulfán sulfato, v: Endrin cetona, w: Metoxicloro, y: Decaclorobifenil (P.S.).	157
Figura 7.7. Mapa de distribución de la concentración total de OCPs en el sedimento de la laguna.	158
Figura 7.8. Mapa de distribución de la concentración total de HCHs en el sedimento de la laguna.	161
Figura 7.9. Mapa de distribución de la concentración total de DDTs en el sedimento de la laguna.	162
Figura 7.10. Mapa de distribución de la concentración total de ciclodienos en el sedimento de la laguna.	164
Figura 7.11. Mapa de distribución de la concentración total de OCPs en los suelos de la cuenca.	168
Figura 7.12. Mapa de distribución de la concentración total de HCHs en los suelos de la cuenca.	170
Figura 7.13. Mapa de distribución de la concentración total de DDTs en los suelos de la cuenca.	172
Figura 7.14. Mapa de distribución de la concentración total de ciclodienos en los suelos de la cuenca.	173
Figura 7.15. Mapa de distribución de la concentración de aldrín en el sedimento de la laguna.	176
Figura 7.16. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro en el sedimento de la laguna.	177

Figura 7.17. Mapa de distribución de la escala de degradación en el sedimento de la laguna.	184
Figura 7.18. Mapa de distribución del índice $(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/\Sigma(p,p'-DDTs)$ en el sedimento de la laguna.	186
Figura 7.19. Mapa de distribución del índice $o,p'-/p,p'-DDT$ en el sedimento de la laguna.	187
Figura 7.20. Mapa de distribución del índice γ/α-clordano en el sedimento de la laguna.	189
Figura 7.21. Mapa de distribución del índice α/β-endosulfán en el sedimento de la laguna.	190
Figura 7.22. Mapa de distribución de la degradación de HCHs en los suelos de la cuenca.	195
Figura 7.23. Mapa de distribución de la concentración de α-HCH en los suelos de la cuenca.	196
Figura 7.24. Mapa de distribución de la concentración de HCB en los suelos de la cuenca.	197
Figura 7.25. Mapa de distribución del índice $(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/\Sigma(p,p'-DDTs)$ en los suelos de la cuenca.	198
Figura 7.26. Mapa de distribución del índice $o,p'-/p,p'-DDT$ en los suelos de la cuenca.	199
Figura 7.27. Mapa de distribución del índice γ/α-clordano en los suelos de la cuenca.	201
Figura 8.1. Cromatogramas típicos de n-alcanos en muestras de aguas de la laguna. A) alcano predominante C_{26}; B) alcano predominante C_{27}; C) alcano predominante C_{28}; D) alcano predominante C_{29}.	223
Figura 8.2. Mapa de distribución del índice ACL en agua.	224
Figura 8.3. Mapa de distribución del índice CPI en agua.	225
Figura 8.4. Mapa de distribución del índice Paq en agua.	226
Figura 8.5. Cromatogramas de n-alcanos en muestras de aguas de los piezómetros y el pozo de Montalbo. A) alcano predominante C_{28}; B) alcano predominante C_{25}; C) alcano predominante C_{28}; D) alcano predominante C_{27}.	227
Figura 8.6. Vista de algas en la época húmeda de la laguna.	229
Figura 8.7. Cromatograma de muestras de plantas de la Laguna de El Hito y su entorno. A) alga; B) junco; C) gramínea; D) trigo.	230

Figura 8.8. Cromatograma de una muestra de algas de la Laguna de El Hito.	234
Figura 8.9. Cromatogramas de alcanos extraídos en yesos de Montalbo (Primer Ciclo Neógeno).	236
Figura 8.10. Cromatogramas de ácidos n-alcanoicos en yesos del Primer Ciclo Neógeno.	238
Figura 8.11. Cromatogramas representativos de n-alcanos en muestras de sedimentos de la laguna. A) alcano predominante C₂₁; B) alcano predominante C₂₅; C) alcano predominante C₂₉ ; D) alcano predominante C₃₁.	241
Figura 8.12. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil 0.	243
Figura 8.13. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil I.	245
Figura 8.14. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil II de la laguna.	247
Figura 8.15. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil III.	249
Figura 8.16. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil IV.	251
Figura 8.17. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil V.	253
Figura 8.18. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil VI.	255
Figura 8.19. Distribución de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil VII.	257
Figura 8.20. Mapa de distribución de la concentración total de alcanos en el sedimento de la laguna.	258
Figura 8.21. Mapa de distribución del índice ACL en el sedimento de la laguna.	260
Figura 8.22. Mapa de distribución del índice CPI en el sedimento de la laguna.	261
Figura 8.23. Mapa de distribución del índice TAR_{Hc} en el sedimento de la laguna.	262
Figura 8.24. Mapa de distribución del índice Paq en el sedimento de la laguna.	263
Figura 8.25. Cromatograma típico de ácidos n-alcanoicos de una muestra de sedimento representativo de la laguna.	264

Figura 8.26. Mapa de distribución de valores de la concentración de ácidos alcanoicos en el sedimento de la laguna.	265
Figura 8.27. Mapa de distribución del índice TAR_{FA} en la laguna.	266
Figura 8.28 Cromatogramas representativos de n-alcanos en muestras de suelos de la cuenca. A-alcano predominante C_{19}; B-alcano predominante C_{21}; C-alcano predominante C_{29}; D-alcano predominante C_{31}.	268
Figura 8.29. Mapa de distribución de la concentración total de alcanos en los suelos de la cuenca.	269
Figura 8.30. Mapa de distribución del índice ACL en los suelos de la cuenca.	270
Figura 8.31. Mapa de distribución del índice CPI en los suelos de la cuenca.	271
Figura 8.32. Mapa de distribución del índice TAR_{HC} en los suelos de la cuenca.	272
Figura 8.33. Mapa de distribución del índice Paq en los suelos de la cuenca.	273
Figura 8.34. Cromatograma tipo de ácidos n-alcanoicos de la muestra HI-4 de la cuenca.	274
Figura 8.35. Mapa de distribución de la suma de ácidos n-alcanoicos en los suelos de la cuenca.	275
Figura 8.36. Mapa de distribución del índice TAR_{FA} en los suelos de la cuenca.	276
Figura 9.1. Estratigrafía de los 120 cm superiores del registro de la laguna junto con la variación de los diferentes índices de alcanos y ácidos alcanoicos y las cinco fases identificadas.	288
Figura 9.2. Cromatogramas típicos de n-alcanos en muestras del registro de la Laguna de El Hito. A) alcano predominante C_{21}; B) alcano predominante C_{23}; C) alcano predominante C_{25}; D) alcano predominante C_{27}.	290
Figura 9.3. Cromatogramas representativos de ácidos n-alcanoicos en muestras del registro de la laguna. A) ácido predominante C_{12}; B) ácido predominante C_{16}; C) ácido predominante C_{18}.	295

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Relación de muestras del Neógeno analizadas.	54
Tabla 4.2. Gradiente de disolventes empleado en el análisis de PAHs en HPLC.	61
Tabla 4.3. Frecuencias de excitación y emisión para el análisis de PAHs en HPLC.	61
Tabla 4.4. Iones específicos seleccionados en el barrido del análisis de pesticidas en GC-MS.	66
Tabla 4.5. Iones específicos seleccionados en el barrido del análisis de PAHs en GC-MS.	75
Tabla 4.6. Iones primarios y secundarios específicos de cada pesticida.	80
Tabla 6.1. Concentración de PAHs en las muestras del perfil I.	91
Tabla 6.2. Concentración de PAHs en las muestras del perfil II.	92
Tabla 6.3. Concentración de PAHs en las muestras del perfil III.	93
Tabla 6.4. Concentración de PAHs en las muestras del perfil IV.	93
Tabla 6.5. Concentración de PAHs en las muestras del perfil V.	94
Tabla 6.6. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en aguas para la salud humana establecidos en R.D. 1744/2003.	95
Tabla 6.7. Concentración de PAHs de los piezómetros sur-oeste y sur-este.	96
Tabla 6.8. Concentración de PAHs de los piezómetros oriental y norte.	97
Tabla 6.9. Concentración de PAHs del pozo de Montalbo.	98
Tabla 6.10. Concentración media de los PAHs en el sedimento de la Laguna de El Hito y porcentaje respecto al total y en cada grupo.	101
Tabla 6.11. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en sedimentos para la salud humana establecidos en el R.D. 09/2005.	107
Tabla 6.12. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en sedimentos para los ecosistemas establecidos en el R.D. 09/2005.	108
Tabla 6.13. Concentración media de los PAHs presentes en los suelos de la cuenca y porcentaje respecto al total y en cada grupo.	110

Tabla 6.14. Concentraciones de PAHs en el aglomerado asfáltico de las carreteras CU-V-3131 y CM-3120.	116
Tabla 6.15. Comparación de la concentración de los piezómetros sur-oeste, sur-este y la muestra I-4 de la laguna.	122
Tabla 6.16. Comparación de la concentración del piezómetro oriental con las muestras V-7 y IV-1 de la laguna.	123
Tabla 6.17. Comparación del piezómetro norte con la muestra I-10 de la laguna.	124
Tabla 6.18. Matriz de correlación entre TOC y la concentración de PAHs de 2, 3, 4, y 5-6 anillos.	125
Tabla 6.19. Matriz de correlación entre TOC y la concentración de PAHs de 2, 3, 4, y 5-6 anillos.	134
Tabla 7.1. Niveles Genéricos de Referencia para la salud humana de los pesticidas en aguas establecidos en el R.D. 1744/2003.	143
Tabla 7.2. Concentración de OCPs en las muestras del perfil I.	144
Tabla 7.3. Concentración de PAHs en las muestras del perfil II.	145
Tabla 7.4. Concentración de PAHs en las muestras del perfil III.	145
Tabla 7.5. Concentración de PAHs en las muestras del perfil IV.	146
Tabla 7.6. Concentración de PAHs en las muestras del perfil V.	146
Tabla 7.7. Concentración de OCPs de los piezómetros sur-oeste y sur-este.	153
Tabla 7.8. Concentración de OCPs de los piezómetros oriental y norte.	154
Tabla 7.9. Concentraciones de PAHs del pozo de Montalbo.	155
Tabla 7.10. Concentración media de los OCPs en el sedimento de la laguna de El Hito y porcentaje respecto al total y en cada grupo.	160
Tabla 7.11. Niveles Genéricos de Referencia de los OCPs en sedimentos para la salud humana establecidos en el R.D. 09/2005.	165
Tabla 7.12. Niveles Genéricos de Referencia de los OCPs en sedimentos para los ecosistemas establecidos en el R.D. 09/2005.	166
Tabla 7.13. Concentración media de cada OCP en los suelos de la cuenca de El Hito y su porcentaje respecto al total y en cada grupo.	169
Tabla 7.14. Porcentajes de representación y concentraciones medias	175

de los OCPs en el agua de la laguna.

Tabla 7.15. Comparación de los OCPs en los piezómetros sur-oeste, sur-este y la muestra I-4 de la laguna. 178

Tabla 7.16. Comparación de los OCPs del piezómetro oriental con las muestras IV-1 y V-7 de la laguna. 178

Tabla 7.17. Comparación de los OCPs del piezómetro norte con la muestra I-10 de la laguna. 179

Tabla 7.18. Matriz de correlación de TOC y grupos de pesticidas: HCHs, DDTs y ciclodienos. 180

Tabla 7.19. Matriz de correlación de TOC y grupos de pesticidas: HCHs, DDTs y ciclodienos. 193

Tabla 8.1. Valores de los índices ACL, CPI y Paq de muestras de los piezómetros S-O y S-E y pozo de Montalbo. 228

Tabla 8.2. Concentración de alcanos, y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} de muestras de algas de El Hito, la cadena predominante se señala en negrita. 231

Tabla 8.3. Concentración de alcanos y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} en muestras de plantas de El Hito. Los homólogos predominantes se señalan en negrita. 233

Tabla 8.4 Cadena predominante de ácidos n-alcanoicos en plantas actuales de la Laguna de El Hito y alrededores. 234

Tabla 8.5. Concentraciones de alcanos y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} de las muestras de yesos de Montalbo (1^{er} Ciclo Neógeno). Se señala en negrita el alcano predominante. 237

Tabla 8.6. Concentración de ácidos alcanoicos y valor del índice TAR_{FA} de las muestras de yesos de Montalbo (1^{er} Ciclo Neógeno). Se señala en negrita el ácido alcanoico predominante. 239

Tabla 8.7. Matriz de correlación de TOC, concentraciones de alcanos y de ácidos alcanoicos. 280

Tabla 8.8. Matriz de correlación de los índices ACL, CPI, Paq, TAR_{HC} y TAR_{FA} en el sedimento de la laguna. 282

Tabla 8.9. Matriz de correlación de TOC, concentración de alcanos y de ácidos alcanoicos en la cuenca. 283

Tabla 8.10. Matriz de correlación de los índices ACL, CPI, Paq, TAR_{HC} y TAR_{FA} en los suelos de la cuenca. 283

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral recoge los resultados de la determinación y evaluación del estado ambiental de la Laguna de El Hito y su cuenca de recepción hidrológica. Para ello, tras una intensa campaña de toma de muestras de aguas, sedimentos y suelos se ha determinado la abundancia y distribución de compuestos orgánicos en los mismos.

Los resultados obtenidos sirven para el establecimiento del fondo geoquímico orgánico previo a la construcción y puesta en servicio del Almacén Temporal Centralizado (ATC) de la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA). La Laguna de El Hito está protegida por diversas directivas tanto europeas, nacionales y autonómicas y, a pesar de albergar numerosas especies de flora y fauna, ha sufrido una antropización intensa ligada a las actividades agropecuarias y también a su cercanía a núcleos poblacionales (El Hito y Montalbo) y vías de comunicación.

Para la realización de este estudio, se han recogido y analizado muestras de agua de la propia laguna y de los piezómetros situados en su perímetro (27 muestras). Durante el período de desecación de la laguna se recogieron 77 muestras de sedimento; en la cuenca de recepción se recogieron 50 muestras.

Esta tesis se ha enfocado primordialmente en la determinación y cuantificación de los contaminantes orgánicos que más frecuentemente aparecen en el medio físico: hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y pesticidas organoclorados (OCPs). Además, con el fin de la caracterización

medioambiental de la laguna, se han determinado los biomarcadores (alcanos y ácidos alcanoicos) que permiten delinear su estado biológico natural.

Se han identificado 18 hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) de 2 a 6 anillos bencénicos y, a partir del cálculo de índices se ha determinado su origen que ha resultado ser mixto: antropogénico y petrogénico aunque predomina el primero. Sus contenidos no son especialmente notables en ninguno de los tres sistemas estudiados: agua, sedimentos y suelos ya que, de hecho, no se superan en ningún caso los Niveles Genéricos de Referencia (NGRs) para la salud humana y los ecosistemas de los R.D. 1744/2003 para aguas potables y R.D.09/2005 para sedimentos.

Se han determinado y cuantificado 24 OCPs cuyas concentraciones, en algunos casos, superan los NGRs para la salud humana y los ecosistemas del R.D. 09/2005 para sedimentos y suelos y también para aguas según el R.D. 1744/2003. Gracias al empleo de índices geoquímicos se pudo determinar tanto su origen como su estado de degradación que indican aplicaciones históricas con alguna influencia más reciente.

Para determinar el estado "natural" de la laguna se analizaron los biomarcadores presentes en agua y sedimentos provenientes del bioma actual (*n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos) y, mediante el empleo de diferentes índices: ACL (longitud media de cadenas), CPI (índice de preferencia de carbonos), Paq (índice de preferencia de acuáticas), TAR_{HC} (relación plantas terrestres-acuáticas) y TAR_{FA} (relación de plantas terrestres/algas) se pudo determinar su procedencia: aporte mayoritario de vegetación terrestre (herbáceas) y

macrofitas acuáticas (principalmente en la parte central de la laguna) lo que está en consonancia con el carácter efímero (estacional) de la laguna.

En los suelos, poco desarrollados, de la cuenca de recepción el aporte principal de materia orgánica procede de los cultivos y de la vegetación espontánea actual. También se ha podido definir el aporte de biomarcadores "antiguos" procedentes de los materiales del Terciario que constituyen el área fuente.

Los resultados analíticos obtenidos, fueron tratados mediante métodos estadísticos avanzados y su distribución (valores e índices) queda reflejada en gran número de mapas.

Dado que se determinó la huella geoquímica actual de los sedimentos de la laguna, se pensó que podría resultar interesante conocer su evolución a lo largo del tiempo. Para ello se perforó un sondeo manual de 120 cm de profundidad en el área central de la laguna, que cubre aproximadamente los últimos 1200 años, y que fue desmuestreado con alta resolución. Los resultados permiten identificar cinco episodios climáticos históricos, dos de ellos reflejando mayor pluviosidad (ca. 1300-1500 DC y 1650-1750 DC) y tres que reflejan sequías más prolongadas (800-1300 DC, 1500-1650 DC y 1750-2015 DC).

ABSTRACT

This Ph.D. Thesis deals with the determination and evaluation of the environmental conditions of Lake El Hito and its hydrological catchment. For this purpose, a large sampling campaign to recover water, sediment and soil samples was performed to determine the concentration and distribution of organic compounds.

These results allow the establishment of the organic geochemical baseline, before the construction of the High-Level Radioactive Waste Management Disposal of the Radioactive Waste Management Company of Spain (ENRESA). Lake El Hito is protected by some european, national and autonomic legislations. However, in spite of containing numerous faunal and plant species this area suffered intense anthropic influence linked to agriculture, and the presence of villages (El Hito and Montalbo), and roads and motorways.

For this study, diverse water samples from the lake and piezometers in the area were picked (27 samples). During the dry season, 77 samples of sediment were picked; in the catchment 50 samples were recovered.

This Thesis has focused on the determination and quantification of the most common organic pollutants in the environment: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochloride pesticides (OCPs). In order to characterise the environmental conditions of the Lake, biomarkers (alkanes and alkanoic acids) were also identified.

A total of 18 PAHs were identified, with 2 to 6 benzenic rings and, with the aid of some indexes, their origin was interpreted: anthropic and petrogenic, being predominant the first one. Their concentrations are low in all cases: water, sediments and soils. In fact, they were lower than the soil screening levels (SSL) for human health and ecosystems of the Spanish legislation (R.D. 1744/2003 for water, and R.D.09/2005 for sediments).

A total of 24 OCPs were identified and quantified. In some cases OCPs are higher than the SSLs for human health and ecosystems of the Spanish legislation (R.D. 1744/2003 for water, and R.D.09/2005 for sediments). Based on some OCP indexes, it was possible to identify their origin and degradation, indicating that they were historically used, remaining in the sediments, but with some recent application.

In order to determine the “natural” conditions of the Lake, biomarkers from waters, sediments and soils were also identified, becoming mainly from the present biome, but also originally present in Miocene sediments (alkanes and alkanolic acids). Using some indexes ACL (average chain length), CPI (carbon preference index), Paq (aquatic proxy), TAR_{HC} (terrigenous vs. aquatic ratio-alkanes) and TAR_{FA} (terrigenous vs. aquatic ratio-fatty acids) it was possible to interpret their origin: major input of terrestrial plants (grasses) and aquatic macrophytes (mainly in the central part of the lake), which is in accordance with the ephemeral characteristics of El Hito Lake.

In soils from the catchment, the main biomarker input comes from agriculture and natural vegetation. It could also be possible to identify the presence of “ancient” biomarkers from Cenozoic materials.

The analytical results were treated using advanced statistical methods and the distribution of the diverse values (concentration and indexes) is shown in several maps.

The palaeoenvironmental condition of the last ca. 1200 years was also interpreted from the biomarker content along a 120 cm core drilled in the central part of the lake, which was sampled at high resolution. Results allow the identification of five environmental periods, two of them reflecting higher rainfall (ca. 1300-1500 AC y 1650-1750 AC), and the other three, with drier conditions during longer intervals (800-1300 AC, 1500-1650 AC y 1750-2015 AC).

1. INTRODUCCIÓN

La Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA) ha iniciado el desarrollo del Almacén Temporal Centralizado (ATC) en la vecina localidad de Villar de Cañas (Cuenca), lo que hace aconsejable estudiar el entorno del mismo, en especial siguiendo las vigentes normativas medioambientales.

En las proximidades de esta localidad se encuentra la laguna de El Hito (a unos 10 km al Oeste; Fig.1.1) que supone una zona adecuada para conocer su estado natural previo a la construcción del almacén de residuos radiactivos, y controlar su estabilidad desde el punto de vista ambiental.

Es un humedal de carácter endorreico, salino y estacional, que acumula agua en función de las precipitaciones, con ciclos de encharcamiento-dsecación normalmente anuales. Se caracteriza por su gran extensión, poca profundidad, por la cobertura de macrofitas acuáticas sumergidas y por pastizales que se encharcan en función de los niveles de agua. Tiene una cuenca de recepción de 48 km² y constituye un registro de los procesos de alteración ambiental que tuvieron lugar en el pasado reciente, y los que podrían producirse en un futuro inmediato sin relación alguna con el ATC, aunque su vecindad geográfica resulta obvia.

La Laguna de El Hito actúa como receptor y concentrador de contaminantes hidro y aerotransportados. Los contaminantes hidrotransportados procederían de los núcleos que están en su cuenca de recepción (Montalbo y El Hito), vías de acceso, vertederos, de alguna explotación agropecuaria de la misma zona y del resultado del empleo de pesticidas y abonos, ya que está cultivada en su

práctica totalidad a excepción de una pequeña aureola de estepa salina preservada alrededor de la laguna. También la laguna es receptora de polvos aerotransportados incluso desde zonas muy remotas, así como los derivados de las poblaciones de aves que emplean esta laguna como área de hibernación o descanso.

La geoquímica puede emplearse como una herramienta muy útil para determinar la línea de base ambiental previa a los trabajos de construcción del almacén y su posterior puesta en funcionamiento. Es importante subrayar que la definición de lo que podrían denominarse fondos geoquímicos de referencia no significa que los valores definidos se correspondan con los fondos geoquímicos del medio físico inalterado; se refieren a la definición de los fondos geoquímicos tras la antropización del medio desde hace siglos.

La laguna es un lugar singular reconocido por diversas directivas autonómicas, nacionales y comunitarias: Lugar de Importancia Comunitaria (1997), Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda declarada por la UNESCO (1981), Reserva Natural por la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (DOCM 26/2003), se incluye en la Lista de Humedales de Importancia Internacional del Convenio de Ramsar, además de ser Zona de Especial Protección para las Aves (Z.E.P.A. nº 35846) en cumplimiento de la Directiva 79/409/CEE relativa a la conservación de las aves silvestres, y como Lugar de Interés Comunitario (L.I.C. ES0000161) en cumplimiento de la Directiva 92/43/CEE. Es decir que estará en el centro del interés social, aunque bien poco se hizo previamente y en la actualidad para evitar vertidos.

Figura 1.1. Situación regional de la laguna de El Hito (LH) el Almacén Temporal Centralizado (ATC), anticlinal de Zánacara (AZ) y prolongación sur del anticlinal de Carrascosa del Campo (AC). También aparecen las localidades con derechos sobre la laguna: El Hito y Montalbo.

Con este marco de referencia legal, hay que tener en cuenta que la construcción del ATC supondrá el almacenamiento de residuos que sufrirán una desintegración radiactiva gradual. También resulta de interés determinar la evolución ambiental a partir de la geoquímica orgánica y su registro estratigráfico.

Los contaminantes orgánicos más frecuentes que aparecen en el medio físico son los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y los pesticidas organoclorados (OCPs), la mayor parte de ellos introducidos a partir de la actividad antrópica directa o indirecta (actividades industriales), aunque

algunos PAHs pudieran aparecer de forma natural. Los niveles genéricos de referencia de compuestos pertenecientes a ambos grupos están definidos en la legislación española en los Reales Decretos: R.D. 1744/2003 para aguas y R.D. 09/2005 para suelos.

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos son perjudiciales para la salud provocando, entre otras enfermedades, cáncer. Asimismo, se consideraron los pesticidas organoclorados, debido a la industria agropecuaria del entorno para determinar su grado de afección a las aguas y sedimentos de la laguna, aunque el empleo de gran parte de ellos está prohibido desde hace años.

Además del estudio del agua y sedimento de la laguna, se analizaron los suelos de la cuenca de recepción. Dado que, de acuerdo a trabajos previos (Sastre *et al.*, 2008), resulta obvia la llegada de flujos superficiales de agua a la laguna, que se alimenta a través de la esorrentía laminar superficial e hipodérmica (subsuperficial) produciendo un lavado-transporte-depósito de sustancias de origen natural (sales disueltas) o antrópico (fertilizantes, plaguicidas, vertidos diversos etc.).

Los **Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs)** aparecen de manera natural en los combustibles fósiles (carbón y petróleo) o en los subproductos de los procesos de combustión, por tanto, sus fuentes son de origen natural o antropogénico. Se consideran carcinogénicos y, consecuentemente, se deben monitorizar.

La fuente pirogénica de los PAHs proviene de la combustión incompleta de combustibles fósiles y/o de otros materiales orgánicos e incluye emisiones de vehículos y otros productos (alquitrán). Los tipos de PAHs producidos

dependen principalmente del material, la temperatura y la relación entre combustible y aire; a partir de esta fuente, se generan principalmente altos porcentajes de PAHs de 4 ó más anillos (Benner *et al.*, 1990).

La liberación de hidrocarburos a través de la infiltración, de derrames de petróleo y productos del refino contabilizan en el origen petrogénico (no media combustión), caracterizado por la presencia de PAHs con tres o menos anillos (Benner *et al.*, 1990; Porte *et al.*, 2000). Las fuentes naturales de PAHs también incluyen precursores terrestres.

Cada una de estas fuentes produce unos PAHs determinados (Colombo *et al.*, 1989). Los PAHs se incorporan a los sedimentos como resultado de la escorrentía desde áreas urbanas y vías de comunicación (Hoffman *et al.*, 1984; Brown *et al.*, 1985). El origen pirolítico (antrópico) o petrogénico de los PAHs se puede determinar empleando índices moleculares basados en relaciones de concentraciones: porcentaje de naftaleno (Yang, 2000), antraceno/(antraceno+fenantreno), fluoranteno/ (fluoranteno+pireno) y benzo[a]antraceno/(benzo[a]antraceno+criseno) (Lu *et al.*, 2012).

Los **pesticidas organoclorados (OCPs)** son compuestos orgánicos de muy baja solubilidad en agua y muy alta en grasas. Suelen ser poco volátiles y se degradan con dificultad por radiación solar, temperatura, humedad, y procesos metabólicos: son persistentes pudiendo ser desplazados grandes distancias; tienen una elevada toxicidad crónica y se acumulan en los organismos por lo que muchos de ellos han sido prohibidos en las últimas décadas.

En la Convención de Estocolmo de las Naciones Unidas de 2001 se creó la lista de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en la que se han incluido,

hasta la fecha, 13 OCPs: aldrín, dieldrín, endrín, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno (HCB), hexacloro-ciclohexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH), endosulfán (I y II), endosulfán sulfato y diclorodifeniltricloroetano (DDT).

Su origen se encuentra en la agricultura, ganadería, aguas residuales y desde la atmósfera (lluvia). Por su baja solubilidad en agua, son afines a las partículas suspendidas que acaban decantando y en los suelos constituyen una fuente secundaria de contaminación al poderse liberar al agua por bioturbación, drenaje y otros procesos (Yuan *et al.*, 2013).

En España, los OCPs han sido utilizados tradicionalmente en la agricultura, y fueron producidos durante décadas hasta su prohibición (Morales *et al.*, 2012). Aunque se prohibió el uso de la mayoría de los OCPs en los países desarrollados entre los años 1970 y 1980 (Mañosa *et al.*, 2001; Guitart *et al.*, 2005), todavía se detectan concentraciones en algunas zonas. Esta presencia se puede atribuir a su persistencia, pero también al uso continuado en algunos países en desarrollo (Mullie *et al.*, 1992; Sanpera *et al.*, 2003; Shunthirasingham *et al.*, 2010).

Existen una serie de índices de OCPs de particular interés que permiten conocer el origen y su estado de degradación. Este último aspecto es importante ya que permite controlar cuándo cesó su empleo puesto que, aunque están legalmente prohibidos, se han llegado a aplicar recientemente en algunos casos. Los índices más significativos son: α -HCH/ γ -HCH (Zhang *et al.*, 2004), β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ HCH (Liu *et al.*, 2012), $(DDE+DDD)/\Sigma DDT$ (Hitch *et al.*, 1992), γ -/ α -clordano (Bidleman *et al.*, 2002), o,p'-/p,p'-DDT (Qiu *et al.*, 2005), α -/ γ -endosulfán (Jiang *et al.*, 2009) y $\Sigma HCHs/\Sigma DDTs$ (Gao *et al.*, 2013).

Entre el grupo de compuestos orgánicos cuya presencia no indica necesariamente afección antrópica, se estudian los ***n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos**, de los cuales se han calculado diferentes índices con el objeto de conocer su procedencia: ACL (longitud media de cadenas; Pancost *et al.*, 2002), CPI (índice de preferencia de carbonos; Bray y Evans, 1961), Paq (índice de preferencia de acuáticas; Ficken *et al.*, 2000), TAR_{HC} (Silliman *et al.*, 1996) y TAR_{FA} (relación de plantas terrestres/algas; Bourbonnier y Meyers, 1996; Tenzer *et al.*, 1999).

Así pues, en resumen, la presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de dos grandes grupos de contaminantes (PAHs y OCPs) en las aguas y sedimentos del entorno de la Laguna de El Hito, en la determinación de los biomarcadores (alcanos y ácidos alcanoicos) en el sedimento actual y en el registro de la laguna.

Cabe mencionar que complementariamente se ha realizado un estudio de la geoquímica inorgánica de aguas y sedimentos cuyos resultados figuran en Torres *et al.* (2005) y Sánchez-Palencia *et al.* (en prensa).

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es definir el estado cero de la Laguna de El Hito y su cuenca de recepción, situada en el entorno del futuro ATC. Con el marco de referencia descrito en la introducción, los objetivos son:

- Estudio de la geoquímica orgánica de las aguas de la laguna. Para ello se determina la distribución espacial y se definen los valores de fondo de biomarcadores (*n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos), hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y pesticidas organoclorados (OCPs).
- Estudio de la geoquímica orgánica de los sedimentos de la laguna y de la cuenca de recepción. Se definen los valores de fondo de PAHs, OCPs y biomarcadores (*n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos). De ellos se identifican sus posibles fuentes y se emplean relaciones de concentraciones de PAHs y OCPs para determinar su origen y su estadio de degradación.
- Realización del estudio de la geoquímica orgánica del registro sedimentario para determinar su evolución a partir de un sondeo manual de 120 cm realizado en el centro de la laguna.

3. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

3.1. MARCO GEOGRÁFICO

La Laguna de El Hito se encuentra en la provincia de Cuenca en la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha en los límites de los términos municipales de El Hito y Montalbo (Fig.3.1), comprendida entre las Hojas 633 (Montalbo) y 661 (Villarejo de Fuentes), del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000. Se sitúa a 110 km de Madrid y está muy próxima a la Autovía A-3. Las coordenadas de su punto central son: 39° 52' 08" N/ 2° 41' 24" W y 835 m de altura.

Figura 3.1. Localización geográfica y vista aérea de la Laguna de El Hito.

Se trata de una laguna efímera con una superficie de 350 ha y una cuenca de recepción de 48 km². Se deseca estacionalmente durante los meses de verano y otoño formándose una costra salina blanquecina. Presenta apenas 60 centímetros de profundidad en los períodos más húmedos. Es una zona con

una gran diversidad ecológica, siendo territorio de paso de aves migratorias (Sastre *et al.* 2008), destacando las colonias de flamencos y grullas (Fig.3.2).

Figura 3.2. Vista de la laguna en época de paso de flamencos que se observan al fondo.

3.1.1. CLIMA

La Laguna de El Hito se enmarca en la región semiárida de la Mancha Alta Conquense, cuya precipitación media anual (obtenida a partir de los datos meteorológicos de Villares del Saz durante el periodo 1966-2005) proporcionados por el Instituto Nacional de Meteorología es de 509 mm. Es característica su irregularidad, alcanzándose valores anuales máximos

cercanos a 900 mm e inferiores a 250 mm en la serie analizada (Sastre *et al.*, 2008).

Parece apreciarse también un comportamiento cíclico de la precipitación, con periodos de siete u ocho años secos o de precipitación intermedia, precedidos y seguidos de tan sólo uno o dos húmedos (Sastre *et al.*, 2008).

La distribución anual de la precipitación manifiesta una marcada diferencia estacional, registrándose la mayor parte en otoño y primavera. La temperatura media anual es de 13,6 °C, siendo el mes más frío enero y el más cálido julio, con 3,5 °C y 23,5 °C, respectivamente de temperaturas medias (Sastre *et al.*, 2008).

La evolución piezométrica en pozos y la presencia de lámina de agua en la laguna indican el estado de la laguna, diferenciándose episodios con lámina de agua continua (Fig. 3.3), lámina visible pero sin continuidad en la cubeta inundable, presencia de una elevada humedad edáfica pero sin lámina de agua visible y, finalmente, episodios de estiaje con costra salina (Fig. 3.4, 3.5 y 3.6) (Sastre *et al.*, 2008).

Figura 3.3. La laguna de El Hito en la época húmeda.

Figura 3.4. La laguna de El Hito durante el estiaje: capa de sales.

Figura 3.5. La laguna de El Hito durante el estiaje: huellas circulares (phodychnia) ligadas a la alimentación de los flamencos. También se ven huellas de marcha.

Figura 3.6. Estructuras tipo “popcorn” ligadas al hinchamiento de arcillas y a emisión de gases por la putrefacción de la materia orgánica.

3.1.2. FLORA Y FAUNA

La laguna se caracteriza por su alta diversidad ecológica, incluyendo gran variedad de especies de fauna y flora. Sin embargo, no hay presencia de peces ya que es un lago efímero.

Plantas esteparias de carácter halófilo se asocian con la laguna (Fig. 3.7) (Cirujano, 1995, 2002): *Puccinellia fasciculata*, *Salicornia ramosissima* (Fig. 3.7E), *Frankenia laevis*, *Aelinopus litoralis*, *Lygeum spartum*, *Limonium spp*, *Gypsophila bermejoi*, *Microcnemum coraloides*, *Schoenoplectus nigricans*, *Iris xiphioides*, *Aeluropus litoralis* y *Spergularia media*. Asimismo, aparecen macrofitas acuáticas: *Scirpus maritimus*, y *Ranunculus aquatilis* (Fig. 3.7A); y algas: *Tolypella salina* (Fig. 3.7B, C y F), *Chara canescens*, *Tolypella hispanica*, *Chara galioides*, y *Ruppia drepanensis*. Una descripción exhaustiva aparece en la Fig. 3.8. La cuenca mantiene vestigios de vegetación arbórea que antes cubría extensas zonas: *Pinus sp.* y *Quercus coccifera*.

Figura 3.7. Ejemplos de la vegetación de la Laguna de El Hito. A- Macrofitas flotantes (*Ranunculus aquatilis*) y emergentes. B- Algas de género *Chara*. C- Tapiz algal. D- Costra salina y plantas terrestres. E- Costra salina y ejemplares de *Salicornia ramossisima*. F- Huella de alimentación de flamencos y algas del género *Chara*.

Figura 3.8. Catena tipo de la Laguna de El Hito (tomado de PLAN DE GESTIÓN de la Laguna de El Hito, Natura 2000).

Entre los mamíferos se pueden encontrar diversas especies amenazadas (Palomo y Gisbert, 2002) como *Erinaceus europaeus* (erizo común), *Talpa europea* (topo común) y *Mustela nivalis* (comadreja). El principal interés faunístico de la zona se debe a la comunidad de aves acuáticas asociadas a la laguna, que dada su marcada estacionalidad, registra los máximos poblacionales durante los meses invernales. De especial interés resultan las concentraciones de aves migratorias de *Phoenicopterus roseus* (flamencos) y de *Grus grus* (grulla común), así como de *Himantopus* (cigüeñuela), *Recurvirostra avosetta* (avoceta común) y *Vanellus vanellus* (avefría). Se dan cita otras aves acuáticas que anidan en época invernal (Madroño *et al.*, 2004): *Anas crecca* (cerceta común), *Anas acuta* (ánade rabudo), *Anas clypeata* (pato cuchara) y ocasionalmente *Tadorna tadorna* (tarro blanco), *Anas strepera* (ánade friso), *Anas platyrhynchos* (ánade real), *Aythya ferina* (porrón común), etc. También se ha constatado el paso migratorio de *Platalea leucorodia*

(espátula común), *Anas querquedula* (cercetas carretonas) y *Gallinago gallinago* (agachadiza común), entre otras.

3.2. GEOLOGÍA

La laguna constituye en la actualidad una depresión endorreica de escaso contraste topográfico (20 cm de desnivel). De una forma general puede decirse que la laguna se adapta a un sinclinal muy laxo limitado al este por el anticlinal de zafra de Záncara (materiales del Mesozoico y Paleógeno), al oeste por el de Almonacid del Marquesado (materiales del Mesozoico y Paleógeno), y cerrado al sur por el anticlinal de Alconchel de la Estrella (materiales del Cretácico y Paleógeno) y otros anticlinales menores (Fig. 3.9). Al norte, pero bastante alejado, el anticlinal de Carrasposa del Campo (materiales del Cretácico y Paleógeno), completaría este cierre topográfico que afectó a la distribución de materiales del Neógeno (Fig. 3.10).

Figura 3.9. Imagen general de la zona de la Laguna de El Hito donde se aprecia que queda cobijada entre el anticlinal de Zafra de Záncara al E y el de Saelices al O.

 Lutitas yesíferas y margas (Paleoceno)	 Depósitos aluviales (Cuaternario)
 Yeso masivo (Cretácico sup.-Paleoceno)	 Calizas (Mioceno)
 Calizas, dolomías y margas (Cretácico sup.)	 Yeso y margas yesíferas (Mioceno)
 Arenas y lutitas (Cretácico inferior)	 Margas yesíferas (Mioceno)
 Dolomías, calizas y margas (Jurásico)	 Lutitas y margas (Mioceno)

Figura 3.10. Mapa geológico del entorno de la Laguna de El Hito (Hernáiz y Cabra, 1992; Díaz y Lendínez, 1992).

Los materiales del Neógeno que albergan la laguna de El Hito están constituidos por lutitas rojas (1) y yesos bioturbados (2; Yesos de Montalbo) del Primer Ciclo Neógeno, lutitas rojas yesíferas con niveles arenosos (3) del Segundo Ciclo Neógeno y, a techo del conjunto las "Calizas de Montalbo" (4) de la Unidad del Páramo (Fig. 3.11).

Figura 3.11. Columna estratigráfica del Neógeno de Montalbo. 1 y 2 Primer Ciclo Neógeno, 3 Segundo Ciclo Neógeno, 4 Unidad del Páramo.

La atribución de edad de estos materiales no está tan clara como sería deseable ya que, dado el levantamiento generalizado de la parte sur de la Depresión Intermedia, podrían faltar o estar mal representados parte de los depósitos de la Unidad Neógena de Torres y Zapata (1984). Por su continuidad estratigráfica con la zona de Huete donde están bien representados yesos de

los dos ciclos, los yesos de Montalbo se pueden atribuir al techo del Primer Ciclo Neógeno (Torres y Zapata, 1984) y las lutitas suprayacentes serían la parte inferior del Segundo Ciclo Neógeno. Las "Calizas de Montalbo" corresponderían al Ciclo del Páramo.

Desde un punto de vista morfológico destacan el escarpe abrupto de la ladera norte y las suaves vertientes en el resto de la zona (Fig. 3.12). Parece muy probable que la morfología del escarpe esté condicionada por una fractura profunda (o una falla satélite de la misma). La investigación sísmica de AMOSPAIN, aunque no llega realmente a la zona de la laguna (termina a unos tres km al norte), revela la presencia de una serie fallas lístricas que podría explicar esta morfología y que permitirían interpretar la depresión como un semigraben que finalmente funcionaría como poljé (Fig. 3.13). Datos de algunos sondeos cortos, revelan que el fondo de la laguna, bajo el relleno reciente, está constituido por yesos (Sastre *et al.*, 2008), aunque por el momento no se les puede atribuir edad, que estaría comprendida entre la del techo de la Segunda Unidad Paleógena de Torres y Zapata (1986) y la de los "Yesos de Montalbo" con la consiguiente diferencia en la magnitud del salto de falla.

Figura 3.12. Imagen de la Laguna de El Hito con el escarpe de Montalbo al Norte y los niveles paleógenos al oeste.

La ladera sur, en la zona del pueblo de El Hito, aparentemente está constituida por lutitas rojas, aunque en la investigación relacionada con esta Tesis Doctoral se han observado yesos potentes mal expuestos que han sido explotados en la cercanía del pueblo. Las laderas de apariencia lutítica deben su aspecto a las intensas labores agrícolas y coluvionamientos.

Tanto en Montalbo como en El Hito y alrededores, el techo de estos yesos está karstificado (Fig. 3.14) y este proceso podría ser coherente con otros procesos similares observables en la zona y que han sido descritos previamente (Hoja 609 del Mapa Geológico de España), aunque no existe certeza de esta sincronía.

Figura 3.13. Situación estructural de la Laguna de El Hito basada en el Mapa de Isobatas de la Fm. Arenas de Utrillas (AMOSPAIN).

Figura 3.14. Ejemplo de karstificación intraneógena cerca de El Hito (Villares del Saz).

3.2.1. GEOMORFOLOGÍA

Desde un punto de vista simplista se puede afirmar que la Laguna de El Hito es una zona palustre endorreica y efímera. Los datos son realmente más complejos y existen una serie de superficies deposicionales que van a permitir clarificar su historia y evolución (Fig. 3.15 y 3.16). Para ello se perforaron 14 sondeos manuales de 1.5 m de potencia máxima a lo largo de la zona de la laguna (Torres et al., 2015).

Figura 3.15. Niveles de terrazas lacustres de El Hito donde aparecen marcados algunos de los sondeos. El nivel más alto está representado en color azul marino (+ 23-20 m), al que siguen el rosa (+ 12-10 m), azul claro (+ 8-6 m), rojo(+ 6-2 m), verde (+ 2-1 m) y amarillo (+ 1-0 m).

Figura 3.16. Perfil morfológico de El Hito con superficies antiguas y sondeos realizados (Torres et al., 2015).

1.- La superficie más antigua es la del sediplano de las Calizas de Montalbo (Unidad del Páramo) que sellaba toda la zona hasta apoyarse discordantemente en los materiales de los anticlinales del cierre sur de la zona. Estas calizas micríticas con abundante porosidad fenestral sufrieron una karstificación tan intensa que en el borde sur de la cuenca de recepción aparecen como ingentes acumulaciones pedregosas. Esto es debido a la disolución de las calizas que se apoyan en un sustrato impermeable, que primeramente se convirtieron en una superficie de corrosión kárstica que luego acabó transformándose en una superficie pedregosa por infiltración de las "arcillas de descalcificación".

Existe una superficie erosiva, muy posiblemente ligada al antiguo río Gigüela que barrió las lutitas suprayacentes a los Yesos de Montalbo hasta alcanzar los yesos más resistentes.

2.- Orla lacustre carbonatada (nivel de S-13 en Fig. 3.15). Aunque ocasionalmente (Díaz y Lendínez, 1992) se han cartografiado como una intercalación carbonatada en la serie neógena. Los trabajos de campo de esta

Tesis Doctoral han permitido determinar que la Laguna de El Hito fue carbonatada en algún momento de su historia: en los campos de labor al sur de la zona hay pilas ingentes de bloques de tobas calcáreas removidos y acumulados por las labores agrícolas, aunque en un punto se ven tobas en posición original con espesor cercano a los 2 m. Hacia el norte estas tobas pasan a materiales más "lacustres" (Sondeo S-13) con esparitas con moldes y calizas arcillosas. Bajo el pueblo de Montalbo hay construcciones antiguas, en ruinas de hecho, realizadas con estas tobas que no se han conservado in situ.

3.- Primera orla yesífera lacustre. Se conserva únicamente en el Observatorio de Aves de El Hito: yesos lenticulares sueltos recubiertos por lutitas rojas coluviales (nivel de S-14 en Fig. 3.15).

4.- Segunda orla yesífera lacustre. Aunque está muy alterada por las labores agrícolas se observa a en las proximidades de Montalbo (nivel de S8 en Fig. 15) y al norte de la carretera de El Hito (nivel de S-12 en Fig. 3.15)

5.- Tercera orla yesífera lacustre. Contornea el borde sur de la laguna(nivel de S-1 en Fig. 15).

6.- Espigones de la laguna (nivel de S4 en Fig. 3.15). El fondo plano de la laguna está interrumpido por dos apófisis más elevadas que en la cartografía MAGNA (Díaz y Lendínez, 1992) aparecen como yesos del Mioceno. Los sondeos realizados en ellos (S-4 y S-6) revelan que se trata de materiales del Cuaternario que han dado una edad por racemización de aminoácidos de 5 ka.

7.- Fondo actual de la laguna en el que cabe destacar el desarrollo de una dolina (Sondeo S-10).

De todo lo anteriormente descrito, puede afirmarse que la evolución morfológica de la laguna de El Hito ha estado dominada por sucesivos períodos de vaciado erosivo que, tomando como referencia el sediplano de las Calizas de Montalbo, suponen que se han eliminado, por el Gigüela 4,5 km³ de depósitos del Neógeno.

3.2.2. LA SEDIMENTACIÓN ACTUAL

La sedimentación actual en la Laguna de El Hito es totalmente de carácter evaporítico, predominantemente compuesta por yeso lenticular y fangos calcáreos - dolomíticos con arcillas de neoformación (palygorskita) así como una cantidad no despreciable de sulfatos de magnesio (Fig. 3.17), entre los que cabe destacar la starkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Torres *et al.*, 2015).

Con el fin de medir la sedimentación anual en la laguna, se instalaron tres trampas de sedimento, consistente en placas de metacrilato cuadradas (30 cm de lado) a las que se dieron cierta rugosidad. Las placas fueron depositadas en el fondo seco de la laguna, aunque solamente se recogió una de ellas. El peso de sedimento depositado fue de 17.45 g y estaba mayoritariamente compuesto de microlentículas de yeso. La cantidad parece excesiva por lo que no se puede descartar una removilización de materiales previamente depositados. Aunque las aguas de la laguna suelen presentar baja turbidez, es cierto que la actividad de las numerosas aves acuáticas que la ocupan (grullas y flamencos como poblaciones más densas), remueve el fondo fangoso como lo testimonian

la icnitas que recubren el fondo de la laguna (alguna sobre la placa) y las huellas de alimentación de los flamencos.

Figura 3.17. Resultados de análisis por DRX de muestras actuales de la costra salina de la laguna Gy (yeso) 24%; Star (Starkeyita) 76%. Muestra analizada por el CIEMAT (Torres et al., 2015).

A esta sedimentación inorgánica se une la de origen biogénico, fundamentalmente de plantas. De esta manera se diferencian 5 facies (Fig. 3.18) en la laguna actual (Torres et al., 2015) que se identifican en foto aérea (fotofacies):

1.-Llanura salina sin vegetación

2-Dolina

- 3.- Zona con poca densidad de vegetación de plantas halófilas
- 4.- Zona vegetada con gramíneas
- 5.-Zona vegetada destinada a pasto (hace décadas)
- 6.- Área exterior. Adicionalmente, a las cinco anteriores se ha separado la orla de sedimentos que rodea a la laguna dentro de esta facies.

Figura 3.18. Mapa de fotofacies de la Laguna de El Hito. 1.-Llanura salina sin vegetación; 2-Dolina; 3.- Zona con poca densidad de vegetación de plantas halófilas; 4.- Zona vegetada con gramíneas; 5.-Zona vegetada destinada a pasto (hace décadas); 6.- área exterior (Torres et al., 2015).

Así en la zona 1 del mapa de fotofacies (llanura salina sin vegetación; Fig. 3.18), cuando la laguna tenía un nivel alto de agua, se observó que existía una masa importante de algas (*Chara* sp.) y de macrofitas flotantes (*Ranunculus aquatilis*; Fig. 3.7A), mientras que hacia la zona 2 empezaban a abundar las emergentes (*Juncus* sp.), en la zona 4 aparecían gramíneas y halófilas crasas.

Es notable el hecho que durante los períodos de sequía total de la laguna las plantas acuáticas, literalmente desaparecen, como también lo hacen las acuáticas emergentes que no solamente se secan sino que sufren un proceso de oxidación extremo (quizás ligado a la extrema alcalinidad de las aguas en su etapa final), de manera que el porcentaje de fitoclastos, cuando se estudia el sedimento a la lupa binocular (Fig. 3.19A), no se corresponde con su abundancia in vivo.

Algo similar parece ocurrir con las valvas de ostrácodos (crustáceos; Fig. 3.19B) que con la laguna activa aparecen en densidades poblacionales altas, y que en el sedimento actual son poco frecuentes, desapareciendo en la mayor parte del registro estratigráfico como ocurre igualmente con los girogonitos (carbonatados) de caráceas que normamente están disueltos y sólo se preserva la película orgánica del oogonio cuando, usualmente, en el registro geológico "normal" ocurre exactamente lo opuesto.

Figura 3.19. Algunas fotografías a la lupa de muestras de los depósitos actuales de la Laguna de El Hito una vez que se han eliminado las partículas inferiores a 62 μm . A- Lentículas de yeso y fitoclastos. B- Lentículas de yeso y valva de ostrácodo. C- Lentículas de yeso y semilla. D- Lentículas de yeso y oogonios de *Chara* sin la cubierta calcárea. E- Oogonio de *Chara* y lentículas de yeso. F- Lentículas de yeso, fitoclastos y posible puesta de batracio.

3.2.3. CRONOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS LACUSTRES

Se ha intentado obtener edades numéricas de los distintos niveles lacustres con el fin de determinar la historia temporal de la laguna.

El nivel más antiguo (nivel de S13 en Fig. 3.15), compuesto por travertinos no se ha podido datar ni por U/Th, está totalmente recrystalizado y no han aparecido restos fósiles para hacerlo por racemización de aminoácidos.

El siguiente nivel (nivel de S14 en Fig. 3.15) compuesto por lentículas de yeso se intentó datar por U/Th en el Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC). La gran cantidad de torio detrítico impidió obtener edades y no han aparecido restos fósiles para hacerlo por racemización de aminoácidos. Lo mismo ocurrió con el nivel siguiente (nivel de S8 en Fig. 3.11)

La base del sondeo Hito 4 realizado en un nivel 0.5 m por encima del fondo de la laguna (nivel de S4 en Fig. 3.15) permitió obtener algunos ostrácodos y a 0.70 m de profundidad dio una edad de 5.9 ± 1 ka y a 74 cm de profundidad la edad determinada es de 7.8 ka.

El sondeo 3 (nivel de S3 en Fig. 15) con 1.20 m de registro resultó ser especialmente interesante y su registro de 1.20 m de potencia (hasta apoyarse en lo que se supone Mioceno) presentó restos de flora vascular (tallos, semillas etc.) y ostrácodos. Los restos vegetales presentaban un aspecto "fresco" en orden a que conservaban toda su estructura y elasticidad, también había girogonitos de *Chara*. Una muestra recogida a partir de cinco sondeos cortos perforados en la misma zona, proporcionó 2 mg de materia orgánica que fue

enviada a Beta Analytic en Florida (USA). Con la observación en edad supuesta de *reciente* los resultados dan una edad *postbomba* es decir posterior a los años cincuenta del pasado siglo cuando se realizaron pruebas nucleares en la atmósfera, no cabe duda de que es muy reciente y que ha sido contaminada por el ^{14}C nuclear que se debió concentrar en la laguna y contaminar *per descensum*.

Los ostrácodos, de este sondeo aproximadamente a 90 cm de profundidad, que obviamente no se pueden contaminar radiológicamente, y si se contaminan con aminoácidos el análisis lo revela, dan una edad tan reciente que el método prácticamente no puede discriminar, pero en cualquier caso da una edad subactual.

Algo similar ocurre con el sondeo 10, realizado en la dolina que a 46 cm de profundidad dio edades por racemización de aminoácidos de 511 años BP.

Confirma esta edad reciente el estudio polínico provisional de un sondeo de prueba que se perforó unos 200 m al sur del sondeo 3: en los 90 cm estudiados aparece polen de *Cerealia* es decir de gramíneas cultivadas lo que en un caso extremo daría una edad máxima de 3 milenios.

En conclusión: los datos disponibles de edad indican indudablemente que el descenso topográfico del fondo de la laguna sea cual fuera la causa (tectónica, karstificación o antrópica) fue de unos 60 cm en 5000 años o su equivalente de 0.12 mm año.

3.2.4. ESPESOR DEL RELLENO RECIENTE

Dada la imposibilidad de determinar en campo el espesor de los sedimentos recientes de la Laguna de El Hito se llevó a cabo una campaña de geofísica eléctrica (Torres *et al.*, 2015): se realizaron dos perfiles de sondeos eléctricos verticales (SEV). Uno de los perfiles se orientó según el eje mayor de la laguna (38 puntos; Fig. 3.20) y el otro perpendicular al mismo (Fig. 3.21).

La interpretación de los datos obtenidos permitió confirmar la escasa potencia de sedimentos: cercana a 1 m.

Figura 3.20. Datos de resistividad aparente obtenidos en el SEV N-S.

Figura 3.21. SEV en dirección E-O. Datos de campo e interpretación. El tramo poco resistivo superior corresponde al relleno de la laguna 1 m de potencia.

4. METODOLOGÍA

4.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO DE AGUAS, SEDIMENTOS Y PLANTAS

Para el georeferenciado de las muestras se empleó un equipo de GPS Topcon GR-3 combinado con una controladora de mano Topcon FC-250 (Fig. 4.1) con 2 antenas, una fija (base) y otra móvil que registra las coordenadas de los puntos.

4.1.1. MUESTRAS DE AGUAS

Se tomaron muestras de las aguas superficiales en botellas de vidrio color ámbar con un volumen de 2.5 L a lo largo de cinco perfiles en dirección N-S (Fig.4.1 y 4.2) separados 500 m, recogiendo muestras cada 300 m en la época húmeda de la laguna, resultando un total de 22 (Fig. 4.2).

- I- X=525398 e Y=4412650 hasta X=525398 e Y=4414171, se tomaron tres muestras de agua.
- II- X=525900 e Y=4414050 hasta X=525900 e Y=4412168, se tomaron seis muestras de agua.

- III- X=526400 e Y=4413755 hasta X=526400 e Y=4412373, se tomaron cuatro muestras de agua.
- IV- X=526900 e Y=4412090 hasta X=526900 e Y=4413106, tomando cinco muestras de agua.
- V- X=527400 e Y=4413400 hasta X=527400 e Y=4412283, se tomaron cuatro muestras de agua.

Estas muestras fueron etiquetadas en campo. Simultáneamente se midieron pH, Eh, conductividad y temperatura. Además, se tomaron muestras de un pozo (queda fuera de la figura) y de cuatro piezómetros que se denominaron: sur-oeste (S-O), sur-este (S-E), oriental y norte en diferentes épocas del año (julio, septiembre y octubre).

Aunque queda fuera del alcance de esta Tesis Doctoral, es conveniente mencionar las marcadas diferencias geoquímicas de las aguas de los piezómetros denominados S-O y S-E que están separados unos dos metros.

Las aguas del piezómetro más profundo (S-O, 6 m) son límpidas, inodoras y tienen una elevada conductividad (25000 μs en la época de sequía). Las aguas del sondeo más somero (S-E, 3 m) tienen un color amarillento, olor y su conductividad es incluso superior (65000 μs en la época de sequía). No hay duda que este sondeo está conectado con las aguas de la laguna mientras que el anterior parecería hacerlo a un acuífero kárstico desarrollado a mayor profundidad en los yesos que constituyen el fondo de la cubeta de la laguna.

Figura 4.1. Labores de recogida de muestras en los perfiles de la laguna con el empleo de un GPS Topcon GR-3.

Figura 4.2. Vista aérea de la laguna con la situación de los perfiles y piezómetros. Los puntos amarillos representan las muestras recogidas en los perfiles, los puntos rojos las de los piezómetros y las flechas indican las direcciones de los recorridos de muestreo.

4.1.2. MUESTRAS DE SEDIMENTOS

En el lago actual, en época lluviosa se produce una sedimentación organógena-salina que resulta accesible durante los períodos de estiaje (Fig. 3.4). Para poder comparar los valores obtenidos en el agua con los resultados del análisis del sedimento, en la estación seca se repitieron los perfiles de muestreo de aguas para recoger muestras sólidas correspondientes a la sedimentación activa de la laguna en los mismos puntos (Fig. 4.3). Las muestras se recogieron mediante una espátula en papel de aluminio con el fin de no incorporar compuestos que puedan interferir en los análisis y se etiquetaron en campo. Se tomaron de nueve a catorce muestras de sedimento en cada perfil a intervalos aproximados de 150 m (resultando 56 muestras). A fin de completar los datos se realizaron tres perfiles extra (0, VI y VII) totalizando 77 muestras.

Localización geográfica de los perfiles:

- 0- X=524900 e Y=4412900 hasta X=524900 e Y=4414171, se tomaron ocho muestras de sedimento.
- I- X=525398 e Y=4412650 hasta X=525398 e Y=4414171, se tomaron once muestras de agua.
- II- X=525900 e Y=4414050 hasta X=525900 e Y=4412168, se tomaron catorce muestras de agua.

- III- X=526400 e Y=4413755 hasta X=526400 e Y=4412373, se tomaron once muestras de agua.
- IV- X=526900 e Y=4412090 hasta X=526900 e Y=4413106, tomando siete muestras de agua.
- V- X=527400 e Y=4413400 hasta X=527400 e Y=4412283, se tomaron nueve muestras de agua.
- VI- X=527900 e Y=4413400 hasta X=527900 e Y=4412283, se tomaron nueve muestras de sedimento.
- VII- X=528400 e Y=4413400 hasta X=528400 e Y=4412283, se tomaron nueve muestras de sedimento.

Figura 4.3. Perfiles y muestras tomadas en la laguna en período de sequía.

Para caracterizar los aportes desde la cuenca de recepción (48 km²), se tomaron muestras compuestas cada kilómetro cuadrado: cuatro submuestras en cruz separadas 300 m, homogeneizadas y con dos cuarteos previos en campo. La muestra final de campo fue de aproximadamente 3 kg que posteriormente fue pasada por columna de tamices seleccionándose la fracción inferior a 0.25 mm. Se empleó una cuchara helicoidal tipo Edelman (Fig. 4.4). En total se recogieron 50 muestras (Fig. 4.5).

Figura 4.4. Muestreando el suelo cerca de la laguna con cuchara helicoidal.

Figura 4.5. Malla de 1x1 km de muestreo de la cuenca de recepción.

4.1.3. MATERIALES DEL NEÓGENO

Para realizar la caracterización de biomarcadores antiguos del área fuente y compararlos con los resultados de las muestras actuales, se recogieron tres

muestras de rocas del área fuente: yesos del 1er Ciclo Neógeno de Montalbo, dos de ellas del mismo afloramiento.

Tabla 4.1. Relación de muestras del Neógeno analizadas.

Material	Edad	Localidad	Muestra
Yeso	1 ^{er} Ciclo Neógeno	Montalbo	Y1-1 (muro) Y1-2 (techo)
Yeso	1 ^{er} Ciclo Neógeno	El Hito	Y2

4.1.4. MUESTRAS DE ASFALTO

Se recogieron también muestras del aglomerado asfáltico de la carretera CU-V-3131 (“Asfalto El Hito”, una submuestra interior y otra de la superficie) y de la CM-3120 (“Asfalto Montalbo”, una submuestra interior, otra de la superficie y otra del total), que prácticamente rodean la laguna para determinar su contenido en PAHs.

4.1.5. SONDEO DE EL HITO

Para el estudio del espesor del registro sedimentario se perforó un sondeo de 120 cm empleando para ello una máquina saca-testigos a percusión Makita (Fig. 4.6 y 4.7). Las muestras recogidas fueron ordenadas y guardadas según

la profundidad (Fig. 4.8). A lo largo del testigo del sondeo de 120 cm se tomaron 24 muestras a intervalos de 5 cm (Fig.4.9) para extraer la fracción lipídica y determinar los biomarcadores presentes en el sedimento.

Figura 4.6. Labores de perforación para la extracción de un testigo.

Figura 4.7. Detalle del testigo de sondeo perforado en la Laguna de El Hito.

Figura 4.8. Muestras del testigo.

Figura 4.9. Muestras del testigo clasificadas y pesadas para extracción.

4.1.6. MUESTRAS DE PLANTAS ACTUALES

Con el fin de obtener valores de referencia de biomarcadores en plantas actuales, se recogieron algas (2 muestras), juncos, gramíneas silvestres, trigo y

girasol para el análisis de biomarcadores y así poder determinar su aportación al agua y sedimentos. Cabe mencionar que, además, se analizó una muestra de sedimento con una cantidad importante de restos algales.

Una vez recogidas, las muestras se conservaron en un congelador para evitar la degradación, hasta la extracción y análisis de los compuestos orgánicos.

4.2. EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS

4.2.1. PAHs

Para la determinación de estos compuestos se siguió el método EPA 550.1 y se identificaron los incluidos en el R.D.1744/2003:

- Benzo(b)fluoranteno
- Benzo(ghi)perileno
- Benzo(k)fluoranteno
- Indeno(1,2,3-cd)pireno
- Benzo(α)pireno

Además se determinó fluoranteno aunque no aparece en la legislación.

Las muestras se extrajeron en un equipo de extracción en fase sólida (SPE-200) de Dionex. El protocolo de preparación de las muestras es el siguiente: a la muestra de 1L, que se mantuvo refrigerada a 4°C, se añadieron 20 μ L del

patrón subrogado(1-Fluoropireno 10 µg/ml) para tener una concentración de 0.2 µg/L, y así controlar la eficiencia de la extracción.

Además, se preparó una muestra de control, para lo que se añadieron 20 µL del patrón subrogado y 50 µL de un patrón con una concentración de 2 µg/ml dePAHs: benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(a)pireno y fluoranteno a 1L de agua ultrapura quedando con una concentración de 0.1 µg/L.

Se acondicionó la fase sólida (cartucho C18 ODS de Agilent) para la extracción donde van a quedar retenidos los analitos:

- 4 lavados de 10 ml de diclorometano (DCM) hasta sequedad
- 4 lavados de 10 ml de metanol (MeOH) hasta sequedad
- 1 lavado de 10 ml de agua ultrapura (H₂O) hasta sequedad
- 1 lavado de 10 ml de H₂O sin dejar que se seque el cartucho.

Se hizo pasar la muestra de agua por el cartucho donde se retienen los PAHs. Posteriormente se secó bajo flujo de nitrógeno durante 10 min. Para la extracción de los analitos, se añadieron:

- 2 lavados de 5 ml DCM hasta sequedad

Para eliminar el agua se transfirió el extracto del tubo de ensayo por un embudo con lana de vidrio y con Na₂SO₄, (5-7 g). Se procedió a hacer un cambio de disolvente a acetonitrilo empleando un concentrador de nitrógeno “Turbo Vap II” (Fig 4.10) hasta un volumen final de 0.5 ml. El extracto se transfirió a un vial y se le añadió el patrón interno (3-Fluorocriseno) 10 µL de 1 µg/ml. Para tener una concentración final de 0.02 µg/ml en el extracto. La

muestra se encapsuló para el análisis de PAHs en HPLC y la restante se guardó en viales.

Figura 4.10. Detalle del “Turbo Vap II” del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular empleado para la concentración de muestras mediante nitrógeno.

Los PAHs se analizaron en un cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC; Fig. 4.11) con columna de cromatografía Vydac 2.1 X 250 mm, programado con un flujo de 0.42 ml/min, temperatura de 28 °C y agua HPLC y metanol como disolventes. Se programó el gradiente que aparece en la Tabla 4.2.

Figura 4.11. Cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC).

Se inyectaron 20 μl de muestra. El detector empleado fue de fluorescencia con frecuencias de excitación, emisión y ganancia variables a lo largo del análisis (Tabla 4.3) para detectar los PAHs. Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley.

Tabla 4.2. Gradiente de disolventes empleado en el análisis de PAHs en HPLC.

Tiempo(min)	Fase B Agua ultrapura	Fase C Metanol
0-2.5 min	40 %	60 %
2.5-12 min	10%	90 %
12-20 min	0	100 %
20-22.5 min	0	100 %
22.5-25 min	40 %	60 %

Tabla 4.3. Frecuencias de excitación y emisión para el análisis de PAHs en HPLC.

Tiempo (min)	Excitación	Emisión	PMT-Ganancia
12.00	230	420	12
16.00	270	390	12
18.00	230	420	12
22.00	300	465	14
32.00	280	355	12

La concentración para cada PAH se calculó según la siguiente expresión:

$$Concentración(\mu g / L) = \frac{A, PAH \times C, Pi \times V, extracto}{RF \times A, Pi \times V, muestra}$$

Siendo:

- A, PAH: área PAH
- C, Pi: concentración patrón interno($\mu g/ml$).
- V, extracto: volumen extracto(ml).
- RF: factor de respuesta promedio de cada PAH respecto al PI.

- A, PI: área del patrón interno
- V, muestra: volumen muestra(L).

La concentración se corrigió según la recuperación del patrón subrogado (PS) y de la muestra de control:

- Recuperación del PS: controla si ha habido pérdida en alguna etapa de extracción o análisis.

$\% \text{ Recuperación PS} = \text{concentración PS en la muestra} / \text{concentración inicial PS añadida}$

$\text{Concentración corregida PAH muestra (ppm)} = \text{concentración PAH muestra calculada} \times 100 / \% \text{ recuperación PS}$

- Recuperación calculada en la muestra de control: se calcula la recuperación para cada PAH:

$\% \text{ Recuperación} = \text{concentración calculada PAH} / \text{concentración añadida PAHs de control}$

$\text{Concentración corregida PAH muestra (ppm)} = \text{concentración PAH muestra calculada} \times 100 / \% \text{ recuperación PAH en la muestra de control.}$

4.2.2. OCPs

Se extrajeron y analizaron siguiendo el protocolo de la EPA 8270 en un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas (GC/MS) e inyector PTV. Se identificaron los compuestos incluidos en el R.D.1744/2003:

- Aldrín

- Dieldrín
- Heptacloro
- Heptacloro epóxido A
- Heptacloro epóxido B

Las muestras se extrajeron en un equipo de extracción (SPE-200) de Dionex (Fig. 4.12). El protocolo es el siguiente: a la muestra de 1L que se mantuvo refrigerada a 4°C se añadieron 50 µL de los patrones subrogados tetracloro-m-xileno y decafluorobifenilo con una concentración de 10 µg/ml para tener una concentración final de 0.5 µg/L en la muestra, y así controlar la eficiencia de la extracción.

Figura 4.12. Equipo de extracción de compuestos orgánicos en aguas (SPE-200) de Dionex del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.

Se preparó la muestra de control, para lo que se añadieron 50 µL de los patrones subrogados y 100 µL de patrón de concentración 1 µL/mL) con los pesticidas: adrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido A y heptacloro epóxido B a 1 L de agua ultrapura para tener una concentración final de 0.1 µg/L en las muestras de control.

Se acondicionó la fase sólida (cartucho C18 ODS de Agilent) para la extracción donde van a quedar retenidos los analitos:

- 5 ml etilacetato hasta sequedad
- 5 ml DCM hasta sequedad
- 2 lavados de 10 ml MeOH hasta sequedad

Se hizo pasar la muestra de agua por el cartucho y posteriormente se secó bajo flujo de nitrógeno durante 10 min. Para la extracción de los analitos, se añadieron:

- 5 ml etilacetato hasta sequedad
- 5 ml DCM hasta sequedad

Para eliminar el agua se transfirió el extracto del tubo de ensayo por un embudo con lana de vidrio y Na₂SO₄, (5-7 g). Se procedió a hacer un cambio de disolvente a etilacetato empleando un concentrador de nitrógeno “Turbo Vap II” hasta un volumen final de 1 ml. El extracto se transfirió a un vial y se le añadió el patrón interno (pentacloronitrobenceno) para controlar la eficiencia del análisis. La concentración requerida fue de 0.5 µg/ml, por lo que se añadieron al extracto 10 µl a partir de un patrón con una concentración de 50 µg/ml. La muestra se encapsuló para el análisis de los pesticidas y la restante se guardó en viales.

Los pesticidas se analizaron en un PTV-GC-MS (Fig. 4.13) con columna DBS-5MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m y flujo de He de 1ml/min. Se inyectaron 15 μ l con un gradiente de temperatura en el PTV de 90°C a 275°C en 0.1 min. La temperatura del horno inicialmente fue de 90°C aumentando hasta 300°C con un gradiente de 6°C/min. El análisis se llevó a cabo realizando inicialmente un barrido total de las masas (SCAN) y una selección de iones específicos (SIM-Tabla 4.4). Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley.

Figura 4.13. Detalle del cromatógrafo de gases (Agilent-7890) GC-MS con detector selectivo de masas (Agilent-5975a) e inyector PTV del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.

Tabla 4.4. Iones específicos seleccionados en el barrido del análisis de pesticidas en GC-MS.

	Intervalo (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6
1	0.00-16.50	244	242	136			
2	16.50-19.00	237	295	107			
3	19.00-20.40	272	274	100			
4	20.40-21.40	263	66	265			
5	21.40-23.40	353	355	81	237	289	81
6	23.40-32.50	79	263	277			
7	32.50-36.00	428	426	356			

La concentración de cada pesticida se calculó según la siguiente expresión:

$$\text{Concentración}(\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{A, \text{pesticida} \times C, \text{Pi} \times V, \text{extracto}}{RF \times A, \text{Pi} \times V, \text{muestra}}$$

- A, pesticida: área OCP
- C, Pi: concentración patrón interno($\mu\text{g}/\text{ml}$)
- V, extracto: volumen extracto (ml)
- RF: factor de respuesta promedio de cada pesticida respecto al PI.
- A, PI: área del patrón de interno
- V, muestra: volumen muestra(L).

La concentración se corrigió según la recuperación (%) del patrón subrogado y de la muestra de control:

- Recuperación del PS: controla si ha habido pérdida en alguna etapa de extracción o análisis.

$\% \text{ Recuperación PS} = \text{concentración PS en la muestra} / \text{concentración inicial PS añadida}$

$\text{Concentración corregida pesticidas muestra (ppm)} = \text{Concentración pesticidas muestra calculada} \times 100 / \% \text{ Recuperación PS}$

- Recuperación calculada en la muestra de control: Se calcula la recuperación para cada pesticida:

$\% \text{ Recuperación} = \text{concentración calculada pesticidas} / \text{concentración añadida pesticidas de control}$

$\text{Concentración corregida pesticidas muestra (ppm)} = \text{Concentración pesticidas muestra calculada} \times 100 / \% \text{ Recuperación pesticidas en la muestra de control}$

4.2.3. BIOMARCADORES

Para la extracción de los biomarcadores en el agua se siguió el método EPA 1664.

Las muestras se extrajeron en un Equipo de extracción (SPE-200) de Dionex. El protocolo de preparación de las muestras es el siguiente: A la muestra de 1L que se mantuvo refrigerada a 4°C se añadieron 50µL de los patrones subrogados tetracloro-m-xileno y decaclorobifenilo de 10 µg/mL para tener una concentración de 0.5 µg/L en la muestra y así controlar la eficiencia de la extracción.

Se acondicionó la fase sólida (cartucho Bond elut Plexa) para la extracción donde van a quedar retenidos los analitos:

- lavado con 5 ml MeOH
- lavado con 10 ml MeOH
- 2 lavados con 10 ml agua ultrapura con pH=2

Se hizo pasar la muestra de agua por el cartucho donde van a quedar retenidos los hidrocarburos. Posteriormente se secó bajo flujo de nitrógeno durante 30 min. Para la extracción de los analitos, se añadieron:

- 5 ml hexano
- 4 ml hexano
- 3 ml hexano

Para eliminar el agua se transfirió el extracto del tubo de ensayo por un embudo con lana de vidrio y con Na₂SO₄, (5-7 g). Se procedió a hacer un cambio de disolvente a acetonitrilo empleando un concentrador de nitrógeno “Turbo Vap II” hasta un volumen final de 1 ml. El extracto se transfirió a un vial y se le añadió el patrón Interno 10 µL de decafluorobifenilo 100 µg/ml para controlar la eficiencia del análisis. La concentración requerida fue de 1 µg/ml en el extracto. La muestra se encapsuló para el análisis de *n*-alcanos en GC-MS y la restante se guardó en viales.

Los *n*-alcanos se analizaron en un PTV-GC-MS con columna HP-5MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm y flujo de He de 1ml/min. Se inyectaron 15 µl con un gradiente de temperatura en el PTV de 60°C a 275 °C en 0.1 min. La temperatura del horno inicialmente fue de 60°C aumentando hasta 300°C con un gradiente de 6°C/min manteniéndose a esta temperatura durante 20 min. El

análisis se llevó a cabo realizando un barrido total de las masas (SCAN). Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley.

La concentración de cada biomarcador se calculó según la siguiente expresión:

$$\text{Concentración}(\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{A, n - \text{alcano} \times C, Pi \times V, \text{extracto}}{RF \times A, Pi \times V, \text{muestra}}$$

- A, biomarcador: área
- C, Pi: concentración patrón interno $\mu\text{g}/\text{ml}$
- V, extracto: volumen extracto, ml
- RF: factor de respuesta promedio de cada *n*-alcano respecto al PI.
- A, PI: área del patrón de interno
- V, muestra: volumen muestra, L.

La concentración se corrigió según la recuperación (%) del patrón subrogado:

- Recuperación del PS: controla si ha habido pérdida en alguna etapa de extracción o análisis.
- % Recuperación PS = concentración PS en la muestra / concentración inicial PS añadida.

4.3. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC) EN EL SEDIMENTO

Se realizó el análisis del contenido en carbono orgánico total en las 50 muestras recogidas en la cuenca y en las muestras de los perfiles de la laguna:

0-4, 0-5, 0-7, I-1, I-4, I-6, I-8, I-10, II-1, II-3, II-7, II-9, II-11, II-13, III-1, III-3, III-6, III-8, III-10, IV-1, IV-3, IV-5, IV-7, V-1, V-3, V-5, V-7, V-9, VI-1, VI-4, VI-7, VII-1, VII-4, VII-7.

Primeramente se llevó a cabo la preparación de las muestras para lo que se pesaron 120 mg y se colocaron en crisoles cerámicos. Posteriormente se añadieron 0.3 ml de agua ultrapura y 0.3 ml de la disolución $\text{HCl}+\text{FeCl}_2$. Se dejaron secar a 50°C durante 3h en la estufa.

Los análisis se realizaron en los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España. Se añadió al crisol con cada muestra 0.7 g de Fe y 2 g de W antes de proceder al análisis (Fig. 4.14) y se utilizaron patrones de calibración. Se analizaron en un equipo ELTRA CS-800 (Fig. 4.15).

Fig. 4.14. Detalle de los crisoles, patrones de calibración y contenedores de Fe y W.

Figura 4.15. Analizador de carbono orgánico total (ELTRA CS-800)

4.4. COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL SEDIMENTO

4.4.1. PAHs

Los PAHs se extrajeron y analizaron siguiendo el método EPA 3545. Se determinaron los siguientes compuestos incluidos muchos de ellos en el R.D. 09/2005:

- Naftaleno
- Acenafteno
- Fluoreno

- Antraceno
- Fluoranteno
- Pireno
- Benzo (a)antraceno
- Criseno
- Benzo (b)fluoranteno
- Benzo (k)fluoranteno
- Benzo (e) pireno
- Benzo (a)pireno
- Dibenzo (a,h) antraceno
- Indeno[1,2,3-cd] pireno

Además de los citados, se determinó la concentración de los siguientes PAHs:

- Acenaftileno
- Fenantreno
- Perileno
- Benzo (g,h,i) perileno

De todas las muestras de sedimento se pesaron 5 g previamente tamizado a 0.25 mm de luz de malla y secado a la temperatura ambiente durante 48 horas. Asimismo se analizaron con este protocolo diversas muestras de asfalto tomadas de las carreteras CU-V-3131 y CM-3120.

La extracción se realizó en el equipo de extracción acelerada DIONEX ASE-200 (Fig.4.16), empleando la mezcla de disolventes diclorometano/acetona en proporción 1:1 (v/v), con condiciones:

- Presión del sistema: 1500 psi
- Temperatura horno: 100 °C
- Tiempo de calentamiento en el horno: 5 min
- Tiempo estático: 5 min
- Volumen eliminado: 60% del volumen de extracción de la celda
- Purga de nitrógeno: 1 MPa (150 psi) para 60 s

Para el control de la extracción se añadieron los patrones subrogados consistentes en PAH deuterados: 50 µL de cada PAH-deuterado de 10 µg/ml (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12, perileno-d12), para tener una concentración final de 0.1 mg/kg.

Figura 4.16. Extractor de muestras sólidas (ASE 200)

Se prepararon además dos muestras de control con 5 g de arena de sílice limpia a la que se añadieron los patrones subrogados (50 μ L de cada PAH-deuterado) y 250 μ L de los PAHs de 10 μ g/ml quedando con una concentración de 0.1 mg/kg y 0.5 mg/kg, respectivamente.

Posteriormente, el extracto se concentró por debajo de 1 ml empleando el concentrador Turvovap II mediante corriente de nitrógeno. Se realizó un cambio de disolvente a ciclohexano y se le añadieron 10 μ L del patrón interno decafluorobifenilo con una concentración de 100 μ g/mL, quedando con una concentración final en la muestra de 1 μ g/mL, para el control del análisis en GC-MS-PTV.

Para el análisis se siguió el método EPA 8270, empleando un cromatógrafo de gases (Agilent-7890) equipado con detector selectivo de masas (Agilent-5975a) e inyector PTV con columna DBS-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) y flujo de He de 1mL/min. Se inyectaron 3 μ l con un gradiente de temperatura en el PTV de 90°C a 275°C en 0.1 min. La temperatura del horno inicialmente fue de 60°C aumentando hasta 300°C con un gradiente de 5°C/min, manteniéndose a esta temperatura durante 10 min. Se llevó a cabo el barrido total de las masas (SCAN) y se seleccionaron iones específicos en sus tiempos (SIM - Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Iones específicos seleccionados en el barrido del análisis de PAHs en GC-MS.

	Intervalo (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6	Ion 7
1	0.00-11.87	255	296	334				
2	11.87-16.81	127	128.1	129.1	134.1	136.1		
3	16.81-20.12	150.1	151.1	152				
4	20.12-21.84	152.1	153.1	154.1				
5	21.84-25.38	164.1	165.1	166.1				
6	25.38-30.53	176.1	178.1	179.1	184.1	188.1	189.1	
7	30.53-33.36	101	200.1	202				
8	33.36-36.69	101	200.1	202				
9	36.69-38.70	232.1	234	235.1				
10	38.70-42.28	113	114	226.1	228.1	240.2	241.2	
11	42.28-44.50	126	252.1	253.1				
12	44.50-47.89	126	250.1	252.1	253.1	260.2	264.2	265.2
13	47.89-49.50	138	139.1	276.1	277.1	278.1	279.1	
14	49.50-62.00	138.1	276.1	277.1				

El análisis de PAHs en GC-MS se resuelve en 62 minutos. Se identificó el tiempo de retención de cada compuesto, y se cuantificaron en modo SIM, considerando los iones primarios y secundarios característicos de cada uno. Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley.

La concentración de cada compuesto se calculó según la siguiente expresión:

$$\text{Concentración (mg / kg)} = \frac{A_{PAH} \times C_{Pi} \times V_{extracto}}{RF \times A_{Pi} \times W_s}$$

- A, PAH: área PAH
- C, Pi: concentración patrón interno($\mu\text{g/ml}$)
- V, extracto: volumen extracto (ml)
- RF: factor de respuesta promedio de cada pesticida respecto al PI.
- A, PI: área del patrón interno
- Ws: peso seco de la muestra suelo (g)

La concentración de los PAHs se corrigió según la recuperación del patrón subrogado y de la muestra de control:

- Recuperación del PS: controla si ha habido pérdida en alguna etapa de extracción o análisis.

$\% \text{ Recuperación PS} = \text{concentración PS en la muestra} / \text{concentración inicial PS añadida}$

$\text{Concentración corregida PAHs muestra (ppm)} = \text{Concentración PAHs muestra calculada} \times 100 / \% \text{ Recuperación PS}$

- Recuperación calculada en la muestra de control: Se calcula la recuperación para cada PAH:

$\% \text{ Recuperación} = \text{concentración calculada PAH} / \text{concentración añadida PAH de control}$

$\text{Concentración corregida PAH muestra (ppm)} = \text{Concentración PAH muestra calculada} \times 100 / \% \text{ Recuperación PAHs en la muestra de control.}$

4.4.2. OCPs

Los OCPs se extrajeron siguiendo el método EPA 3545. Se determinaron los siguientes compuestos incluidos muchos de ellos en el R.D. 09/2005:

- α -HCH
- Hexaclorobenceno
- β -HCH
- γ -HCH (lindano)
- δ -HCH
- Heptacloro
- Aldrín
- Heptacloro epóxido B
- Clordano
- Endosulfán
- Dieldrín
- Endrín
- Endrín aldehído
- Endosulfán sulfato
- p,p'-DDT
- p,p'-DDE
- p,p'-DDD
- o,p'-DDT
- o,p'-DDE
- o,p'-DDD

De cada muestra se pesaron 5 g de sedimento previamente tamizado a 0.25 mm de malla y secado a la temperatura ambiente durante 48 horas.

La extracción se realizó en el equipo de extracción acelerada DIONEX ASE-200 (Fig. 4.16), empleando la mezcla hexano/acetona en proporción 1:1 (v/v), con las condiciones siguientes:

- Presión del sistema: 2000 psi
- Temperatura horno: 100 °C
- Tiempo de calentamiento en el horno: 5 min
- Tiempo estático: 5 min
- Volumen eliminado: 60% del volumen de extracción de la celda
- Purga de nitrógeno: 1 MPa (150 psi) para 60 s

Para el control de la extracción se añadieron 200 µl de los patrones subrogados decaclorobifenil y tetracloro-m-xileno 10 µg/ml, para tener una concentración final de 0.4 mg/kg.

Se preparó además una muestra de control con 5 g de arena de sílice limpia a la que se añadieron los patrones subrogados (200 µl decafluorobifenil y tetracloro-m-xileno 10 µg/ml) y los OCPs en una concentración de 1 mg/kg (100 µl de OCPs con una concentración de 50 µg/ml de disolución).

Posteriormente el extracto se concentró a 1 ml empleando el concentrador Turvovap II mediante corriente de nitrógeno. Se cambió el disolvente a etilacetato y se añadieron 50 µl de patrón interno pentacloronitrobenceno de 10 µg/ml, quedando con una concentración de 0.5 µg/ml para el control del análisis en GC-MS-PTV.

Para el análisis se siguió el método EPA 8270, empleando un cromatógrafo de gases (Agilent-7890) equipado con un detector selectivo de masas (Agilent-5975a) e inyector PTV con columna DBS-5MS (0.25 mm x 30 m x 0.25 μ m) y flujo de He de 1ml/min. Se inyectaron 15 μ l con un gradiente de temperatura en el PTV de 90°C a 275 °C en 0.1 min. La temperatura del horno inicialmente fue de 90°C aumentando hasta 300°C con una rampa de 6°C/ min.

Se identificó el TR de cada compuesto y se cuantificaron en modo SIM, tomando los iones primarios y secundarios característicos de cada uno (Tabla 4.6). Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley.

Tabla 4.6. Iones primarios y secundarios específicos de cada pesticida

Intervalo (min)	Compuestos	ión 1º	ión 2º
22.41-24.10	Tetra-m-xileno (PS) 0.4 mg/kg	244	136, 171
24.10-24.20	α -HCH	181	183, 109
24.20-25.03	Hexaclorobenceno	284	249, 183
25.03-25.16	β -HCH	181	183, 109
25.16-25.37	Pentanitrobenceno (PI) 0.5 μ g/ml	237	215, 295
25.37-26.42	γ -HCH (lindano)	181	183, 109
26.42-28.05	δ -HCH	181	183, 109
28.05-29.32	Heptacloro	100	382, 274
29.32-30.74	Aldrín	66	263, 220
30.74-31.56	Heptacloro epóxido B	353	355, 351
31.56-32.00	γ -Clordano	373	375, 371
32.00-32.01	Endosulfán I	195	241, 339*
32.01-32.63	α -clordano	373	375, 371
32.63-32.92	4,4'-DDE	246	318, 248
32.92-33.64	Dieldrín	263	265, 79
33.64-33.98	Endrín	263	82, 81
33.98-34.08	Endosulfán II	195	241, 339
34.08-34.43	4,4'-DDD	235	237
34.43-35.21	Endrín aldehído	345	250, 67
35.21-35.37	Endosulfán sulfato	272	274, 387
35.37-36.81	4,4'-DDT	235	237
36.81-37.06	Endrín cetona	317	67, 315
37.06-42.06	Metoxicloro	224	228, 212
42.4	Decaclorobifenil (PS) 0.4 mg/kg	428	426, 212

La concentración para cada pesticida se calculó según la siguiente expresión:

$$\text{Concentración}(\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{A, \text{pesticida} \times C, \text{Pi} \times V, \text{extracto}}{RF \times A, \text{Pi} \times Ws}$$

- A, pesticida: área
- C, Pi: concentración patrón interno $\mu\text{g}/\text{ml}$
- V, extracto: volumen extracto, ml
- RF: factor de respuesta promedio de cada pesticida respecto al PI.
- A, PI: área del patrón de interno
- Ws: peso seco del suelo (gr)

La concentración de los pesticidas se corrigió según la recuperación del patrón subrogado y de la muestra de control:

- Recuperación del PS: controla si ha habido alguna pérdida en alguna etapa de extracción o análisis.

% Recuperación PS = concentración PS en la muestra / concentración inicial PS añadida

Concentración corregida pesticidas muestra (ppm) = Concentración pesticidas muestra calculada x 100 / % Recuperación PS

- Recuperación calculada en la muestra de control: Se calcula la recuperación para cada pesticida:

% Recuperación= concentración calculada pesticidas / concentración añadida pesticidas de control

Concentración corregida pesticidas muestra (ppm) = Concentración pesticidas muestra calculada x 100 / % Recuperación pesticidas en la muestra de control.

4.4.3. BIOMARCADORES

Para su extracción y análisis se elaboraron sendos métodos específicos en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular (LEB) que aparecen en Ortiz *et al.* (2016a, b). Además de las muestras de sedimento de la laguna y de la cuenca se analizaron muestras de materiales que constituyen el margen de la cuenca y plantas actuales con estos mismos protocolos.

Las muestras de sedimento con un peso comprendido entre 4 y 5 g se secaron a 50°C durante 24 h y se trituraron en un mortero de ágata. Las muestras de los materiales del área fuente tenían un peso de 5 g. El peso de las muestras de plantas actuales osciló entre 0.28 y 1.56 g.

A continuación se introdujeron en un equipo de extracción sólida ASE-200, que sustituye al antiguo sistema de extracción soxhlet, con las condiciones de trabajo diseñadas en el LEB: temperatura de 175°C, presión 1500 psi y mezcla de disolventes diclorometano/metanol 2:1. La fase de calentamiento fue de 8 min y el tiempo de extracción de 5 min.

Los extractos se evaporaron a sequedad en un evaporador rotativo. Se extrajeron con 2 ml de diclorometano, se pasaron a viales roscados con tapones de teflón y se llevaron a sequedad. Dado que muchos compuestos

orgánicos no pueden analizarse en condiciones óptimas por cromatografía de gases debido a su baja volatilidad y/o baja separación en columnas de baja polaridad, se recurrió a derivatización para hacerlos más volátiles mediante metilación de los grupos carboxilo de ácidos grasos libres, hidroxiácidos y grupos fenólicos. Para ello, una vez seca la muestra, se añadió 0.0.1 ml de metanol y 0.025 ml de una solución de trimetilsilildiazometano 2 M en hexano y se mantuvo 20 min en el baño de ultrasonidos. A continuación se evaporó con nitrógeno hasta sequedad, se disolvió en 1 ml de diclorometano en el momento de su análisis y se añadió decafluorobifenilo como patrón interno (10 µL de una concentración de 100 µg/ml, para obtener una concentración de 1 µg/ml en el vial con la muestra).

Para el análisis se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 con detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5973 (Fig. 4.17) con corriente de helio y una columna HP-5MS (250m x 0.25 mm x 0,20 µm). La temperatura inicial del horno fue de 60°C ascendiendo con un gradiente de 6 °C / min hasta 300°C, manteniéndola durante 20 min. La temperatura del inyector fue de 275°C.

Los cromatogramas se interpretaron empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard y la biblioteca Wiley. El objetivo de la interpretación de resultados mediante este programa fue identificar los valores numéricos correspondientes a los picos de los cromatogramas. Los alcanos se identificaron a partir del ión 57 y los ácidos a partir del ión 74.

Figura 4.17. Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 con detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5973 del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular.

5. TOC

La concentración del carbono orgánico total (TOC) representa el contenido de materia orgánica que hay en los sedimentos (Meyers, 2003). Refleja, principalmente, la cantidad de materia orgánica que no sufre remineralización durante la sedimentación y, su abundancia está influenciada por la cantidad de biomasa y la subsiguiente degradación durante la diagénesis.

Los valores del porcentaje de TOC se comparan en los capítulos siguientes con las concentraciones de PAHs, OCPs y biomarcadores tanto en los sedimentos de la laguna como en los suelos de la cuenca por lo que en este capítulo no se encuentra un apartado con la discusión.

5.1. RESULTADOS

5.1.1. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Los valores de TOC en los sedimentos de la laguna oscilan entre 2.365 % (muestra 0-5) y 0.005 % (muestra III-6) (ANEXO I – TOC). En cualquier caso los valores son bajos siendo, en la mayor parte de las muestras, inferiores a 0.030%. Únicamente hay tres muestras superan el valor de 1.80%. En el mapa de distribución de valores del TOC se observa que los máximos aparecen en la zona oeste de la laguna (Fig. 5.1).

Figura 5.1. Mapa de distribución de los valores de TOC en los sedimentos de la laguna.

5.1.2. SUELOS DE LA CUENCA

Los valores de TOC en los suelos de la cuenca varían entre 0.02976 % (muestra HI-45) y 0.0004 % (muestra HI-7) (ANEXO I – TOC). Al igual que sucede con los sedimentos de la laguna, los valores son muy bajos. En el mapa de distribución de valores del TOC se observa que los máximos aparecen en la zona sureste (Fig. 5.2).

Figura 5.2. Mapa de distribución de los valores de TOC en los suelos de la cuenca.

6. PAHS

Los PAHs son hidrocarburos policíclicos aromáticos cuya estructura básica es el benceno. Aparecen de manera natural en los combustibles fósiles (carbón y petróleo) y en los productos de su combustión incompleta o de otros materiales orgánicos. Cada una de estas fuentes produce unos PAHs determinados (Colombo *et al.*, 1989; Benlahcen *et al.*, 1997). Una vez generados, los PAHs se incorporan a los sedimentos como resultado de la escorrentía procedente de áreas urbanas y vías de comunicación (Hoffman *et al.*, 1984; Brown *et al.*, 1985). En general tienen una baja solubilidad en agua aunque permanecen ligados a partículas favoreciendo su transporte y dispersión. De hecho pueden ser aerotransportados.

Tienen una alta toxicidad y su degradación principal está ligada a la oxidación química, fotooxidación o biodegradación por microorganismos.

Los tipos de PAHs producidos dependen principalmente del material, la temperatura y la relación entre combustible y aire y, generalmente, se generan altos porcentajes de PAHs de 4 o más anillos (Benner *et al.*, 1990).

La liberación de hidrocarburos a través de la infiltración, derrames de petróleo y productos del refino del petróleo contabilizan en el origen petrogénico (no media combustión), caracterizado por la presencia de PAHs con 3 o menos anillos (Benner *et al.*, 1990; Porte *et al.*, 2000). Las fuentes naturales de PAHs también incluyen precursores terrestres.

En este capítulo se describe la concentración de los PAHs y su distribución en las aguas y sedimentos de la Laguna de El Hito, así como en la cuenca, para

evaluar el grado de contaminación e identificar las posibles fuentes. Los resultados preliminares del estudio de PAHs aparecen en Sánchez-Palencia *et al.* (2015a,b).

6.1. RESULTADOS

6.1.1. AGUA

Se determinan los siguientes PAHs: benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, que aparecen en el R.D. 1744/2003 (ANEXO II – PAHs), junto con el fluoranteno (Fig 6.1), ya que son los menos hidrofóbicos y permanecen en el agua. A excepción del benzo(ghi)perileno que contiene 6 anillos bencénicos y del fluoranteno que contiene 3, el resto presenta 5 anillos en su estructura.

Para el cálculo de la concentración se considera la recuperación de los PAHs en las muestras de control y el patrón subrogado añadido previamente a la extracción en el SPE.

En el perfil I se analizaron tres muestras (I-4, I-7 y I-10). En la I-4 se obtienen concentraciones de todos los PAHs estudiados mientras que en I-7 sólo aparece benzo(ghi)perileno (Tabla 6.1). En I-10 se obtienen todos los PAHs excepto el indeno(1,2,3-cd)pireno. La concentración más elevada se observa en la muestra I-4 con 0.013 µg/L de benzo(ghi)perileno.

Figura 6.1. Cromatograma de HPLC de una muestra de control de PAHs en aguas.

Tabla 6.1. Concentración de PAHs en las muestras del perfil I.

PAH	Concentración (µg/L)		
	I-4	I-7	I-10
Benzo(a)pireno	0.001	n.d.	0.001
Benzo(b)fluoranteno	0.001	n.d.	0.001
Benzo(ghi)perileno	0.013	0.002	0.001
Benzo(k)fluoranteno	0.002	n.d.	0.001
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.006	n.d.	n.d.
Fluoranteno	0.001	n.d.	n.d.

De las seis muestras del perfil II (II-1, II-5, II-7, II-11, II-13 y II-14) no se detectan PAHs en cuatro (II-1, II-5, II-7 y II-11) (Tabla 6.2). En la muestra II-13 se observa una concentración de 0.002 µg/L de indeno(1,2,3-cd)pireno y la II-14 presenta benzo(a)pireno (0.001 µg/L), benzo(b)fluoranteno (0.001 µg/L) y fluoranteno (0.002 µg/L).

Tabla 6.2. Concentración de PAHs en las muestras del perfil II.

PAH	Concentración (µg/L)					
	II-1	II-5	II-7	II-11	II-13	II-14
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.
Fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002

De las cuatro muestras recogidas en el perfil III (III-1, III-5, III-9 y III-11) no se encuentran PAHs en la III-11 (extremo sur) (Tabla 6.3). En la muestra III-1 se observa benzo(b)fluoranteno, en la III-5: benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno y fluoranteno y en la III-9 fluoranteno. Todos ellos con una concentración de 0.001 µg/L.

Tabla 6.3. Concentración de PAHs en las muestras del perfil III.

PAH	Concentración (µg/L)			
	III-1	III-5	III-9	III-11
Benzo(a)pireno	n.d.	0.001	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	0.001	0.001	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	0.001	0.001	n.d.

De las cinco muestras del perfil IV (IV-1, IV-3, IV-5, IV-7 y IV-8), únicamente no se observan PAHs en la muestra IV-1 (Tabla 6.4). La IV-3 presenta benzo(ghi)perileno, la IV-5 benzo(b)fluoranteno y fluoranteno, la IV-7 benzo(b)fluoranteno y la IV-8 benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno y fluoranteno. Todos ellos con una concentración de 0.001 µg/L, al igual que en el perfil anterior.

Tabla 6.4. Concentración de PAHs en las muestras del perfil IV.

PAH	Concentración (µg/L)				
	IV-1	IV-3	IV-5	IV-7	IV-8
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	0.001	0.001	0.001
Benzo(ghi)perileno	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	n.d.	0.001	n.d.	0.001

En las cuatro muestras del perfil V (V-1, V-3, V-5 y V-7) las concentraciones son de 0.001 µg/L como en los dos perfiles anteriores (Tabla 6.5). La muestra V-1 presenta benzo(a)pireno, la V-3 fluoranteno, y las V-5 y V-7 benzo(b)fluoranteno.

Tabla 6.5. Concentración de PAHs en las muestras del perfil V.

PAH	Concentración (µg/L)			
	V-1	V-3	V-5	V-7
Benzo(a)pireno	0.001	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	0.001	0.001
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	0.001	n.d.	n.d.

Se realiza el mapa de distribución de las concentraciones de PAHs en el agua de la laguna empleando el método de interpolación “kriging” mediante el programa Surfer 10 (Fig. 6.2). Como puede observarse, las concentraciones más elevadas aparecen en el margen oeste, superando 0.020 µg/L. El resto de la laguna presenta valores muy bajos o por debajo del límite de detección.

En todos los casos, la concentración de los PAHs determinados no supera los niveles genéricos de referencia (NGR) para la salud humana establecidos en el R.D. 1744/2003 para aguas potables (Tabla 6.6; ANEXO II – PAHs).

Figura 6.2. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en el agua.

Tabla 6.6. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en aguas para la salud humana establecidos en R.D. 1744/2003.

PAH	NGR (µg/L)
Benzo(a)pireno	<0.01
Benzo(b)fluoranteno	Suma <0.10
Benzo(ghi)perileno	
Benzo(k)fluoranteno	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	
Fluoranteno	-----

Además del muestreo del agua de la laguna, se recogieron muestras en cuatro piezómetros situados alrededor de la misma (piezómetros sur-oeste, sur-este, oriental y norte) y en un pozo al este de la laguna (Fig. 4.2) en distintas épocas del año.

En el piezómetro sur-oeste (S-O) se tomaron tres muestras. En la recogida en julio de 2013, todos los PAHs se encuentran por debajo del límite de detección y en las tres restantes recogidas entre septiembre y octubre del mismo año, únicamente se aparece fluoranteno con concentración comprendida entre 0.005 y 0.006 µg/L (Tabla 6.7).

En el piezómetro sur-este (S-E) se recogieron tres muestras. Al igual que ocurre en el piezómetro S-O no se observan PAHs en la muestra recogida en julio de 2013. En las dos muestras restantes recogidas entre septiembre y octubre del mismo año aparecen concentraciones de fluoranteno entre 0.001 µg/L y 0.003 µg/L.

Tabla 6.7. Concentración de PAHs de los piezómetros sur-oeste y sur-este.

PAH	Concentración (µg/L)					
	S-O julio'13	S-E julio'13	S-O sept'13	S-E sept'13	S-O oct'13	S-E oct'13
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	n.d.	0.006	0.003	0.005	0.001

En el piezómetro oriental, la muestra recogida en octubre de 2013 contiene varios PAHs: benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno en concentraciones de 0.001 µg/L, 0.003 µg/L y 0.002 µg/L respectivamente (Tabla 6.8).

La muestra recogida en el piezómetro norte en octubre de 2013 presenta concentraciones de benzo(b)fluoranteno y fluoranteno de 0.001 µg/L (Tabla 6.8).

En el pozo de Montalbo se recogieron tres muestras entre agosto y septiembre de 2013. El único PAH que se obtiene es el fluoranteno con concentraciones comprendidas entre 0.002 µg/L y 0.003 µg/L, los restantes PAHs están por debajo del límite de detección (Tabla 6.9).

Tabla 6.8. Concentración de PAHs de los piezómetros oriental y norte.

PAH	Concentración (µg/L)	
	Oriental oct'13	Norte oct'13
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	0.001	0.001
Benzo(ghi)perileno	0.003	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.002	n.d.
Fluoranteno	n.d.	0.001

Cabe mencionar que, al igual que en el agua de la laguna, la concentración de los PAHs no supera los NGRs del R.D. 1744/2003.

Tabla 6.9. Concentración de PAHs del pozo de Montalbo.

PAH	Concentración (µg/L)	
	Pozo agosto'13	Pozo sept'13
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.
Fluoranteno	0.002	0.003

6.1.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

En el cálculo de la concentración de cada PAH se tiene en cuenta el análisis de muestras de control (Fig. 6.3). La concentración de los PAHs en las muestras también se determina a partir de patrones subrogados añadidos previamente a la extracción, aunque en ambos casos los resultados son similares (ANEXO II – PAHs). No obstante, se consideran las concentraciones calculadas según el primer método ya que presentan las condiciones más desfavorables (concentraciones más altas).

Para cada muestra se agrupan los PAHs atendiendo al número de anillos de benceno que contienen en su estructura. Esta agrupación responde a la similitud de sus propiedades. Se encuentran diferencias significativas entre las abundancias de los distintos grupos de PAHs. Los de 3 anillos son los compuestos más abundantes seguidos de los de 2, 4 y 5-6 anillos. La concentración media en la laguna es de 0.013 mg/kg, con un máximo de 0.053 mg/kg (VII-1).

Figura 6.3. Cromatograma de PAHs en sedimentos con una concentración de 2 µg/ml.

Al igual que con los PAHs en las aguas, se representan los valores de la concentración en mapas de distribución mediante el método de interpolación “kriging” utilizando el programa Surfer 10. Dado que en la muestra I-4 se

detectan valores de concentración bastante más elevados que en el resto, por lo que en la descripción del conjunto no se han tenido en cuenta.

Como puede observarse en el mapa de distribución de las concentraciones totales de PAHs (suma de PAHs de 2, 3, 4 y 5-6 anillos) (Fig. 6.4), las más elevadas se encuentran en la mitad este con varios máximos, alcanzando 0.050 mg/kg (muestra VII-1) próximo a la carretera CM-3120 y a Montalbo. En el suroeste de la laguna se obtienen máximos más bajos de 0.040 mg/kg (muestras: 0-7, I-1 y I-2).

Figura 6.4. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en el sedimento de la laguna.

Teniendo en cuenta las fotofacies de la laguna (Fig. 3.18) identificadas en Torres *et al.* (2015) y descritas en el apartado de 3.2, la Facies 4 (zona vegetada con gramíneas), que bordea a la laguna, presenta las mayores

concentraciones por muestra: 0.020 mg/kg. El resto presenta valores comprendidos entre 0.010 y 0.017 mg/kg.

Los PAHs de dos anillos determinados son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno. La concentración total por muestra oscila entre 9.8×10^{-5} mg/kg y 0.017 mg/kg (muestras I-2, V-4 y V-5) y el naftaleno aparece como el más abundante (Tabla 6.10), supone el 52.7%, seguido del fluoreno (30.4%), acenafteno (6.4%) y acenaftileno (10.5 %). Del total de PAHs, el grupo de dos anillos supone el 24.4%, siendo el naftaleno el más abundante después del fenantreno con un 12.8%.

Tabla 6.10. Concentración media de los PAHs en el sedimento de la Laguna de El Hito y porcentaje respecto al total y en cada grupo.

Grupo PAHs	PAH	% en cada grupo	% del total	Concentración media (mg/kg)
2 anillos 24.4%	Naftaleno	52.7	12.8	0.00174
	Acenaftileno	10.6	2.6	0.00035
	Acenafteno	6.4	1.6	0.00021
	Fluoreno	30.4	7.4	0.00100
3 anillos 54%	Fenantreno	75.2	40.6	0.00550
	Antraceno	3.4	1.9	0.00025
	Fluoranteno	21.3	11.5	0.00156
4 anillos 15.1%	Pireno	53.2	8.0	0.00109
	Benzo[a]antraceno	16.8	2.5	0.00034
	Criseno	30.0	4.5	0.00061
5-6 anillos 6.6%	Benzo[b]fluoranteno	24.8	1.6	0.00022
	Benzo[k]fluoranteno	10.0	0.7	0.00009
	Benzo[e]pireno	7.5	0.5	0.00007
	Benzo[a]pireno	4.6	0.3	0.00004
	Perileno	0.3	0.0	2.6×10^{-6}
	Dibenzo[a,h]antraceno	30.4	2.0	0.00027
	Indeno[1,2,3-cd]pireno	21.6	1.4	0.00019
	Benzo[ghi]perileno	0.7	0.0	0.00001

Su distribución en el sedimento de la laguna alcanza sus dos máximos más elevados en la mitad sur, uno hacia el este cercano a la carretera CM-3120 y el otro hacia el oeste, ambos con 0.017 mg/kg (I-2, V-4 y V-5) (Fig. 6.5). Se aprecia un máximo menor en la mitad este, cercano también a la carretera CM-3120, siendo su punto de mayor concentración 0.013 mg/kg (V-8). La parte central de la laguna no supera la concentración de 0.005 mg/kg.

Figura 6.5. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de dos anillos en el sedimento de la laguna.

Los PAHs de tres anillos determinados son: fenantreno, antraceno y fluoranteno. La concentración por muestra oscila entre 4×10^{-5} mg/kg y 0.033 mg/kg (muestra 0-7) y el fenantreno aparece como el más abundante, representa el 75.2% (Tabla 6.10), seguido del fluoranteno (21.3%) y antraceno (3.4%). Del total de PAHs, de los que el grupo de tres anillos supone el 54%, el

fenantreno es el más abundante con un 40.6%, el fluoranteno ocupa el tercer lugar con un 11.5%.

En el mapa de distribución se observan varios máximos con concentraciones cercanas a 0.030 mg/kg (0-7, I-1 y V-8) (Fig. 6.6), uno en el noroeste y dos en la mitad sur, uno de ellos cercano a la CM-3120. Aparece un máximo menor (0.023 mg/kg) en la parte central de la laguna (muestra III-4), pero a pesar de este valor aislado, las concentraciones más bajas se observan en esta zona y en la sureste, siendo inferiores a 0.008 mg/kg en su mayoría.

Figura 6.6. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de tres anillos en el sedimento de la laguna.

Los PAHs de cuatro anillos identificados son: pireno, benzo[a]antraceno y criseno. La concentración por muestra varía desde 1×10^{-4} mg/kg hasta 0.007 mg/kg (muestras 0-7, I-2 y V-8). Dentro de este grupo, el pireno es el más

abundante representando el 53.2% (Tabla 6.10), seguido del criseno (30%) y benzo[a]antraceno (16.8%). Del total de PAHs, este grupo supone el 15.1%.

En el mapa de distribución se observan los máximos que alcanzan 0.007 mg/kg (muestras 0-7, I-2 y V-8) en el noroeste y en la mitad sur, uno de ellos cercano a la carretera CM-3120 (Fig. 6.7). Los valores más bajos se sitúan en el centro y en la zona sureste al igual que en el mapa de la concentración de PAHs de 3 anillos (Fig. 6.6)

Figura 6.7. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cuatro anillos en el sedimento de la laguna.

Los PAHs de cinco anillos determinados son: benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno y dibenzo[a,h]antraceno. De seis anillos se determina benzo[ghi]perileno. La abundancia de estos compuestos está, en muchos

casos, por debajo del límite de detección. La concentración por muestra varía desde 3.5×10^{-5} mg/kg hasta 0.033 mg/kg (muestra VII-1). En este grupo el dibenzo[a,h]antraceno es el más abundante representando el 30.4% (Tabla 6.10), seguido del benzo[b]fluoranteno (24.8%), indeno[1,2,3-cd]pireno (21.6%), y benzo[k]fluoranteno (10%), el resto se encuentra por debajo de este valor. Del total de PAHs, este grupo supone el 6.6%.

Su distribución en el sedimento de la laguna alcanza el máximo de 0.033 mg/kg (muestra VII-1) en el noreste muy próximo a Montalbo y a la carretera CM-3120 (Fig. 6.8). Se aprecia también un pequeño máximo de 0.005 mg/kg (muestra I-2) al suroeste. Las concentraciones más bajas se observan en la parte central de la laguna, siendo inferiores a 0.003 mg/kg.

Figura 6.8. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cinco y seis anillos en el sedimento de la laguna.

Las concentraciones de PAHs se comparan con los niveles genéricos de referencia (NGR) para la salud humana en los distintos usos del suelo y para los ecosistemas en organismos del suelo, acuáticos y vertebrados terrestres según el R.D. 09/2005 (Tablas 6.11 y 6.12; ANEXO II – PAHs). Cabe mencionar que en la Directiva 2008/105/EC de la Unión Europea se consideran especialmente contaminantes en los suelos los siguientes PAHs: benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd) pireno, fluoranteno y naftaleno. Es reseñable que en la legislación no se establecen los NGR para el fenantreno.

Naftaleno y fenantreno son los PAHs con las concentraciones más elevadas en el sedimento, aun así, en ningún caso se superan estos niveles.

En la muestra I-4 hay valores muy elevados en comparación con el resto de las muestras: 0.005 mg/kg de naftaleno, 0.012 mg/kg de acenafteno, 0.020 mg/kg de fluoreno, 0.080 mg/kg de fenantreno, 0.013 mg/kg de fluoranteno y 0.010 mg/kg de pireno). De todos ellos únicamente el fluoreno y pireno superarían los NGRs en organismos acuáticos de los ecosistemas.

Tabla 6.11. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en sedimentos para la salud humana establecidos en el R.D. 09/2005.

PAH	Uso industrial (mg/Kg)	Uso urbano (mg/Kg)	Otros usos (mg/Kg)
Naftaleno	10	8	1
Acenaftileno	-----	-----	-----
Acenafteno	100	60	6
Fluoreno	100	50	5
Fenantreno	-----	-----	-----
Antraceno	100	100	45
Fluoranteno	100	80	8
Pireno	100	60	6
Benzo[a]antraceno	20	2	0.2
Criseno	100	100	20
Benzo[b]fluoranteno	20	2	0.2
Benzo[k]fluoranteno	100	20	2
Benzo[e]pireno	-----	-----	-----
Benzo[a]pireno	2	0.2	0.02
Perileno	-----	-----	-----
Indeno[1,2,3-cd]pireno	30	3	0.3
Dibenzo[a,h]antraceno	3	0.3	0.03
Benzo[ghi]perileno	-----	-----	-----

Tabla 6.12. Niveles Genéricos de Referencia de los PAHs en sedimentos para los ecosistemas establecidos en el R.D. 09/2005.

PAH	Organismos del suelo (mg/kg)	Organismos acuáticos (mg/kg)	Vertebrados terrestres (mg/kg)
Naftaleno	0.1	0.05	0.06
Acenaftileno	-----	-----	-----
Acenafteno	-----	0.02	4.85
Fluoreno	0.22	0.02	2.84
Fenantreno	-----	-----	-----
Antraceno	-----	0.01	22
Fluoranteno	1	0.03	1.96
Pireno	-----	0.01	1.2
Benzo[a]antraceno	3.8	0.01	-----
Criseno	-----	-----	-----
Benzo[b]fluoranteno	-----	-----	-----
Benzo[k]fluoranteno	-----	-----	-----
Benzo[e]pireno	-----	-----	-----
Benzo[a]pireno	0.15	0.01	-----
Perileno	-----	-----	-----
Indeno[1,2,3-cd]pireno	-----	-----	-----
Dibenzo[a,h]antraceno	-----	-----	-----
Benzo[ghi]perileno	-----	-----	-----

6.1.3. SUELOS DE LA CUENCA

Se determinan los mismos compuestos que en las muestras de sedimento de la laguna (ANEXO II – PAHs) y por tanto la descripción de los resultados de las concentraciones obtenidas se lleva a cabo atendiendo al número de anillos de benceno.

Se encuentran diferencias notables entre las abundancias de los distintos grupos de PAHs. Los PAHs de 3 anillos son los más abundantes seguidos de

los de 2, 4 y 5-6 anillos. La concentración media de PAHs en la cuenca es de 0.016 mg/kg, en un rango de 0.003 mg/kg a 0.097 mg/kg (muestra HI-6).

En el mapa de distribución de la suma de concentraciones de PAHs (Fig. 6.9) se observa un máximo marcado en el noreste de 0.100 mg/kg aproximadamente (muestra HI-6). Se aprecian algunos valores elevados que alcanzan los 0.040 mg/kg, llegando a 0.060 mg/kg en la muestra HI-50. situada en el área de la laguna.

Figura 6.9. Mapa de distribución de la concentración total de PAHs en los suelos de la cuenca.

La concentración total del grupo de dos anillos oscila entre 5×10^{-4} mg/kg (muestra HI-38) y 0.015 mg/kg (muestra HI-24). El naftaleno aparece como el más abundante y representa el 76.59% (Tabla 6.13), seguido del fluoreno (15.39%), acenaftileno (4.4%) y acenafteno (3.62%). Del total de PAHs, de los que el grupo de dos anillos supone el 28.62%, el naftaleno es el más abundante después del fenantreno con un 21.92%.

La distribución de PAHs de dos anillos en los suelos de la cuenca (Fig. 6.10) alcanza varios máximos que superan el valor de 0.010 mg/kg (muestras HI-24, HI-28, HI-32, HI-33, HI-34) en la mitad sur, principalmente en las zonas este y oeste. El área correspondiente a la laguna presenta valores por debajo de 0.003 mg/kg en su mayoría.

Tabla 6.13. Concentración media de los PAHs presentes en los suelos de la cuenca y porcentaje respecto al total y en cada grupo.

Grupo PAHs	PAH	% en cada grupo	% del total	Concentración media (mg/kg)
2 anillos 28.6%	Naftaleno	76.6	21.9	0.00365
	Acenaftileno	4.4	1.3	0.00021
	Acenafteno	3.6	1.0	0.00017
	Fluoreno	15.4	4.4	0.00073
3 anillos 37.9%	Fenantreno	72.0	27.2	0.00453
	Antraceno	1.4	0.5	0.00009
	Fluoranteno	26.6	10.1	0.00168
4 anillos 17.2%	Pireno	41.2	7.1	0.00118
	Benzo[a]antraceno	24.6	4.2	0.00070
	Criseno	34.3	5.9	0.00098
5-6 anillos 16.3%	Benzo[b]fluoranteno	26.1	4.3	0.00071
	Benzo[k]fluoranteno	11.1	1.8	0.00030
	Benzo[e]pireno	16.8	2.7	0.00046
	Benzo[a]pireno	12.6	2.0	0.00034
	Perileno	----	----	0.00000
	Dibenzo[a,h]antraceno	----	----	0.00000
	Indeno[1,2,3-cd]pireno	16.1	2.6	0.00044
	Benzo[ghi]perileno	17.3	2.8	0.00047

Figura 6.10. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de dos anillos en los suelos de la cuenca.

La concentración total del grupo de tres anillos oscila entre 7×10^{-4} mg/kg (muestra HI-9) y 0.044 mg/kg (muestra HI-50) y el fenantreno es el más abundante representando el 71.96% (Tabla 6.13), seguido del fluoranteno (26.64%) y antraceno (1.4%). Del total de PAHs, de los que el grupo de tres anillos supone el 37.86%, el más abundante es el fenantreno: 27.25%, el fluoranteno ocupa el tercer lugar con un 10.1%.

En el mapa de distribución (Fig. 6.11) se observan niveles por debajo de 0.010 mg/kg en la mayoría de la cuenca. Se define el máximo de 0.044 mg/kg (muestra HI-50) sobre la parte este de la laguna cercano a Montalbo y a la carretera CM-3120. Se aprecian máximos menores en la mitad sur, principalmente en las zonas este y oeste (al igual que en los PAHs de 2 anillos) que superan los 0.020 mg/kg (muestras HI-28, HI-32 y HI-33), también se observa un máximo menos elevado al lado de la autovía A-3.

Figura 6.11. Mapa de distribución de la concentración PAHs de tres anillos en los suelos de la cuenca.

La concentración total del grupo de cuatro anillos oscila entre 7×10^{-4} mg/kg (muestra HI-30) y 0.022 mg/kg (muestra HI-6). El pireno es el más abundante representando el 41.17% (Tabla 6.13), seguido del criseno (34.28%) y benzo[a]antraceno (24.56%). Del total de PAHs, este grupo supone el 17.23%.

En su distribución (Fig. 6.12) se observa el máximo de 0.022 mg/kg (HI-6) situado al norte de Montalbo sobre la autovía A-3. Otro máximo situado sobre la parte este de la laguna cercano a Montalbo y a la CM-3120 supera 0.010 (HI-50) mg/kg. En el resto de la cuenca mayoritariamente se obtienen valores por debajo de 0.005 mg/kg.

Figura 6.12. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de cuatro anillos en los suelos de la cuenca.

En el grupo de PAHs de cinco y seis anillos no aparecen perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno al estar por debajo del límite de detección.

La concentración por muestra oscila entre n.d. y 0.056 mg/kg (muestra HI-6). El benzo[b]fluoranteno es el más abundante representando el 26.1% (Tabla 6.13), seguido del benzo[ghi]perileno (17.3%), benzo[e]pireno (16.8%), dibenzo[a,h]antraceno (16.1%), benzo[a]pireno (12.5%) y benzo[k]fluoranteno (11.1%). Del total de PAHs, este grupo supone el 17.23%.

Las concentraciones de PAHs de cinco y seis anillos se encuentran, generalmente, por debajo del valor 0.010 mg/kg (Fig. 6.13) y, en algunos casos, por debajo del límite de detección. Como sucede en el mapa de distribución de PAHs de 3 y 4 anillos, se localiza el valor máximo de 0.056 mg/kg (HI-6) en la zona de la autovía A-3 y al norte de Montalbo.

Como dato importante cabe reseñar que en ningún caso se superan los niveles genéricos de referencia para salud humana o ecosistemas (ANEXO II – PAHs).

Figura 6.13. Mapa de distribución de la concentración de PAHs de 5 y 6 anillos en los suelos de la cuenca.

6.1.4. AGLOMERADO ASFÁLTICO

De la muestra recogida en la carretera CU-V-3131 se analizó una submuestra interior y otra de la superficie, en esta última no se detectan concentraciones de ningún PAH, y en la interior se obtiene una concentración de 0.146 mg/kg de criseno y 0.295 mg/kg de perileno (Tabla 6.14).

En la muestra de la CM-3120 se analiza una submuestra interior, otra de la superficie y otra del total (mezcla). Se encuentra una diferencia significativa entre las abundancias del grupo de PAHs de 2 anillos y el resto, obteniéndose una concentración de 0.240 mg/kg en PAHs de 2 anillos, 3.400 mg/kg en PAHs de 3 y 4 anillos y 4.23 mg/kg en PAHs de 5-6 anillos (Tabla 6.14). Los valores más elevados corresponden a la muestra del total.

Tabla 6.14. Concentraciones de PAHs en el aglomerado asfáltico de las carreteras CU-V-3131 y CM-3120.

PAH	CU-V-3131 Sup. (mg/kg)	CU-V-3131 Int. (mg/kg)	CM-3120 Sup. (mg/kg)	CM-3120 Int. (mg/kg)	CM-3120 Total (mg/kg)
naftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
acenaftileno	n.d.	n.d.	0.038	0.035	0.079
acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	0.014
fluoreno	n.d.	n.d.	0.008	0.020	0.040
fenantreno	n.d.	n.d.	0.322	0.599	0.999
antraceno	n.d.	n.d.	0.051	0.102	0.203
fluoranteno	n.d.	n.d.	0.297	0.230	0.599
pireno	n.d.	n.d.	0.164	0.143	0.410
benzo (a) antraceno	n.d.	n.d.	0.405	0.122	0.423
criseno	n.d.	0.146	0.532	0.363	0.849
benzo (b) fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzo (k) fluoranteno	n.d.	n.d.	0.246	0.138	0.281
benzo (e) pireno	n.d.	n.d.	0.290	0.193	0.364
benzo (a) pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.270
perileno	n.d.	0.295	0.706	0.844	0.903
dibenzo (a,h) antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno (1,2,3-cd) pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzo (g,h,i) perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

En la fig. 6.14 se observan las diferencias entre cromatogramas de la muestra del aglomerado asfáltico de la carretera CU-V-3131 en la que prácticamente no se detectan PAHs, únicamente criseno y perileno (se observa en cambio una "montaña" de compuestos denominada "unresolved complex mixture"), y la muestra del aglomerado asfáltico de la CM-3120 con numerosos PAHs.

Figura 6.14. Cromatogramas de las muestras de aglomerado asfáltico de las carreteras CU-V-3131 (izquierda) y CM-3120 (derecha).

Para valorar estas concentraciones, se comparan con los NGRs en suelos para la salud humana y ecosistemas (Tablas 6.11 y 6.12). Se superan estos valores para la salud humana en las muestras de la carretera CM-3120 de la superficie y del total para el benzo[a]antraceno en otros usos del suelo (0.405 mg/kg y 0.423 mg/kg respectivamente) (Tabla 6.11). En la muestra total se superan además los NGRs del benzo[a]pireno en otros usos del suelo y en uso urbano (0.270 mg/kg).

Se superan los NGRs para los ecosistemas en todas las muestras de la carretera CM-3120 (Tabla 6.12):

- En la muestra de la superficie se sobrepasan para: antraceno (0.0519 mg/kg), fluoranteno (0.297 mg/kg), pireno (0.164 mg/kg) y benzo[a]antraceno (0.405 mg/kg) en organismos acuáticos.
- En la muestra del interior se sobrepasan para: fluoreno (0.020 mg/kg) antraceno (0.102 mg/kg), fluoranteno (0.230 mg/kg), pireno (0.143 mg/kg) y benzo[a]antraceno (0.122 mg/kg) en organismos acuáticos.
- En la muestra del total se superan para: fluoreno (0.040 mg/kg) antraceno (0.203 mg/kg), fluoranteno (0.599 mg/kg), pireno (0.410 mg/kg), benzo[a]antraceno (0.423 mg/kg) y benzo[a]pireno (0.270 mg/kg) en organismos acuáticos y también benzo[a]pireno en organismos del suelo.

6.2. DISCUSIÓN

Los PAHs se encuentran en el medio físico de forma natural, o a través de la actividad antrópica: quema de leña, incineración, escapes de automóviles y camiones, asfalto, entre otros (Letzel *et al.*, 1999). También pueden incorporarse tanto al agua como al suelo a través de vertidos procedentes de instalaciones industriales y plantas de tratamiento de aguas residuales, y pueden ser liberados a los suelos en los vertederos de desechos peligrosos.

La movilidad de los PAHs depende de sus propiedades, como la solubilidad en agua y su capacidad de evaporación. En general, los PAHs tienen una baja

solubilidad en agua, pero se pueden adherir a las partículas que son arrastradas por la escorrentía superficial, pudiendo llegar a los acuíferos (Rogers *et al.*, 2002). Desde las aguas superficiales, algunos PAHs se evaporan a la atmósfera, aunque la mayoría se adhieren a las partículas, sedimentándose en ríos o lagos.

En el aire están presentes en forma de vapor o ligados a pequeñas partículas sólidas, pudiendo viajar a través de largas distancias antes de depositarse en el terreno o en el agua por causa de las precipitaciones o por la sedimentación de partículas.

En el suelo, frecuentemente los PAHs están adheridos a las partículas, aunque algunos pueden evaporarse. Asimismo, algunos PAHs en los suelos pueden contaminar el agua subterránea.

En los siguientes epígrafes se analizan los resultados obtenidos en el agua de la laguna y piezómetros, así como en el sedimento de la laguna y cuenca con el objeto de evaluar el grado de contaminación y su origen.

6.2.1. AGUA

Los PAHs son carcinogénicos, especialmente benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno y criseno (Christiensen *et al.*, 1975; Mastran *et al.*, 1994). Sin embargo, los estudios de contaminación de aguas se han centrado más bien en los metales pesados. Por tanto, se hace necesario el estudio de los

PAHs en el agua de El Hito ya que es una reserva de la biosfera. De hecho, el contenido de PAHs de plantas y animales que viven en el suelo o en el agua puede ser muchas veces mayor que el contenido de PAHs en el suelo o el agua.

Asimismo, Shutes (1984) y Maltby et al. (1995a,b) observaron un descenso de la diversidad ecológica en zonas afectadas por escorrentía procedente de autopistas en Inglaterra que contenían PAHs.

A pesar de la baja solubilidad en agua de los PAHs y de su naturaleza hidrofóbica, existen estudios que demuestran un arrastre de los mismos por escorrentía superficial en zonas urbanas (Hallhagen, 1973; Wakeham, 1977), generalmente asociados a partículas de grano fino, entre un 86% y 93% (MacKenzie y Hunter, 1979; Hoffman et al., 1982).

En el mapa de distribución de la concentración de PAHs (Fig. 6.2) en el agua se observa que las concentraciones más elevadas corresponden en cierta medida con máximos en el mapa de distribución de PAHs de cinco y seis anillos en el sedimento (Fig. 6.8). No es de extrañar puesto que los PAHs analizados en el agua a excepción del fluoranteno, son también de 5 y 6 anillos. No obstante, los valores más elevados en los sedimentos se encuentran en el área noreste, aunque esta zona ya corresponde a la zona más exterior de la laguna (perfiles VI y VII; Fig. 4.3) donde no se forma lámina de agua y, por tanto, no se recogieron muestras y no se tienen valores de PAHs en el agua.

Las concentraciones más altas de PAHs en el agua de la laguna se encuentran cerca de la localidad de El Hito, en las proximidades de un camino que parte de

esta localidad y pudiera estar ligado a un origen antropogénico por combustión de chimeneas o motores de coches-tractores.

Aunque en ningún caso se superan los NGRs para la salud humana y ecosistemas, cabe mencionar que en la legislación de aguas no se establece el NGR para el fluoranteno, siendo éste el único PAH encontrado en todas las muestras de los piezómetros: S-O, S-E, norte y el pozo de Montalbo. La predominancia de este PAH de tres anillos bencénicos suele estar ligada a combustión a altas temperaturas (Sanders *et al.* 2002), por lo que podría establecerse un origen antropogénico.

Asimismo, se observa la presencia de benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno en el piezómetro oriental y de benzo(b)fluoranteno en el piezómetro norte, aunque en bajas concentraciones, no observándose en las muestras recogidas en julio.

Se observa similitud en los contenidos de los piezómetros S-O y S-E tal y como muestra la Tabla 6.15: no aparecen PAHs en las muestras tomadas en julio y las de septiembre y octubre presentan únicamente fluoranteno. En la muestra I-4, la más cercana a ellos, se observan concentraciones de todos los PAHs por lo que poco se parece a las muestras de los piezómetros (Tabla 6.15). Los valores de este punto son el resultado de la proximidad a dos vías de acceso de la laguna.

La presencia de PAHs en el agua de estos piezómetros en el mes de octubre y no en julio pudiera estar ligado a procesos que contribuyen a la degradación de PAHs en aguas, como la oxidación química, la foto-oxidación, y la biodegradación con microorganismos acuáticos. Sin embargo, la causa que se

considera más probable sería que tras el verano y, como consecuencia de la escasez de lluvia y descenso del nivel freático, aumente su concentración. Asimismo, dado que la zona se deseca desde junio, los vehículos pueden atravesar la laguna y los tractores ocupan los campos para recoger la cosecha, siendo especialmente activos los situados en las cercanías de la localidad de El Hito.

Tabla 6.15. Comparación de la concentración de los piezómetros sur-oeste, sur-este y la muestra I-4 de la laguna.

PAH	Concentración (µg/L)						
	I-4	S-O julio'13	S-E julio'13	S-O sept'13	S-E sept'13	S-O oct'13	S-E oct'13
Benzo(a)pireno	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	0.002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	0.001	n.d.	n.d.	0.006	0.003	0.005	0.001

Al comparar los contenidos del piezómetro oriental con los de las muestras V-7 y IV-1, las más cercanas, no se observa relación ya que solamente en V-7 se determina la presencia de benzo(b)fluoranteno (Tabla 6.16). El análisis de este piezómetro en el que se detecta benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno, contrasta también con los de los piezómetros S-E y S-O en los que únicamente aparece fluoranteno. Esto puede deberse a que el

piezómetro oriental es el que se encuentra más próximo a la carretera CM-3120 (Fig. 4.2).

Tabla 6.16. Comparación de la concentración del piezómetro oriental con las muestras V-7 y IV-1 de la laguna.

PAH	Concentración (µg/L)		
	IV-1	V-7	Oriental oct'13
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	0.001	0.001
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	0.003
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	0.002
Fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.

No se observa correspondencia entre los valores de la muestra del piezómetro norte y la I-10. la más cercana, ya que ésta contiene benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno y benzo(k)fluoranteno y por tanto el único PAH que comparten es el benzo(b)fluoranteno, que aparece con la misma concentración (0.001 µg/L; Tabla 6.17). No es de extrañar la presencia de estos PAHs en la muestra I-10 de la laguna, ya que a 100 m aproximadamente se encuentra un camino (Fig. 4.2) y la emisión de los vehículos produciría estos PAHs.

Tabla 6.17. Comparación del piezómetro norte con la muestra I-10 de la laguna.

PAH	Concentración (µg/L)	
	I-10	Norte oct'13
Benzo(a)pireno	0.001	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	0.001	0.001
Benzo(ghi)perileno	0.010	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	0.002	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	0.001

6.2.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Como puede observarse en las Figs. 6.5 a 6.7, los PAHs de 2, 3 y 4 anillos presentan una distribución de la concentración muy similar. Para comprobar si se relacionan con el TOC, se calculan matrices de correlación (Tabla 6.18) con el programa STATISTICA.

Tabla 6.18. Matriz de correlación entre TOC y la concentración de PAHs de 2, 3, 4, y 5-6 anillos.

	2 anillos	3 anillos	4 anillos	5-6 anillos
TOC	<0.01	0.22	0.06	-0.07
	p=0.99	p=0.23	p=0.73	p=0.70
2 anillos		0.59	0.75	0.03
		p <0.01	p <0.01	p=0.78
3 anillos			0.89	0.21
			p <0.01	p=0.07
4 anillos				0.27
				p=0.02

La correlación entre PAHs de 3 y 4 anillos es la más alta ($r=0.89$), seguida de la de 2 y 4 anillos ($r=0.75$), y de 2 y 3 anillos que es la más baja ($r=0.59$). Los PAHs de 5-6 anillos no presentan correlación con el resto de los grupos, lo cual resulta evidente si se observa la distribución de concentración (Figs. 6.5 a 6.8). Esto puede explicarse por la escasa abundancia de estos PAHs (6.6%) en comparación con el resto (Tabla 6.10). No hay correlación entre TOC y las concentraciones de PAHs, lo que indica que hay otros compuestos que contribuyen de una manera más significativa al contenido total de materia orgánica.

En general, los PAHs de bajo peso molecular (2 y 3 anillos) están ligados a la combustión de baja a moderada temperatura (calefacciones de carbón y pequeña industria) y fuentes petrogénicas (Mai *et al.*, 2001, 2003). Por el contrario, los PAHs de 5 y 6 anillos están ligados a la combustión de alta temperatura (carbón y petróleo, grandes industrias, emisión de vehículos) (Mai *et al.*, 2003; Khalili *et al.*, 1995).

Es muy significativo que las concentraciones más altas de PAHs se encuentran en las proximidades a la carretera CM-3120 y cerca de un camino que parte de la localidad de El Hito. Ello puede estar ligado a un aporte de PAHs procedentes de la combustión en motores de vehículos.

De hecho, Crépineau-Ducoulombier y Rychen (2003) observan unos niveles de PAHs elevados asociados a autovías y aeropuertos, siendo los PAHs con más de cuatro anillos los que representaban el 86% de los PAHs en el suelo. De la misma manera, Hewitt *et al.* (1991), Pathirana *et al.* (1994) y Golomb *et al.* (2001) detectan una contaminación de PAHs en suelos ligados a vehículos.

Asimismo Beasley y Kneale (2001) observaron un incremento de 5 a 6 veces en la concentración de PAHs en zonas industriales y carreteras respecto a las rurales y establecieron el siguiente orden de zonas contaminadas por PAHs: carreteras>zonas industriales>zonas residenciales>zonas rurales.

Cabe resaltar que unos de los PAHs más abundantes en el sedimento de la laguna de El Hito son criseno, pireno, fenantreno y fluoranteno (Tabla 6.10), precisamente los más abundantes en suelos contaminados próximos a carreteras (Boxall y Maltby, 1997; Crépineau-Ducoulombier y Rychen, 2003). No obstante, hay PAHs persistentes en el medio físico, apareciendo frecuentemente ligados a la materia orgánica, principalmente el fenantreno es especialmente resistente a la degradación microbiana (Belviso *et al.*, 2005).

Cabe reseñar que los PAHs de mayor peso molecular (5 y 6 anillos) solamente están presentes en cantidades significativas en el asfalto (Wakeham *et al.*, 1980; Wang *et al.*, 1999), en otros componentes pesados y en el carbón (Yunker *et al.*, 2002). En general presentan una alta variabilidad en los

sedimentos porque están presentes en bajas concentraciones, cosa que ocurre en el Hito (Tabla 6.10).

ORIGEN DE PAHs EN LOS SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Las relaciones: antraceno/(antraceno+fenantreno), fluoranteno/(fluoranteno+pireno) y benzo[a]antraceno/(benzo[a]antraceno+criseno), en adelante ant/(ant+fen), flu/(flu+pir) y benz[a]ant/(benz[a]ant+cris), se emplean para discriminar entre origen petrogénico (o natural) y pirogénico (o antrópico) de los PAHs (Budzinski *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 2002; Hartman *et al.*, 2004; Lu, *et al.*, 2012).

El fenantreno es termoquímicamente más estable que el antraceno, y por tanto a temperaturas más bajas se genera de forma preferente (Alberty y Reif, 1988). Por tanto, relaciones de ant/(ant+fen) superiores a 0.1 son indicativas de procesos con altas temperaturas (pirogénico) como la combustión incompleta de materiales orgánicos (madera y carbón, emisiones de vehículos) (Budzinski *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). Valores de la relación ant/(ant+fen) inferiores a 0.1 marcan fuente petrogénica (Lu *et al.*, 2012).

Sin embargo, Yunker *et al.* (2002) observaron valores inferiores a 0.1 ligados a la combustión de lignito, diésel y fuel. De hecho, esta relación debe considerarse con cautela ya que el antraceno se degrada fotolíticamente en la atmósfera a una velocidad mucho mayor que sus isómeros, como el fenantreno (Kamens *et al.*, 1986, 1988; Masclet *et al.*, 1986; Behymer y Hites, 1988).

Asimismo, (Fraser *et al.*, 1998) demostraron que la concentración de antraceno en el aire de Los Ángeles es inferior al fenantreno debido a que sufre reacciones fotoquímicas más rápidas.

En los derivados del petróleo, el pireno es más abundante que el fluoranteno, mientras que en la combustión a altas temperaturas hay una predominancia de producción de fluoranteno (Wise *et al.*, 1988; Benner *et al.*, 1989, 1990; Baumard *et al.*, 1999). La relación flu/(flu+pir) superior a 0.5 es característica de la combustión de carbón, madera o hierba, y define fuentes pirogénicas (Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). Valores entre 0.4 y 0.5 indican la combustión ligada a vehículos marcando también origen pirogénico, mientras que si son inferiores a 0.4 indican fuentes petrogénicas (Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). Sin embargo, en ocasiones el gasoil no quemado tiene una baja proporción de fluoranteno (Benner *et al.*, 1999; Westerholm *et al.*, 2001). A diferencia del antraceno y fenantreno, el fluoranteno y pireno se degradan fotolíticamente a la misma velocidad (Masclet *et al.*, 1986; Behymer y Hites, 1988) por lo que la relación fluoranteno/pireno se mantiene a lo largo del tiempo y es más fiable para interpretar el origen de los PAHs (Yunker *et al.*, 2002).

Relaciones de benz[a]ant/(benz[a]ant+cris) superiores a 0.35 definen un origen pirogénico mientras que valores inferiores a 0.2 indican fuentes petrogénicas (Yunker *et al.*, 2002; Hartman *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2012).

El porcentaje de naftaleno respecto al total de PAHs también se puede emplear para determinar el origen de los PAHs: si es petrogénico, supera el 15% (Yang, 2000).

A partir de la situación de máximos de concentración de los distintos PAHs en los mapas de distribución se podría deducir un origen antropogénico en parte, ya que se encuentran próximos a las carreteras CM-3120 y CUV-3131 y al núcleo de Montalbo. Tal y como se describe en el apartado de resultados de los asfaltos, la carretera CM-3120 contiene cantidades significativas de PAHs, que se pueden transportar por escorrentía. Además, el tráfico de vehículos también podría generarlos. De hecho, Stuyk *et al.* (2007) observaron gran cantidad de PAHs en el sedimento próximo a autopistas de Holanda. Incluso, se podía superponer la concentración de PAHs al trazado de las carreteras. De acuerdo con van Metre *et al.* (2000) la concentración de PAHs en sedimentos se ha incrementado en los últimos 20-40 años, correlacionándose con el aumento del parque automovilístico, incluso en zonas donde no ha habido cambios importantes en el uso del suelo. De hecho, se observa un gradiente en la concentración de PAHs desde zonas urbanas e industriales a zonas rurales (Bomboi *et al.*, 1999).

En el mapa de distribución del índice ant/(ant+fen) se observan dos zonas con valores mayores de 0.1 (Fig. 6.15), indicando un origen pirogénico. Éstas se encuentran hacia el centro norte y centro sur de la laguna. En el resto de las muestras (la gran mayoría) se obtienen valores por debajo de 0.1, lo que marca origen petrogénico.

No obstante, de acuerdo con Boxall y Maltby (1997) el fenantreno es uno de los PAHs más abundantes ligados a la combustión en vehículos, aunque también es un compuesto muy resistente a la degradación microbiana (Belviso *et al.*, 2005), mientras que el antraceno se degrada a mayor velocidad (Kamens *et al.*, 1986, 1988; Masclet *et al.*, 1986; Behymer y Hites, 1988).

Figura 6.15. Mapa de distribución del índice $\text{ant}/(\text{ant}+\text{fen})$ en el sedimento de la laguna.

Los valores más altos de la relación $\text{flu}/(\text{flu}+\text{pir})$ se encuentran en el oeste, entre la carretera CU-V-3131 y un camino (Fig. 6.16). Todos los valores definen fuentes pirogénicas (>0.4), en su mayoría procedentes de la combustión de carbón, hierba o madera, aunque también hay puntos cercanos a Montalbo y a la carretera CM-3120 que indicarían combustión de fuel.

Los valores más elevados del índice $\text{benz[a]ant}/(\text{benz[a]ant}+\text{cris})$, se encuentran al este sobre la carretera CM-3120 y al oeste entre la carretera CU-V-3131 y un camino (Fig. 6.17), alcanzando el valor 1 e indicando un origen pirogénico. En la parte central de la laguna aparecen valores que superan 0.35, por tanto de origen pirogénico, y otros entre 0.2 y 0.35 cuyo origen no puede determinarse a partir de este índice.

Figura 6.16. Mapa de distribución del índice $\text{flu}/(\text{flu}+\text{pir})$ en el sedimento de la laguna.

Figura 6.17. Mapa de distribución del índice $\text{benz[a]ant}/(\text{benz[a]ant}+\text{cris})$ en el sedimento de la laguna.

En el sedimento de la laguna el porcentaje de naftaleno supera el 15% en gran parte de su zona central (Fig. 6.18), definiendo origen petrogénico. Las zonas este y oeste principalmente no superan el 15% por lo que se podría admitir un origen no petrogénico. Estas zonas coinciden con las de origen pirogénico más marcado en el índice anterior (Fig 6.17).

Figura 6.18. Mapa de distribución del índice %naftaleno en el sedimento de la laguna.

La disparidad de las conclusiones derivadas de la interpretación de los distintos índices sugiere que los PAHs proceden de fuentes mixtas, aunque es evidente que los valores más elevados de los mapas de distribución de los distintos grupos (Fig. 6.6 a 6.9) se encuentran sobre vías de acceso a la laguna o muy próximos.

Un origen antropogénico se puede atribuir a aportes ligados al aglomerado asfáltico principalmente de la carretera CM-3120 (en el que se encuentran cantidades significativas de PAHs), la circulación de vehículos por los caminos y vías de acceso que prácticamente cruzan la laguna, la vecindad de las poblaciones de El Hito y Montalbo (con un polígono industrial) y la quema de rastrojos, mientras que el origen petrogénico se relacionaría con combustibles inquemados que pudieran ser liberados por los tractores que pierden gasoil.

6.2.3. SUELOS DE LA CUENCA

Como puede observarse en las Figs 6.10 a 6.13 hay cierta correspondencia entre la distribución de concentraciones de los PAHs de 2 - 3 anillos, 3 - 4 y 4 - 5-6 anillos, que corrobora con los resultados de la matriz de correlación (Tabla 6.13). La correlación entre PAHs de 4 y 5-6 anillos es la más alta ($r=0.80$), seguida de la de 3 y 4 anillos ($r=0.63$), y de la de 2 y 3 anillos que es la más baja ($r=0.57$). Al igual que sucede con los sedimentos de la laguna no existe correlación significativa entre el TOC y los PAHs, por lo que hay otros compuestos que contribuyen de manera más significativa a la materia orgánica.

Tabla 6.19. Matriz de correlación entre TOC y la concentración de PAHs de 2, 3, 4, y 5-6 anillos.

	2 anillos	3 anillos	4 anillos	5-6 anillos
TOC	0.07	0.14	0.02	-0.15
	p=0.66	p=0.33	p=0.88	p=0.31
2 anillos		0.57	0.21	-0.07
		p <0.01	p=0.01	p=0.61
3 anillos			0.63	0.10
			p <0.01	p=0.50
4 anillos				0.80
				p <0.01

ORIGEN DE PAHS EN LOS SUELOS DE LA CUENCA

Para discriminar entre el origen pirolítico o petrogénico de los PAHs (Lu *et al.*, 2012), también se consideran en este caso las relaciones ant/(ant+fen), flu/(flu+pir) y benz[a]ant/(benz[a]ant+cris). También se emplea el porcentaje de naftaleno respecto al contenido de PAHs total en las muestras (Yang, 2000).

De los mapas de distribución se podría interpretar origen antropogénico en la mayoría de las muestras, ya que los máximos de concentración se encuentran próximos a la carretera CM-3120. a Montalbo y a la autovía A-3.

Sin embargo, en el mapa de distribución del índice ant/(ant+fen) no aparecen zonas con valores superiores a 0.1 (Fig. 6.19), lo que indica fuentes

petrogénicas. Los valores más elevados, por encima de 0.08, se sitúan hacia el este, muy cercanos a la localidad de El Hito.

Figura 6.19. Mapa de distribución del índice $\text{ant}/(\text{ant}+\text{fen})$ en los suelos de la cuenca.

No obstante, los valores de la relación $\text{flu}/(\text{flu}+\text{pir})$ se encuentran por encima de 0.5 y por tanto determinan fuentes pirogénicas procedentes de la combustión posiblemente de carbón, hierba o madera. Los puntos con valores más

elevados se encuentran principalmente en los márgenes este y oeste de la mitad sur (Fig. 6.20).

Figura 6.20. Mapa de distribución del índice $\text{flu}/(\text{flu}+\text{pir})$ en los suelos de la cuenca.

Los valores más elevados del índice $\text{benz[a]ant}/(\text{benz[a]ant}+\text{cris})$, se encuentran en la mitad norte, cerca de la autovía A-3, de la carretera CM-3120 y la localidad de Montalbo (Fig. 6.21) ligado al tránsito de vehículos. En la

mayor parte de la cuenca se supera el valor 0.35 indicando un origen pirogénico. No se observan valores por debajo de 0.2 por lo que no se justifican fuentes petrogénicas.

Figura 6.21. Mapa de distribución del índice $\text{benz[a]ant}/(\text{benz[a]ant}+\text{cris})$ en los suelos de la cuenca.

En la mayor parte de las muestras de suelos el porcentaje de naftaleno supera el 15% (Fig. 6.22), indicando un origen petrogénico. En algunas zonas al norte

de Montalbo y cercanas a la autovía A-3, al sur de Montalbo y próximas a la carretera CM-3120. y en el sur de la cuenca también sobre la carretera CM-3120 no superan el 15%, por lo que indicarían fuentes no petrogénicas.

Figura 6.22. Mapa de distribución del naftaleno (%) en suelos de la cuenca.

En conclusión, se deduce un origen mixto de los PAHs. Al igual que en la laguna, en el caso del origen antropogénico se interpreta que el aglomerado

asfáltico de la carretera CM-3120. la autovía A-3, el paso de vehículos, las poblaciones de El Hito y Montalbo y la posible quema de rastrojos son las posibles fuentes. (Fig. 6.23).

Se incluye un mapa de la cuenca con el fin de situar los posibles focos de emisión de los contaminantes (Fig. 6.23).

Figura 6.23. Mapa de la Cuenca de El Hito con la localización de posibles focos de contaminación. La línea azul define la cuenca hidrográfica.

Cabe mencionar que en el ambiente, estos contaminantes se encuentran frecuentemente adsorbidos a las partículas de suelo, disueltos en una fase

liquida no acuosa representada como “gotas” o films en la superficie del suelo o, como fase libre en aguas subterráneas de sitios contaminados (Wild y Jones, 1995; Alexander, 2000). El principal proceso de degradación de PAH en el ambiente es realizado por los microorganismos, implicando la selección de poblaciones con capacidades degradadoras específicas (Wattiau, 2000; Del Panno *et al.*, 2005).

En el aire los PAHs pueden degradarse a productos más estables al reaccionar con la luz solar y otros productos químicos, generalmente en un período de días o semanas. Su descomposición en la tierra y el agua generalmente es prolongada y es causada principalmente por la acción de microorganismos.

7. OCPs

Los OCPs son hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro que conforman un grupo de pesticidas desarrollados principalmente para controlar las plagas de insectos. Su producción y uso intensivo se inició en la década de 1930 en procesos industriales, como la producción de aislantes, y agrícolas (como pesticidas), siendo especialmente común el uso del DDT (diclorodifeniltricloroetano) a partir de 1943. De ahí en adelante y durante muchas décadas, este pesticida se ha empleado de forma masiva.

Aldrín, clordano, dieldrín, endrín, heptacloro, HCH (hexaclorociclohexano), lindano y toxafeno son OCPs integrantes de la llamada “docena sucia” que engloba a aquellos pesticidas que más problemas ambientales han generado.

De hecho, los OCPs se caracterizan por su gran acumulación en el tejido animal y su alta toxicidad (Wania and Mackay, 1995, 1999; Wania et al., 1997; Gouin et al., 2000; James et al., 2001; MacDonald et al., 2001). Actualmente están prohibidos en casi todos los países y para casi todos los usos, debido a sus problemas de acumulación, a su alta estabilidad química, su gran estabilidad a la luz y su difícil biodegradación (forman parte de los compuestos orgánicos persistentes-COPs). En algunos casos inclusive, se ha comprobado que son carcinogénicos y mutagénicos.

Muchos de estos compuestos están actualmente prohibidos desde la década de 1970 y 1980 (Mañosa et al., 2001; Guitart et al., 2005), pero se siguen usando en países del tercer mundo (Fry, 1995; FAO, 2015). Asimismo, en algunos casos existe un uso clandestino de debido a escasos controles internos agrícolas, aunque en muchos casos están presentes debido a su lenta

biodegradación (Mullié et al., 1992; Sanpera et al., 2003; Shunthirasingham et al., 2010).

La preocupación por sus posibles efectos adversos sobre la salud a largo plazo es alta ya que los OCPs tienen una vida media de 10 años o más, y debido a sus propiedades químicas tienen una gran capacidad para llegar a zonas remotas; pueden ser transportados a través de la atmósfera y acumularse en la materia orgánica del suelo y en los organismos vivos (ATSDR, 1996; 2002b).

Diversos estudios han mostrado que en España muchos de los alimentos de consumo habitual (carne, pescado, huevos, leche y derivados lácticos) contienen DDE, PCBs, HCB e isómeros de HCH. El aire y el consumo de agua son también vías de exposición ambiental.

Tienen una baja solubilidad en agua pero son transportados por escorrentía superficial adheridos a partículas (Gong et al., 2007; Yuan et al., 2013). También se depositan durante las precipitaciones ya que pueden permanecer en la atmósfera (ATSDR, 2002b).

Se ha comprobado también los efectos tóxicos en animales, principalmente en peces y aves (Ratcliffe, 1970; Rudd, 1972; Gilman et al., 1977; González et al., 1991; Fry, 1995; Morales et al., 2012; Piqué et al., 2006)

Por todo ello, se hace imprescindible el estudio de OCPs en las aguas y sedimentos de la laguna de El Hito y de su cuenca de recepción, más aún cuando es una reserva de la Biosfera y zona protegida por diversas directivas.

Los resultados preliminares del estudio de OCPs aparecen en Sánchez-Palencia et al. (2015c,d, sometido).

7.1. RESULTADOS

7.1.1. AGUA

Los pesticidas determinados en el agua de la laguna son: heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido A, heptacloro epóxido B y dieldrín (ANEXO III – OCPs).

Para el cálculo de la concentración se considera el resultado del análisis de la muestra de control. La concentración de los OCPs en las muestras también se corrige a partir del patrón subrogado añadido previamente a la extracción en el SPE, aunque con ambos métodos de control los resultados son similares.

A continuación se va a analizar la presencia de estos compuestos según los perfiles de toma de muestra. Se comparan las concentraciones con los NGRs para la salud humana establecidos en el R.D. 1744/2003 para aguas potables (Tabla 7.1; ANEXO III – OCPs).

Tabla 7.1. Niveles Genéricos de Referencia para la salud humana de los pesticidas en aguas establecidos en el R.D. 1744/2003.

OCP	NGR (µg/L)
Heptacloro	<0.03
Aldrin	<0.03
Heptacloro Epóxido A	<0.03
Heptacloro Epóxido B	<0.03
Dieldrín	<0.03

En el perfil I aparecen heptacloro, aldrín y dieldrín (Tabla 7.1). De éstos, el aldrín es el único que supera el NGR con una concentración de 0.045 µg/L en la muestra I-7 y 0.043 µg/L en la muestra I-10.

Tabla 7.2. Concentración de PAHs en las muestras del perfil I.

OCP	Concentración (µg/L)		
	I-4	I-7	I-10
Heptacloro	0.011	0.018	0.007
Aldrín	0.016	0.045	0.043
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrín	0.002	0.004	0.006

Los pesticidas encontrados en el perfil II son: heptacloro, aldrín y dieldrín, aunque este último no aparece en todas las muestras (Tabla 7.3). El único que presenta concentraciones por encima del NGR fue el aldrín con un máximo de 0.056 µg/L en la muestra II-1, siendo la más elevada de ese pesticida en toda la laguna, y 0.033 µg/L en la muestra II-7.

En el perfil III sólo se observan concentraciones determinables de heptacloro y aldrín, superándose en este último los NGRs (Tabla 7.4). Las muestras son III-1, III-9 y III-11 con 0.032, 0.035 y 0.033 µg/L de aldrín respectivamente.

Tabla 7.3. Concentración de PAHs en las muestras del perfil II.

OCP	Concentración (µg/L)					
	II-1	II-5	II-7	II-11	II-13	II-14
Heptacloro	0.020	0.024	0.022	0.018	0.006	0.005
Aldrín	0.056	0.018	0.033	0.027	0.024	0.020
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrín	n.d.	0.007	n.d.	0.005	n.d.	n.d.

Tabla 7.4. Concentración de PAHs en las muestras del perfil III.

OCP	Concentración (µg/L)			
	III-1	III-5	III-9	III-11
Heptacloro	0.005	0.002	0.004	0.003
Aldrín	0.032	0.016	0.035	0.033
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

En el perfil IV se encuentran todos los pesticidas: heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido A, heptacloro epóxido B y dieldrín (Tabla 7.5). De ellos, los que presentan concentraciones que superan los NGRs son: heptacloro epóxido A, aldrín y dieldrín. Las muestras que superan estos valores son la IV-5 (0.088

µg/L para el heptacloro epóxido A) y la IV-8 de la que se midieron 0.036 µg/L para el aldrín y 0.033 µg/L para el dieldrín.

Tabla 7.5. Concentración de PAHs en las muestras del perfil IV.

OCP	Concentración (µg/L)				
	IV-1	IV-3	IV-5	IV-7	IV-8
Heptacloro	0.002	0.003	0.003	0.002	0.022
Aldrín	0.011	0.020	0.022	0.020	0.036
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	0.088	0.002	0.011
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.012
Dieldrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.033

En perfil V, se encuentran todos los pesticidas, aunque únicamente se supera el NGR del aldrín en las muestras V-1 con 0.045 µg/L y V-3 con 0.066 µg/L (Tabla 7.6).

Tabla 7.6. Concentración de PAHs en las muestras del perfil V.

OCP	Concentración (µg/L)			
	V-1	V-3	V-5	V-7
Heptacloro	0.011	0.004	0.005	0.006
Aldrín	0.045	0.066	0.022	0.027
Heptacloro Epoxi A	0.006	n.d.	0.001	0.002
Heptacloro Epoxi B	0.01	n.d.	0.005	0.003
Dieldrín	0.015	0.006	0.010	0.003

En definitiva, el agua de la laguna de El Hito presenta, en un número de casos considerable una contaminación ligada a OCPs que superan los NGRs del R.D. 1744/2003.

Al igual que se hizo con los PAHs, se representan las concentraciones de cada pesticida en mapas de distribución empleando el método de interpolación "kriging" del programa Surfer 10 a partir de la información derivada de las muestras de los perfiles.

En el mapa de distribución de la concentración de aldrín (Fig. 7.1) se observan varios máximos en la zona norte alcanzando una concentración de 0.056 µg/L (muestra II-1) y alguno menor hacia el centro de 0.035 µg/L (muestra III-9), aunque la concentración más elevada se presenta en el margen este: 0.066 µg/L en la muestra V-3.

Los valores más elevados de heptacloro aparecen en la mayor parte de la mitad oeste de la laguna (Fig. 7.2), alcanzando una concentración de 0.024 µg/L en la muestra II-5. En la zona centro-este se encuentra otro máximo de 0.022 µg/L (muestra IV-8).

La concentración de dieldrín presenta valores crecientes hacia el este, con un máximo de 0.033 µg/L que corresponde a la muestra IV-8 (Fig. 7.3).

En la mayor parte del agua de la laguna no se encuentra heptacloro epóxido A, (Fig. 7.4). Únicamente en el cuadrante sureste se obtienen valores, con un máximo de 0.088 µg/L que corresponde a la muestra IV-5.

El heptacloro epóxido B, al igual que sucede con el heptacloro epóxido A, sólo presenta concentraciones mensurables en la mitad este, con un máximo de 0.012 µg/L en la zona centro-oriental, muestra IV-8 (Fig. 7.5).

Figura 7.1. Mapa de distribución de la concentración de aldrín en agua.

Figura 7.2. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro en agua.

Figura 7.3. Mapa de distribución de la concentración de dieldrín en agua.

Figura 7.4. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro epóxido A en agua.

Figura 7.5. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro epóxido B en agua.

Además del muestreo del agua de la laguna, se realizó el análisis de las muestras de los piezómetros (sur-oeste, sur-este, oriental y norte) y del pozo situado al este de la laguna.

En las cuatro muestras del piezómetro S-O se observan resultados estacionales. Salvo en el primer muestreo de julio de 2013, en el que las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección, en los tres restantes, entre septiembre y noviembre del mismo año, se obtienen concentraciones de heptacloro comprendidas entre $0.011 \mu\text{g/L}$ y $0.021 \mu\text{g/L}$, aldrín entre $0.001 \mu\text{g/L}$ y $0.016 \mu\text{g/L}$; el dieldrín aparece con una concentración de $0.002 \mu\text{g/L}$ (Tabla 7.7). Además en la muestra tomada en noviembre se

observan concentraciones de 0.001 µg/L de heptacloro epóxido A y 0.005 µg/L de heptacloro epóxido B. Ninguno de estos valores supera los NGRs.

Se recogieron tres muestras del piezómetro S-E y al igual que sucede en el piezómetro S-O (más profundo), los análisis llevados a cabo muestran dependencia estacional. En la primera muestra recogida en julio de 2013 sólo se detecta dieldrín con una concentración de 0.057 µg/L superando el NGR (Tabla 7.7). En las dos restantes tomadas entre septiembre y noviembre del mismo año, se observan concentraciones de heptacloro comprendidas entre 0.002 µg/L y 0.011 µg/L y de aldrín entre 0.004 µg/L y 0.005 µg/L. Además en la muestra recogida en septiembre se obtienen concentraciones de dieldrín de 0.002 µg/L. En ninguno de estos casos se superan los NGRs.

Tabla 7.7. Concentración de OCPs de los piezómetros sur-oeste y sur-este.

OCP	Concentración (µg/L)						
	S-O julio'13	S-E julio'13	S-O agosto'13	S-E agosto'13	S-O sept'13	S-O Nov'13	S-E Nov'13
Heptacloro	n.d.	n.d.	0.021	0.011	0.012	0.002	0.002
Aldrín	n.d.	n.d.	0.004	0.005	0.016	0.011	0.004
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	n.d.
Dieldrín	n.d.	0.057	n.d.	0.002	0.002	0.002	n.d.

Los pesticidas encontrados en la muestra del piezómetro oriental recogida en noviembre de 2013 son: heptacloro, aldrín y heptacloro epóxido B con

concentraciones de 0.007 µg/L, 0.008 µg/L y 0.002 µg/L respectivamente (Tabla 7.8). Ninguno de estos valores supera los NGRs.

En el piezómetro norte se recogió una muestra en noviembre de 2013. Se encuentra heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido B y dieldrín, en concentraciones de 0.001 µg/L no superando los NGRs (Tabla 7.8).

Tabla 7.8. Concentración de OCPs de los piezómetros oriental y norte.

OCP	Concentración (µg/L)	
	Oriental nov'13	Norte nov'13
Heptacloro	0.007	0.001
Aldrín	0.008	0.001
Heptacloro Epoxi A	n.d.	0.0003
Heptacloro Epoxi B	0.002	0.001
Dieldrín	n.d.	0.001

En el pozo de Montalbo se tomaron tres muestras entre agosto y septiembre de 2013 (dos días). Los resultados muestran diversidad de pesticidas: heptacloro con concentraciones comprendidas entre 0.009 µg/L y 0.018 µg/L, aldrín entre 0.004 µg/L y 0.007 µg/L y dieldrín entre 0.001 µg/L y 0.003 µg/L (Tabla 7.9). En las muestras tomadas en septiembre aparece heptacloro epóxido A con valores entre 0.003 µg/L y 0.004 µg/L y heptacloro epóxido B con una concentración de 0.011 µg/L en ambos casos. Ninguna de estas concentraciones supera los NGRs.

Tabla 7.9. Concentraciones de PAHs del pozo de Montalbo.

OCP	Concentración (µg/L)		
	Pozo agosto'13	Pozo sept'13	Pozo sept'13
Heptacloro	0.009	0.010	0.018
Aldrín	0.007	0.004	0.007
Heptacloro Epoxi A	0.002	0.003	0.004
Heptacloro Epoxi B	n.d.	0.011	0.011
Dieldrín	0.003	0.001	0.002

En resumen, las mayores concentraciones aparecen en las muestras de agua de la laguna frente a las de los piezómetros. En un número considerable de casos se superan los NGR para la salud humana (Tabla 7.1) para el aldrín (muestras I-7, I-10, II-1, II-7, III-1, III-9, III-11, IV-8, V-1, V-3), heptacloro epóxido A (IV-5) y dieldrín (IV-8 y muestra de julio del piezómetro S-E) (ANEXO III – OCPs). La máxima concentración aparece en la muestra IV-5 en la que la concentración de heptacloro epóxido A, alcanza 0.088 µg/L. Estas concentraciones dependen principalmente de la evaporación y las precipitaciones, por lo que si llueve las concentraciones disminuirán.

7.1.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Se analizaron los siguientes pesticidas: alfa-HCH, hexaclorobenceno (HCB), beta-HCH, gamma-HCH (lindano), delta-HCH, heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido B, clordano, endosulfán, 4,4'-DDE, dieldrín, endrín, 4,4'-DDD, endrín aldehído, endosulfán sulfato, 4,4'-DDT, endrín cetona y metoxicloro (Fig. 7.6). Para el cálculo de concentraciones se emplearon muestras de control. También se usaron patrones subrogados adicionados previamente a la extracción. En ambos casos los resultados son similares (ANEXO III – OCPs). No obstante, se consideran las concentraciones calculadas según el primer método ya que definen las condiciones más desfavorables (concentraciones más altas).

Las concentraciones se calculan por grupos de OCPs (hexaclorociclohexanos-HCHs, Diclorodifeniltricloroetanos-DDTs y ciclodienos) de acuerdo a sus propiedades y comportamientos. Se representan en mapas de distribución con interpolación “kriging” del programa Surfer 10.

Se encuentran diferencias entre las abundancias de los distintos grupos de OCPs. Los ciclodienos son los compuestos más abundantes seguidos de los HCHs y DDTs. La concentración media de OCPs en la laguna es de 0.057 mg/kg, en un rango de 0.002 mg/kg a 0.210 mg/kg.

Como puede observarse en el mapa de distribución de la concentración total de OCPs (Fig. 7.7), las más elevadas se encuentran en el sur de la laguna, alcanzando 0.200 mg/kg en dos muestras (III-7 y IV-2), aunque también se detectan valores altos en otras áreas.

Figura 7.6. Cromatograma de pesticidas organoclorados GC-MS con concentración de 0.5 µg/ml. a: Tetracloro-m-xileno (P.S.), b: α -HCH), c: Hexaclorobenceno, d: β -HCH, e: Pentanitrobenceno (P.I.), f: γ -HCH, g: δ -HCH), h: Heptacloro, i: Aldrín, j: Heptacloro epoxido-B, k: γ -Clordano, l: α -Clordano, m: Endosulfán I, n: 4,4'-DDE (1,1'-(dicloroetilenolindano)bis[4-cloro-benceno]), o: Dieldrin, p: Endrin, q: Endosulfan II, r: 4,4'-DDD (Diclorodifenildicloroetano), s: Endrin aldehído, t: 4,4'-DDT (Diclorodifeniltricloroetano), u: Endosulfán sulfato, v: Endrin cetona, w: Metoxicloro, y: Decaclorobifenil (P.S.)

Figura 7.7. Mapa de distribución de la concentración total de OCPs en el sedimento de la laguna.

Teniendo en cuenta las fotofacies de la laguna (Fig. 3.18), la Facies 1 (llanura salina sin vegetación) presenta las mayores concentraciones medias: 0.080 mg/kg y la Facies 6 (orla externa) las menores con 0.039 mg/kg.

HCHs

Los HCHs tienen como estructura básica el hexaclorociclohexano, que se presenta en el ambiente de forma isomérica principalmente con las estructuras α , β , γ , y δ .

La concentración de HCHs (suma de isómeros α -, β -, γ -, y δ -HCH) oscila desde 1×10^{-4} mg/kg (VII-4) hasta 0.146 mg/kg (IV-2). El γ -HCH (lindano) aparece como el más abundante (36.1%), seguido del α -HCH (33.4%), el más cancerígeno de acuerdo a Doong et al., (2001), δ -HCH (23.2%) y β -HCH (7.2%) (Tabla 7.10).

Del total de OCPs, de los que este grupo supone el 45.6%, los más abundantes son el α -HCH y γ -HCH: 15.2% y 16.5% respectivamente. Li (1999) estimó el uso de HCHs en España en décadas pasadas: en 1950 se emplearon de 100 a 1000 t/año, en 1960 de 1000 a 10000 t/año, en 1970 de 10 a 100 t/año, y en 1980 y 1990 de 1000 a 10000 t/año. Esta tendencia podría explicar el que los HCHs, en especial α -HCH y γ -HCH sean los pesticidas más abundantes en la laguna.

La distribución de HCHs en la laguna es irregular: los máximos más marcados aparecen en la mitad sur (Fig. 7.8) uno de ellos cerca de la localidad de El Hito. También se encuentran valores importantes en la zona noroeste. Los más bajos se presentan en el área este.

El HCB, análogo de los HCHs, se encuentra en concentraciones de ca. 10^{-4} mg/kg, representando únicamente el 1.1% del total de pesticidas (Tabla 7.10).

Tabla 7.10. Concentración media de los OCPs en el sedimento de la laguna de El Hito y porcentaje respecto al total y en cada grupo.

Grupos OCPs	OCPs	% en cada grupo	% del total	Concentración media (mg/kg)
HCHs 45.6%	α-HCH	33.4	15.2	0.009
	γ-HCH	36.1	16.5	0.009
	β-HCH	7.2	1.2	0.002
	δ-HCH	23.2	10.6	0.006
HCB 1.1%	HCB		1.1	0.0006
DDTs 3.0%	p,p'-DDT	22.5	0.7	0.0004
	p,p'-DDE	38.9	1.2	0.001
	p,p'-DDD	38.6	1.1	0.001
Ciclodienos 50.3%	Endrín	12.2	6.2	0.004
	Aldrín	15.7	7.9	0.005
	Dieldrín	1.9	0.9	0.001
	Heptacloro	4.2	2.1	0.001
	Endosulfán 1	12.0	6.1	0.003
	Endosulfán 2	9.7	4.9	0.003
	End. sulfato	3.1	1.6	0.001
	Heptacloro Ep. B	12.5	6.3	0.004
	Endrín aldehído	21.6	10.8	0.006
	Endrín cetona	5.0	2.5	0.001
	Transclordano	0.2	0.1	6x10 ⁻⁵
	Cisclordano	0.2	0.1	7 x10 ⁻⁵
	Metoxicloro	1.6	0.8	49x10 ⁻⁵

Figura 7.8. Mapa de distribución de la concentración total de HCHs en el sedimento de la laguna.

DDTs

Los diclorodifeniltricloroetanos (DDTs) incluyen principalmente tres compuestos: DDT, DDE (diclorodifenildicloroetileno) y DDD (diclorodifenil dicloroetano).

La concentración de DDTs, (suma de p,p'-DDD, p,p'-DDE y p,p'-DDT) varía desde ca. $5,841 \times 10^{-5}$ mg/kg (IV-6) hasta 0.016 mg/kg (IV-2) y los p,p'-DDE y p,p'-DDD se encuentran prácticamente en la misma concentración (38.9% y 8.6% respectivamente de los DDTs), el p,p'-DDT se detecta en el 54.5% de las

muestras y representa el 22.5%. Del total de OCPs, este grupo supone el 3% (Tabla 7.10).

Las concentraciones más elevadas de DDTs aparecen en la mitad sur de la laguna con varios máximos; mientras que en la zona central de la laguna aparecen los valores más bajos (Fig. 7.9).

Figura 7.9. Mapa de distribución de la concentración total de DDTs en el sedimento de la laguna.

Ciclodienos

Son pesticidas policíclicos clorados cuya estructura básica es el ciclopentadieno.

La concentración de ciclodienos (suma de heptacloro, heptacloro epóxido B, aldrín, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, γ -clordano, α -clordano, endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato y metoxicloro) oscila desde 7×10^{-4} mg/kg (0-7) hasta 0.073 mg/kg (I-11). El endrín aldehído es el más abundante de este grupo representando el 21.6%, seguido del aldrín (15.7%), heptacloro epóxido B (12.5%), endrín (12.2%) y endosulfán I (12%), el resto aparece con valores inferiores al 10% (Tabla 7.10). Del total de OCPs, este grupo supone el 50.3%.

Concentraciones elevadas de ciclodienos aparecen en la zona noreste, cerca de la carretera CM-3120 y la localidad de Montalbo y en el ángulo noroeste (Fig. 7.10). En la parte central se observan algunos máximos y mínimos.

Figura 7.10. Mapa de distribución de la concentración total de ciclodienos en el sedimento de la laguna.

Para la interpretación de los resultados se comparan los valores obtenidos con los NGRs para la salud humana en los distintos usos del suelo y para los ecosistemas en organismos del suelo, acuáticos y vertebrados terrestres según el R.D. 09/2005 (Tablas 7.11 y 7.12; ANEXO III – OCPs). En la mayoría de las muestras se supera alguno de los niveles.

Tabla 7.11. Niveles Genéricos de Referencia de los OCPs en sedimentos para la salud humana establecidos en el R.D. 09/2005.

OCPs	USO INDUSTRIAL (mg/kg)	USO URBANO (mg/kg)	OTROS USOS (mg/kg)
α-HCH	1	0.1	0.01
Hexaclorobenceno	1	0.1	0.01
β-HCH	1	0.1	0.01
γ-HCH	1	0.1	0.01
δ-HCH	-----	-----	-----
Heptacloro	-----	-----	-----
Aldrín	1	0.1	0.01
Heptacloro epoxido B	1	0.1	0.01
Clordano	1	0.1	0.01
Endosulfan	60	6	0.6
4,4'-DDE	60	6	0.6
Dieldrin	1	0.1	0.01
Endrin	1	0.1	0.01
4,4'-DDD	70	7	0.7
Endrin Aldehido	-----	-----	-----
Endosulfan Sulfato	-----	-----	-----
4,4'-DDT	20	2	0.2
Endrin CETONA	-----	-----	-----
Metoxicloro	-----	-----	-----

Tabla 7.12. Niveles Genéricos de Referencia de los OCPs en sedimentos para los ecosistemas establecidos en el R.D. 09/2005.

OCPs	ORGANISMOS DEL SUELO (mg/kg)	ORGANISMOS ACUÁTICOS (mg/kg)	VERTEBRADOS TERRESTRES (mg/kg)
α -HCH	-----	0.25	0.05
Hexaclorobenceno	5.7	0.01	0.01
β -HCH	-----	0.38	0.01
γ -HCH	0.01	0.01	0.23
δ -HCH	-----	-----	-----
Heptacloro	-----	-----	-----
Aldrín	0.01	0.01	0.01
Heptacloro epoxido B	-----	-----	-----
Clordano	0.04	0.01	0.01
Endosulfan	0.01	0.01	0.04
4,4'-DDE	0.14	0.01	0.01
Dieldrin	0.13	0.01	0.01
Endrin	-----	0.01	0.01
4,4'-DDD	-----	-----	-----
Endrin Aldehido	-----	-----	-----
Endosulfan Sulfato	-----	-----	-----
4,4'-DDT	-----	0.01	0.01
Endrin CETONA	-----	-----	-----
Metoxicloro	-----	-----	-----

Las concentraciones de α -HCH, γ -HCH (lindano), aldrín, endrín y heptacloro epóxido B superan, en numerosos casos, los niveles genéricos de referencia NGRs para la salud humana en otros usos del suelo (actividades agrícolas y ganaderas principalmente) del R.D.09/2005. Las concentraciones de γ -HCH, aldrín, endrín y endosulfán (I y II) superan además en un gran número de muestras los NGRs para los ecosistemas: organismos del suelo, acuáticos y vertebrados terrestres, establecidos en el mismo R.D. Cabe mencionar la legislación no establece NGRs para δ -HCH, heptacloro, endrín aldehído, endrín cetona, endosulfán sulfato y metoxicloro. Para el DDD y heptacloro epóxido B

únicamente se establecen en relación a la salud humana. De este conjunto de compuestos que no aparecen en el R.D. 09/2005, el endrín aldehído y el δ -HCH muestran una concentración media en la laguna de 0.006 mg/kg, y el heptacloro epóxido B de 0.003 mg/kg.

7.1.3. SUELOS DE LA CUENCA DE RECEPCIÓN

Se analizaron los mismos compuestos que en los sedimentos de la laguna y por tanto, la interpretación de los resultados se lleva a cabo atendiendo a los mismos criterios.

Se observan diferencias notables en las abundancias de los distintos grupos: los ciclodienos son los que presentan concentraciones más elevadas seguidos de los HCHs y DDTs, como ocurre en la laguna. La concentración media es de 0.039 mg/kg, en un rango de 0.005 mg/kg a 0.130 mg/kg.

Como puede observarse en el mapa de distribución de la concentración total de OCPs (Fig. 7.11), la laguna parece actuar como colector de contaminantes ya que registra el valor más elevado (0.086 mg/kg; muestra HI-49). Algunos máximos (0.133 mg/kg y 0.080 mg/kg en las muestras HI-39 y HI-27) se aprecian en la parte sur de la cuenca, próximos a dos explotaciones agropecuarias (Fig. 6.23).

Figura 7.11. Mapa de distribución de la concentración total de OCPs en los suelos de la cuenca.

HCHs

La concentración de HCHs varía entre 2×10^{-4} mg/kg (HI-19) y 0.071 mg/kg (HI-39). El γ -HCH aparece como el más abundante de este grupo (37%), seguido por δ -HCH (27.7%), α -HCH (24.3%) y β -HCH (11%) (Tabla 7.13).

Del total de OCPs, de los que este grupo supone el 30.18%, el más abundante es el γ -HCH que representa el 11.2%.

Tabla 7.13. Concentración media de cada OCP en los suelos de la cuenca de El Hito y su porcentaje respecto al total y en cada grupo.

Grupos OCPs	OCPs	% en cada grupo	% del total	Concentración media (mg/kg)
HCHs 30.2%	α -HCH	24.3	7.3	0.0028
	γ-HCH	37.1	11.2	0.0042
	β -HCH	11.0	3.3	0.0014
	δ-HCH	27.7	8.4	0.0032
HCB 1.3%	HCB		1.3	0.0005
DDTs 9.1%	p,p'-DDT	4.5	0.5	0.0002
	p,p'-DDE	39.5	4.2	0.0016
	p,p'-DDD	42.2	4.5	0.0017
	o,p'-DDE	2.1	0.2	9×10^{-5}
	o,p'-DDD	2.1	0.2	9×10^{-5}
	o,p'-DDT	9.5	1.0	0.0004
Ciclodienos 57.9%	Endrín	16.6	9.6	0.0036
	Aldrín	14.0	8.1	0.0031
	Dieldrín	4.5	2.6	0.0010
	Heptacloro	1.7	1.0	0.0004
	Endosulfán 1	9.8	5.7	0.0021
	Endosulfán 2	5.9	3.4	0.0013
	End. sulfato	6.3	3.7	0.0014
	Heptacloro Ep. B	10.6	6.2	0.0023
	Endrín aldehído	10.7	6.2	0.0023
	Endrín cetona	5.9	3.4	0.0013
	Transclordano	1.8	1.1	0.0004
	Cisclordano	3.0	1.8	0.0007
	Metoxicloro	9.2	5.3	0.0021

La distribución en los suelos muestra dos máximos marcados (Fig. 7.12) uno en la parte central de la laguna (entendida en este caso como "suelo") y el otro

próximo a las explotaciones agropecuarias del sureste de la cuenca (muestra HI-39). En el centro de la cuenca aparecen valores bajos.

Figura 7.12. Mapa de distribución de la concentración total de HCHs en los suelos de la cuenca.

El HCB aparece en concentraciones de ca. 10^{-4} mg/kg, representa solamente el 1.3% del total de pesticidas (Tabla 7.13).

DDTs

El rango de la concentración total de DDTs es de 9.2×10^{-5} mg/kg (muestra HI-23) a 0.017 mg/kg (muestra HI-27). Los p,p'-DDE y p,p'-DDD se encuentran en porcentajes similares (39.5% y 42.2%) dentro de este grupo (al igual que sucede en la laguna). El p,p'-DDT se detecta en el 44% de las muestras y representa el 4.5% de este grupo (Tabla 7.13). Los DDTs suponen el 9.1% del total de pesticidas.

El o,p'-DDT aparece en el 94% de las muestras, representando ca. 1% del total de la concentración de OCPs. Los o,p'-DDE y o,p'-DDD se observan sólo en 2 muestras.

Las mayores concentraciones de DDTs se encuentran en la mitad sur de la cuenca con varios máximos (Fig. 7.13), el más elevado es de 0.017 mg/kg (muestra HI-27) en la parte este. Los valores más bajos aparecen en la mitad norte donde se asienta la laguna.

Figura 7.13. Mapa de distribución de la concentración total de DDTs en los suelos de la cuenca.

Ciclodienos

La concentración total de ciclodienos oscila entre 0.001 mg/kg (muestra HI-23) y 0.062 mg/kg (muestra HI-2). El endrín, que es el más abundante, supone el 16.6%, seguido del aldrín (14%), endrín aldehído (10.7%) y heptacloro epóxido

B (10.6%), el resto de ciclodienos representa menos del 10% cada uno. Este grupo representa el 58% del total de OCPs.

Las concentraciones más elevadas aparecen en el norte de la cuenca con 0.062 mg/kg (muestra HI-2) (Fig. 7.14). Otros máximos se encuentran en la zona este y en la zona sur (cerca de las explotaciones agropecuarias) con valores alrededor de 0.058 mg/kg (muestras HI-33 y HI-39). En el área de la laguna se observan algunos máximos más pequeños.

Figura 7.14. Mapa de distribución de la concentración total de ciclodienos en los suelos de la cuenca.

Las concentraciones de γ -HCH (lindano), β -HCH, endrín y heptacloro epóxido B exceden en algunos casos los NGRs para la salud humana en otros usos del suelo como establece el R.D. 09/2005 de la legislación (Tablas 7.11 y 7.12; ANEXO III – OCPs). Además γ -HCH, β -HCH, endrín y endosulfán (I + II) sobrepasan, en algunas muestras, los NGRs para los ecosistemas en organismos del suelo, acuáticos y vertebrados terrestres, establecidos en el mismo R.D (ANEXO III – OCPs). Entre los compuestos que no están incluidos en los NGRs, los que alcanzan las mayores concentraciones medias en los suelos son: endrín aldehído y heptacloro epóxido B con 0.023 mg/kg.

7.2. DISCUSIÓN

7.2.1. AGUA

En la tabla 7.14 se observan los porcentajes de representación de cada OCP respecto al total en el agua de la laguna y sus concentraciones medias. El aldrín es el que se encuentra en mayor cantidad, representando el 60.6% con una concentración media de 0.030 $\mu\text{g/L}$. El heptacloro epóxido B es el que se encuentra en menor cantidad, representando un 2.72% con una concentración media de 0.001 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 7.14. Porcentajes de representación y concentraciones medias de los OCPs en el agua de la laguna.

OCP	% del total	Concentración media (µg/L)
Heptacloro	18.4	0.009
Aldrín	60.6	0.030
Heptacloro ep. A	10	0.005
Heptacloro ep. B	2.7	0.001
Dieldrín	8.3	0.004

La distribución de los contenidos de aldrín y heptacloro en el agua de la laguna (Fig. 7.1 y 7.2) no tienen correspondencia con sus equivalentes en el sedimento (Fig. 7.15 y 7.16), situándose sus valores más elevados en otras zonas. Esto se explica porque los pesticidas aplicados en el pasado, debido a su persistencia y propiedad de adsorberse por los minerales arcillosos, quedaron retenidos, actuando como fuentes secundarias de contaminación pudiendo liberar algunos OCPs al agua (Yuan *et al.*, 2013).

Figura 7.15. Mapa de distribución de la concentración de aldrín en el sedimento de la laguna.

Figura 7.16. Mapa de distribución de la concentración de heptacloro en el sedimento de la laguna.

Comparando los resultados de los piezómetros S-E y S-O con la muestra I-4 de la laguna que es la más próxima (Tabla 7.15), se observa cierta coincidencia en los pesticidas detectados, ya que en la mayoría aparecen heptacloro, aldrín y dieldrín. La mayor similitud se encuentra entre las muestras I-4 y la S-O sept'13 en las que prácticamente se dan las mismas concentraciones. La muestra S-E julio'13 presenta una concentración anormalmente elevada de dieldrín, superando el NGR (0.057 $\mu\text{g/L}$) y siendo además el único pesticida detectado en esta muestra. La muestra S-O nov'13 presenta concentraciones de todos los pesticidas analizados.

Tabla 7.15. Comparación de los OCPs en los piezómetros sur-oeste, sur-este y la muestra I-4 de la laguna.

OCP	Concentración (µg/L)							
	I-4	S-O julio'13	S-E julio'13	S-O agosto'13	S-E agosto'13	S-O sept'13	S-O nov'13	S-E nov'13
Heptacloro	0.011	n.d.	n.d.	0.021	0.011	0.012	0.002	0.002
Aldrín	0.016	n.d.	n.d.	0.004	0.005	0.016	0.011	0.004
Heptacloro Epoxi A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	n.d.
Dieldrín	0.002	n.d.	0.057	n.d.	0.002	0.002	0.002	n.d.

Al comparar los resultados de las muestras del piezómetro oriental con los de las muestras más próximas de la laguna (IV-1 y V-7) aparecen similitudes en cuanto a que en las 3 muestras se observan concentraciones de heptacloro y aldrín, aunque en la V-7 se detectan todos los pesticidas y en el piezómetro oriental heptacloro epóxido B aparte de los ya comentados (Tabla 7.16).

Tabla 7.16. Comparación de los OCPs del piezómetro oriental con las muestras IV-1 y V-7 de la laguna.

OCP	Concentración (µg/L)		
	IV-1	V-7	Oriental Nov'13
Heptacloro	0.002	0.006	0.007
Aldrín	0.011	0.027	0.008
Heptacloro Epoxi A	n.d.	0.002	n.d.
Heptacloro Epoxi B	n.d.	0.003	0.002
Dieldrín	n.d.	0.003	n.d.

Los valores obtenidos en el piezómetro norte se comparan con los obtenidos en la muestra I-10 de la laguna y difieren tanto en concentración como composición ya que no se observa heptacloro epóxido A y B en la muestra de la laguna (Tabla 7.17). Los valores de la muestra I-10 son más elevados que los del piezómetro, superándose el NGR del aldrín (0.043 µg/L).

Tabla 7.17. Comparación de los OCPs del piezómetro norte con la muestra I-10 de la laguna:

OCP	Concentración (µg/L)	
	I-10	Norte oct'13
Heptacloro	0.007	0.001
Aldrín	0.043	0.001
Heptacloro Epoxi A	n.d.	3x10 ⁻⁴
Heptacloro Epoxi B	n.d.	0.001
Dieldrín	0.006	0.001

En conclusión, el uso de pesticidas en épocas pasadas ha afectado a las aguas subterráneas del entorno de la laguna de El Hito, aunque sólo se supera el NGR del dieldrín según el R.D. 09/2003 en la muestra S-E julio'13.

7.2.2. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Como puede observarse en las Figs. 7.8 a 7.10 no existe correspondencia significativa en la distribución de las concentraciones de OCPs. Para confirmar esta impresión se calculan matrices de correlación entre TOC, HCHs, DDTs y ciclodienos (Tabla 7.18).

Tabla 7.18. Matriz de correlación de TOC y grupos de pesticidas: HCHs, DDTs y ciclodienos.

	HCHs	DDTs	Ciclodienos
TOC	-0.24	-0.30	-0.08
	p=0.18	p=0.08	p=0.67
HCHs		0.38	0.34
		p <0.01	p <0.01
DDTs			0.35
			p <0.01

La baja correspondencia entre los diferentes grupos de OCPs indica que pudieron no aplicarse conjuntamente a los cultivos de la zona aunque resulta poco plausible. Por ello hay que considerar que algunos de estos pesticidas pudieron llegar aerotransportados (la velocidad del viento en la zona varía entre 5 y 10 km/h principalmente y se forman muchos remolinos que, sin duda arrastran partículas y movilizan sustancias de unas partes a otras) o por escorrentía de forma distinta debido a sus propiedades. Asimismo, hay que considerar que la degradación que sufren en el ambiente puede ser distinta y que cada grupo de OCPs se ha prohibido en épocas distintas.

Se aprecia también que los OCPs no contribuyen de una manera importante a la cantidad total de la materia orgánica presente en los sedimentos de la laguna (no hay correlación entre el TOC y los grupos de OCPs). Esto puede estar ligado al aporte de vegetación ya que se observa un gran desarrollo de vegetación acuática (algas y macrofitas) en la estación húmeda y que, sin duda, contribuye al aporte de compuestos orgánicos a los sedimentos.

ORIGEN DE OCPs EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Se observa que los HCHs y ciclodienos representan un porcentaje muy elevado de los OCPs que hay en los sedimentos (45.6% y 50.3%, respectivamente) frente a los DDTs que solamente están en un 3.0% (Tabla 7.10). Esto se explica porque en nuestro país, el DDT se prohibió en 1977, siendo de los primeros y contrastando con los HCHs que se prohibieron en el año 2000, y el endosulfán en el 2008. Los principales ciclodienos como aldrín, endrín, dieldrín, clordano y heptacloro fueron regulados y prohibidos por el Convenio de Rotterdam que entró en vigor en 2004. Todo ello se resuelve en la siguiente sección que trata sobre el origen de los OCPs en la Laguna de El Hito.

Asimismo, hay que considerar el carácter especialmente hidrofóbico de los DDTs (ATSDR, 2002).

HCHs

Los HCHs son solubles en agua ($\log K_{ow}$ entre 3 y 4), aunque el β -HCH lo es menos y el γ -HCH es casi insoluble (ATSDR, 2005). Son altamente adsorbidos por el suelo ($\log K_{oc}$ entre 3 y 3.8) pero pueden ser aportados al agua de la laguna por suspensión atmosférica, lluvia y escorrentía de aguas superficiales, pudiendo también llegar a los acuíferos. Tanto en agua como en suelo se descomponen a compuestos menos tóxicos por la acción de algas, hongos y bacterias, pero puede ser un proceso dilatado en el tiempo (ATSDR, 2005).

El lindano, se compone en un 99% de γ -HCH y el HCH técnico de 55-80% α -HCH, 5-14% β -HCH, 8-15% γ -HCH y 2-16% δ -HCH (Metcalf, 1955). La relación α -HCH/ γ -HCH se emplea para determinar el origen de los HCHs: un valor entre 4.64 y 5.83 indicaría la aplicación de HCH técnico mientras que un valor próximo a 0 determina una posible entrada reciente de lindano (Zhang *et al.*, 2004). Los valores de la Laguna de El Hito varían de 0 a 10, con un valor medio de 3.47, indicando un aporte mixto: reciente de lindano e histórico de HCH técnico en áreas con los valores más elevados (> 5.83) (Jiang *et al.*, 2009).

Estos pesticidas tienen una alta biodegradabilidad comparada con DDTs, al producirse una transformación de γ -HCH a su isómero α -HCH que a su vez puede transformarse en β -HCH en el medio natural (El-Naggar, *et al.*, 2013). α -HCH puede transformarse en β -HCH y δ -HCH en el suelo por la acción microbiana (Wu *et al.*, 1997; El Nemr *et al.*, 2012). Este último proceso sería la hipótesis más probable para explicar la cantidad de δ -HCH en los sedimentos

de la laguna de El Hito, donde representa el 23.2% del total de HCHs, debido a que el contenido de δ -HCH (2-16%) en HCH-técnico es pequeño y α -HCH alcanza el 55-80% (Metcalf, 1955).

El β -HCH es más lipofílico, estable y persistente ya que es fácilmente adsorbible por la materia orgánica del suelo, muestra baja solubilidad en agua y es más difícil de evaporar. Estas características lo hacen mejor indicador de la degradación (Mackay *et al.*, 1997; Doong *et al.*, 2002). β -HCH y γ -HCH son los HCHs más persistentes y pueden permanecer en el ambiente durante años. Se degradan por acción de microorganismos e hidrólisis bajo condiciones alcalinas; puede favorecerse en ambientes anaeróbicos (ATSDR, 2005). El índice β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH se emplea para discriminar el origen de los HCHs. De acuerdo a Liu *et al.*, (2008, 2012) valores por debajo de 0.5 determinan tanto una aplicación reciente de lindano como aportes atmosféricos; valores mayores o iguales a 0.5, indican que los HCHs derivan del uso histórico de HCH técnico o lindano. En los sedimentos de la laguna el valor medio fue de 0.23, indicando cierta degradación de HCHs (aunque no muy marcada) y por tanto, una posible entrada reciente de lindano.

Combinando estas dos relaciones, (α -HCH/ γ -HCH y β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH) se define un nuevo índice para inferir la degradación de HCHs con tres intervalos: 1) no degradación (γ -HCH presente, con ausencia de α -HCH y β -HCH); 2) baja/moderada degradación (presencia de α -HCH y/o los valores de β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH son menores de 0.5); 3) degradación elevada (valores de β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH mayores de 0.5 o sólo β -HCH está presente).

En el mapa de distribución de este nuevo índice de degradación de HCHs (Fig. 7.17), se observan máximos agrupados principalmente en el área central-este de la laguna y en la zona más cercana a El Hito, definiendo una elevada degradación. La mayor parte de los sedimentos de la laguna muestran degradación de baja a moderada.

La concentración de HCB es baja en los sedimentos de la laguna (ca. 6×10^{-4} mg/kg). Este compuesto puede haberse originado como impureza y/o subproducto de combustión de residuos sólidos (Jiang *et al.*, 2009): hay un vertedero hacia la laguna cerca del pueblo de Montalbo. Se descartan procesos de cloración y/o procesos industriales (Jiang *et al.*, 2009) como origen de HCB.

Figura 7.17. Mapa de distribución de la escala de degradación en el sedimento de la laguna.

DDTs

En contraste con los HCHs, los DDTs son hidrofóbicos y por tanto poco o nada solubles en agua ($\log K_{ow}$ 6-7). Son también menos volátiles (P_v entre 10^{-6} y 10^{-9} mmHg/25 °C) y más fácilmente adsorbidos por el suelo ($\log K_{oc}$ ca. 5), por tanto, pueden unirse a las partículas del suelo y ser transportados a la laguna (ATSDR, 2002; Gao *et al.*, 2013), aunque la escorrentía es escasa. El DDT es altamente estable y persistente, se distribuye ampliamente y puede permanecer el 50% en el suelo después de 10 o 15 años de su aplicación.

La aplicación de dicofol y DDT técnico en agricultura es fuente importante de DDTs en el ambiente. El DDT técnico contiene alrededor del 77.1% de p,p'-DDT, 14.9% de o,p'-DDT, 4% de p,p'-DDE e impurezas, mientras que el dicofol contiene 3-7% de DDTs como impurezas (Zhu *et al.*, 2005). El índice $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma(p,p'\text{-DDTs})$ excede el valor de corte de 0.5 en casi todos los casos, indicando un tiempo prolongado de meteorización y por tanto, que los DDTs proceden, principalmente, de fuentes históricas al metabolizarse el p,p'-DDT a p,p'-DDE y p,p'-DDD (Hitch y Day, 1992).

La biodegradación aeróbica del DDT genera su metabolito DDE. En este caso (lámina de agua <1m), sería esperable la dominancia del DDE sobre el DDD (Huang *et al.*, 2006). Sin embargo, la descomposición estacional de plantas acuáticas genera una capa de aspecto sapropélico: condiciones reductoras y anaerobias, que propician la génesis de DDD. Cabe destacar que las concentraciones individuales de estos compuestos fueron de ca. 10^{-4} mg/kg, por lo que su interpretación debe tomarse con cautela.

Se observan dos máximos muy marcados de la relación $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma(p,p'\text{-DDTs})$ en la zona sureste de la laguna cerca de la CM-3120 y en la zona noroeste (Fig. 7.18), esto es, donde el DDT está más degradado.

Únicamente en seis muestras se detectan concentraciones de o,p'-DDTs, isómeros de los p,p'-DDTs, y sólo en cuatro de ellas o-p' DDT. En las escasas muestras en que la relación o,p'-/p,p'-DDT puede calcularse, aparecen valores entre 1.3 y 9.3, que determinan que el dicofol, un compuesto que incluye altos contenidos de o,p'-DDT como impurezas (Qiu *et al.*, 2005), puede ser la fuente principal. El dicofol es un compuesto moderadamente peligroso, persistente y bioacumulable, clasificado como posible carcinogénico por la U.S. *Environmental Protection Agency* (Holder, 1986).

Figura 7.18. Mapa de distribución del índice $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma(p,p'\text{-DDTs})$ en el sedimento de la laguna.

En el mapa de distribución de o,p'-/p,p'-DDT (Fig. 7.19) se observa que estas posibles aplicaciones de dicofol contornean la laguna, pudiendo relacionarse con la explotación agrícola: al este sobre la carretera CM-3120 y al lado de campos de cultivo, al oeste cercanos a la carretera CU-V-3131 y también sobre campos de cultivo, y al sur, quedando libres las partes central y norte de la laguna.

Figura 7.19. Mapa de distribución del índice o,p'-/p,p'-DDT en el sedimento de la laguna.

Ciclodienos

El clordano es una mezcla compleja de 26 compuestos (Solomon *et al.*, 2002) de los que el 15% es cis-clordano (γ -clordano) y el 15% trans-clordano (α -clordano). Además, uno de los productos de degradación del clordano, es el trans-clordano, por lo que la relación γ/α -clordano ayuda a determinar su origen. En este caso se puede concluir que ha habido aplicaciones tanto relativamente recientes (γ/α -clordano >1) como históricas (γ/α -clordano <1) ya que esta relación oscila entre 0 y 4 (cf. Bidleman *et al.*, 2002).

En el 68.8% de las muestras se detecta trans-clordano y en el 37.7% cis-clordano, su suma representa aproximadamente el 0.43% de los ciclodienos, por tanto esta interpretación debe ser tratada con precaución. Estas relaciones pueden explicarse porque el clordano tiene una vida media aproximada de 1 año (Convenio de Estocolmo, 2001), aunque su tasa de degradación puede ser lenta debido a que las partículas del suelo lo adsorben fuertemente y puede permanecer en el ambiente hasta 20 años (Rathore y Nollet, 2012).

En las zonas este y oeste de la laguna (Fig. 7.20) se midieron valores mínimos indicando un origen histórico, aumentando hacia la parte central, marcando un origen más reciente.

Figura 7.20. Mapa de distribución del índice γ/α -clordano en el sedimento de la laguna.

El endosulfán técnico consiste principalmente (94%) en dos isómeros: 70% α -endosulfán (I) y 30% β -endosulfán (II) (Shetty *et al.*, 2000; Pathak *et al.*, 2008). El primero se degrada más fácilmente en el suelo, el β -endosulfán se metaboliza con el tiempo a α -endosulfán (World Health Organization, 1984). El endosulfán sulfato es el producto de oxidación del endosulfán técnico y es tan tóxico como éste pero más persistente (Shetty *et al.*, 2000; Pathak *et al.*, 2008).

La relación α/β -endosulfán en el endosulfán técnico es de 2.33, por lo que un valor inferior indicaría degradación (Jiang *et al.*, 2009). En el mapa de distribución de la relación α/β -endosulfán (Fig. 7.21), se observan tres máximos principales con valores superiores a 2.33 en la parte central y este de

la laguna, indicando una posible entrada reciente de endosulfán técnico. En el resto de la laguna, los valores indican degradación.

Figura 7.19. Mapa de distribución del índice α -/ β -endosulfán en el sedimento de la laguna.

En el 57.1% de las muestras de la laguna se detecta α -endosulfán y en el 50.4% β -endosulfán. La mayoría de los valores de la relación α -/ β -endosulfán son inferiores a 2.33 indicando la aplicación histórica con algún aporte relativamente reciente. Como, el β -endosulfán se metaboliza a α -endosulfán con el tiempo, si sólo aparece α -endosulfán, no es posible determinar su origen. Considerando la concentración media de estos compuestos en el área de la laguna (0.003 mg/kg de α -endosulfán, 0.003 mg/kg de β -endosulfán, y 9×10^{-4} mg/kg de endosulfán sulfato), se confirma el origen histórico ya que ambos isómeros están presentes en la misma cantidad y aparecen

concentraciones de endosulfán sulfato (cf. Shetty *et al.*, 2000; Pathak *et al.*, 2008), aunque no fueron elevadas.

Aunque no se dispone de ningún índice para determinar la aplicación histórica de los restantes ciclodienos, ésta podría estimarse de las concentraciones de los pesticidas principales (aldrín, endrín y heptacloro) y sus metabolitos (dielldrín, endrín aldehído, endrín cetona y heptacloro epóxido B).

Se conoce que el 56% de aldrín se transforma en dielldrín por epoxidación bajo condiciones aeróbicas en suelos biológicamente activos (El-Naggar *et al.*, 2013). Aunque tiene una vida media de 1.5-5.2 años ambos, aldrín y dielldrín, son extremadamente persistentes en función del tipo de sedimento (El-Naggar *et al.*, 2013). El dielldrín puede reordenarse a endrín y tardar años en degradarse ya que no se evapora fácilmente y se adsorbe fuertemente a las partículas del suelo (GESAMP, 1993, Rathore y Nollet, 2012). Ambos compuestos tienen baja solubilidad en agua, dificultando su degradación. Sin embargo, se deduce un origen predominantemente reciente en la laguna debido a la concentración media de aldrín (0.004 mg/kg) en contraste con la de dielldrín (5×10^{-4} mg/kg).

El endrín, esteroisómero del dielldrín, presenta mayor toxicidad que éste y que el aldrín (FAO, 1975). Se degrada a endrín aldehído y endrín cetona y puede permanecer hasta 12 años en el suelo (Convenio de Estocolmo, 2001). Se interpreta una aplicación predominantemente histórica de endrín en los sedimentos de la laguna debido a las concentraciones medias de los metabolitos: 0.006 mg/kg de endrín aldehído y 0.001 mg/kg de endrín cetona,

frente al endrín que presenta 0.003 mg/kg. Sin embargo, un aporte relativamente reciente no puede ser descartado.

El heptacloro se degrada a heptacloro epóxido B por procesos biológicos y fotoquímicos (Rathore y Nollet, 2012). Este último es extremadamente persistente en el suelo y puede permanecer hasta 14-16 años después de su aplicación (Rathore y Nollet, 2012). Su origen en la laguna es principalmente histórico teniendo en cuenta las concentraciones de estos dos pesticidas en los sedimentos: 0.003 mg/kg de heptacloro epóxido B y 0.001 mg/kg de heptacloro. Se piensa que la toxicidad del heptacloro afecta fundamentalmente a aves disminuyendo su población (Convenio de Estocolmo, 2001), aunque la legislación española no ha definido sus NGRs para ecosistemas o para la salud humana.

7.2.3. SUELOS DE LA CUENCA

Como puede observarse en las figuras 7.12 a 7.14, aparecen ciertas similitudes en la distribución de concentraciones de los distintos grupos de pesticidas. Para corroborar esta interrelación, se realiza la matriz de correlación entre: TOC, HCHs, DDTs y ciclodienos (Tabla 7.19).

Tabla 7.19. Matriz de correlación de TOC y grupos de pesticidas: HCHs, DDTs y ciclodienos.

	HCHs	DDTs	Ciclodienos
TOC	0.08	0.11	-0.09
	p=0.57	p=0.47	p=0.55
HCHs		0.08	0.49
		p=0.61	p <0.01
DDTs			0.53
			p <0.01

Se observa en la Tabla 7.19 cierta correspondencia entre los ciclodienos y los DDTs ($r=0.53$) y entre los ciclodienos y los HCHs ($r=0.49$). Esta relación no es alta, pero puede tener su origen en el empleo conjunto de dichos OCPs en los cultivos y en las características de los OCPs que se han descrito en el apartado 7.2.2. También se debe considerar que se han prohibido en épocas diferentes y que las diferentes propiedades de los mismos hayan hecho que la degradación se haya producido a velocidades distintas.

También es reseñable que no hay relación entre la cantidad de OCPs en el sedimento y el TOC, sin duda el aporte principal de materia orgánica debe estar ligado a los cultivos de diferentes cereales y girasol junto con la vegetación autóctona de la zona, aunque también hay que considerar los biomarcadores presentes en el sedimento.

ORIGEN DE OCPs EN LOS SUELOS DE LA CUENCA

Al igual que sucede con los OCPs en los sedimentos de la laguna, en los suelos de la cuenca, los HCHs y ciclodienos representan un porcentaje muy elevado frente a los DDTs que solamente están en un 9.1% (Tabla 7.13), lo que se explica por los años en los que se prohibió su uso..

HCHs

Los valores de la relación α -HCH/ γ -HCH en los suelos de la cuenca oscilan entre 0 y 10. con un valor medio de 4.58 indicando (coincide con la interpretación basada en los valores de los sedimentos de la laguna) contribución histórica de HCH técnico y entrada reciente de lindano. Se puede interpretar que la alta concentración de δ -HCH es el resultado de la degradación de α -HCH como puede haber ocurrido en la laguna (cf. Wu *et al.*, 1997; El Nemr *et al.*, 2013).

Los valores de la relación β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH, con un valor medio de 0.46 en un rango de 0 a 2.8, indican, principalmente, degradación moderada (cf. Liu *et al.*, 2008, 2012). El índice que infiere la degradación de los HCHs, obtenido a partir de las dos relaciones anteriormente descritas, define degradación moderada (2.23 valor medio). Su distribución zonal (Fig. 7.22) muestra algunos máximos en la parte central y en la zona sur de la cuenca. Los valores más bajos se

observan en la mitad norte de la cuenca, principalmente en la zona de la laguna, indicando menor degradación.

Figura 7.22. Mapa de distribución de la degradación de HCHs en los suelos de la cuenca.

El mapa de distribución de α -HCH (Fig. 7.23) muestra que sus concentraciones más elevadas se encuentran en el área de la laguna. Este dato se atribuye al hecho de que este pesticida es más soluble en agua. El mismo patrón de distribución se muestra para el δ -HCH. En contraposición, los valores más

elevados de concentración de HCB en la cuenca se encuentran en la mitad sur (Fig. 7.24) ya que este pesticida es hidrofóbico y por tanto, no debió alcanzar por escorrentía la laguna. Distribuciones similares también aparecieron para los otros compuestos hidrofóbicos: β -HCH and γ -HCH.

Figura 7.23. Mapa de distribución de la concentración de α -HCH en los suelos de la cuenca.

Figura 7.24. Mapa de distribución de la concentración de HCB en los suelos de la cuenca.

DDTs

Los valores de la relación $(p,p'\text{-DDE} + p,p'\text{-DDD}) / \Sigma(p,p'\text{-DDTs})$ superan el valor de 0.5 en todos los casos, indicando por tanto que los DDTs provienen principalmente de fuentes históricas, ya que el $p,p'\text{-DDT}$ se metaboliza a $p,p'\text{-DDE}$ y $p,p'\text{-DDD}$ (Hitch *et al.*, 1992).

Algunos valores mínimos marcados se observan en los alrededores de la laguna y en la parte central de la cuenca (Fig. 7.25): allí los DDTs se encuentran ligeramente menos degradados que en el resto de la zona de estudio.

Figura 7.25. Mapa de distribución del índice $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma(p,p'\text{-DDTs})$ en los suelos de la cuenca.

Se detectan concentraciones asociadas de o,p'-DDT y p,p'-DDT en 20 muestras. Los valores de la relación o,p'-/p,p'-DDT se encuentran entre 0.5 y 15. Se interpreta que mayoritariamente en las muestras de este grupo con

valores superiores a 1.3 el origen de los DDTs es el dicofol (cf. Qiu *et al.* 2005). En contraste, el DDT técnico es probablemente la principal fuente en muestras con valores de $o,p'-/p,p'$ -DDT inferiores a 1.3.

El mapa de distribución de la relación $o,p'-/p,p'$ -DDT (Fig. 7.26) revela un máximo en el este, cercano a El Hito, aunque prácticamente toda la mitad este y el área central presenta valores por encima de 1.3.

Figura 7.26. Mapa de distribución del índice $o,p'-/p,p'$ -DDT en los suelos de la cuenca.

Ciclodienos

La relación γ/α -clordano, con un valor medio en la cuenca de 1.62 indica el predominio de una aplicación reciente (>1) de clordano con algún aporte histórico (<1) (Fig.7.25). Resulta relevante que ambos trans-clordano y cis-clordano se detectan en prácticamente el 100% de las muestras, y representan ca. 4.8% de los ciclodienos (en contraste con la laguna donde la proporción es del 0.43%). Este dato puede explicarse porque el clordano es inmóvil o ligeramente móvil en el suelo e insoluble en agua (EPA) y permanece por tanto, cerca del área donde se produce la aplicación.

Se observan algunos máximos en el norte de la cuenca (Fig. 7.25), indicando la entrada más reciente; en contraposición, dos mínimos marcados en los extremos este y oeste sugieren una contribución histórica.

En el conjunto de la cuenca el α -endosulfán se detecta en el 56% de las muestras y el β -endosulfán en el 32%. En las 16 muestras donde aparece β -endosulfán, la relación α/β -endosulfán indica principalmente aplicación histórica, ya que los valores se encuentran por debajo de 2.33 (Jiang *et al.*, 2009). Así mismo de las concentraciones medias: 0.002 mg/kg de α -endosulfán, 0.001 mg/kg de β -endosulfán, y 0.001 mg/kg de endosulfán sulfato puede inferirse un origen histórico para el endosulfán

Para estimar el origen del resto de ciclodienos en el sedimento de la cuenca, se comparan las concentraciones de los pesticidas principales (aldrín, endrín y heptacloro) con las de sus metabolitos (dieldrín, endrín aldehído, endrin cetona y heptacloro epóxido B).

Figura 7.27. Mapa de distribución del índice γ - α -clordano en los suelos de la cuenca.

Se deduce una aplicación relativamente reciente para el aldrín, ya que su concentración media en la cuenca es de 0.003 mg/kg, en contraste con la de su metabolito dieldrín que es mucho menor (9×10^{-4} mg/kg).

Se deduce tanto una aplicación relativamente reciente como histórica para el endrin, ya que su concentración media en la cuenca es de 0.004 mg/kg, mientras que sus productos de degradación: endrín aldehído y endrín cetona están presentes en 0.002 y 0.001 mg/kg respectivamente.

El origen del heptacloro es debido principalmente a la aplicación histórica, teniendo en cuenta que su concentración media en la cuenca es de 3×10^{-4} mg/kg, en contraste con la del heptacloro epóxido B: 0.002 mg/kg, que es superior.

7.2.4. ORIGEN ATMOSFÉRICO DE OCPs

Los OCPs son susceptibles de transporte aéreo. Liu *et al.* (2010) observaron variaciones estacionales en las concentraciones de HCB, HCHs y DDTs en el aire de Sichuan Oeste (China). Estas variaciones se debieron o a un aumento en el uso de pesticidas en verano o a las altas temperaturas, que condujeron a una mayor evaporación en áreas fuente. Daly *et al.* (2007) midieron OCPs en el aire de Costa Rica e identificaron contaminantes importantes a nivel regional y áreas de concentraciones elevadas. Además, Wania *et al.* (1997) y Wania (2006) observaron OCPs en el Ártico derivados del transporte aéreo.

La relación $\Sigma\text{HCHs}/\Sigma\text{DDTs}$ indica que un gran número de muestras (85% en la laguna y 83% en la cuenca) presenta una predominancia de HCHs sobre DDTs (valores > 1), a pesar de la tendencia de los HCHs de metabolizarse a otros compuestos, tales como pentaclorociclohexano o tetraclorobenceno, y de su alta solubilidad en agua comparada con la de los DDTs, que hacen probable que con el tiempo los HCHs decrezcan más rápidamente que los DDTs (El-Naggar *et al.*, 2013).

Se puede interpretar, por tanto, y teniendo en cuenta que la mayor parte de los HCHs se pierde a la atmósfera y tienen una alta volatilidad comparada con DDTs (Takeoka *et al.*, 1991), que la entrada de HCHs ligada a las precipitaciones fue importante. De hecho, debido a su presión de vapor (alrededor de 4×10^{-5} mmHg/25 °C), los HCHs pueden permanecer largo tiempo en la atmósfera y viajar largas distancias, excluyendo el β -HCH que tiene la menor P_v y por tanto es difícil de evaporar (ATSDR, 2005).

Algunos ciclodienos como el aldrín y dieldrín en la laguna y la cuenca pueden ser aportados también vía atmosférica. El 50% de la aplicación de aldrín a la superficie del suelo se pierde a la atmósfera después de la primera o segunda semana. El aldrín representa alrededor del 8% del total de pesticidas tanto en la laguna como en la cuenca y tiene una P_v relativamente alta (1×10^{-4} mmHg/25°C), por tanto su tendencia a la volatilización es importante. El dieldrín tiene una menor P_v ($5,89 \times 10^{-6}$ mmHg/25°C) siendo más baja su tendencia a la volatilización. Ambos compuestos no polares son prácticamente insolubles en agua, por lo que no aparecerán en ella en grandes cantidades ($\log K_{ow}$ cercano a 6). Pueden viajar largas distancias unidos a partículas de polvo a las cuales se unieron fuertemente como parte de los componentes minerales de los suelos ($\log K_{oc}$ entre 5.4 y 7.7) (ATSDR, 2002b).

En contraste, el endrín no se volatiliza debido a su baja P_v (2×10^{-7} mmHg/25°C). De la misma forma, los metabolitos del endrín: endrín aldehído y endrín cetona muestran escasa o nula volatilización, siendo sus P_v incluso inferiores a la del endrín. Por ello, no se incorporarán vía atmosférica a la Laguna y la Cuenca de El Hito. No se disuelven bien en agua, por tanto, sólo pueden ser detectados en bajos niveles en este medio (K_{ow} ca. 5); sin embargo,

se unen fácilmente a las partículas del suelo ($\log K_{oc}$ entre 4 y 5; ATSDR, 1996).

Hay una doble explicación para la presencia de concentraciones más elevadas de OCPs en los sedimentos del lago que en los suelos de la cuenca: la laguna colecta sustancias de escorrentía y directamente de la atmósfera. En la época seca, una importación indeterminada puede provenir de la cuenca ya que se forman remolinos de aire y probablemente se produzca una movilización de los pesticidas.

Además de las explicaciones del párrafo precedente, hay que considerar que, aunque la laguna es aparentemente prístina, se usó como vertedero de residuos domésticos, industriales y agrícolas de durante años y aunque fue limpiada recientemente fue más un maquillaje que una descontaminación.

7.2.5. INFLUENCIA DE LOS OCPS EN AVES

En esta sección se analiza el efecto potencial de los OCPs en los sedimentos y la cuenca de El Hito sobre la gran población de aves, especialmente migratorias.

Efectos potencialmente peligrosos de los pesticidas sobre las aves comprenden los siguientes: mortalidad aguda, estrés subletal, fertilidad reducida, inhibición de la formación del huevo, disminución del grosor de la cáscara del huevo, descenso de la atención parental, disminución de la defensa territorial, falta de apetito, pérdida de peso, comportamiento letárgico, supresión de respuesta del sistema inmunitario, interferencia con la regulación de la temperatura corporal, ruptura de la función hormonal normal, e inhabilidad

para orientarse en la dirección adecuada durante la migración (Ratcliffe, 1970; Gilman *et al.*, 1979; Deinlein, 2001). También los OCPs pueden afectar a los embriones causando: mortalidad, deformaciones, reducción de la incubabilidad, insuficiencia de las crías para prosperar, efectos teratológicos que causan anomalías en el esqueleto y deterioro de la diferenciación de los sistemas reproductivo y nervioso (Peakall, 1970; Fry, 1995; Deinlein, 2001; Morales *et al.*, 2012).

Debido a la persistencia y solubilidad de los OCPs en las grasas, los niveles de contaminante aumentan con cada escalón de la cadena trófica (biomagnificación), lo que explica por qué las aves rapaces y carroñeras resultan más severamente afectadas por estos compuestos (Peakall, 1970; Ramesh *et al.*, 1992; Deinlein, 2001). Una ruta directa de exposición puede ser vía ingesta: aves o mamíferos con una dieta que consista principalmente en gusanos capturados en tierras agrícolas contaminadas o en suelos a los que se ha aplicado algún pesticida, también dietas basadas en cultivos, insectos, semillas o aguas tratadas (Van Leeuwen *et al.*, 1995; Newton, 1995; Deinlein, 2001). Indirectamente, pueden ser absorbidos al bañarse en agua contaminada, por inhalación o ingestión, o al acicalarse.

Los pesticidas también afectan al suelo destruyendo bacterias, hongos y algas, que juegan un papel básico en la descomposición de restos de plantas para liberar minerales, carbono y nitrógeno. Además, afectan a las poblaciones de insectos, que descomponen la materia vegetal y las lombrices de tierra que airean el suelo. Consecuentemente, los OCPs pueden degradar el suelo hasta que no pueda servir para fines agrícolas.

HCHs

Dentro de los HCHs, Nisbet (1975) observó que el lindano afecta a la reproducción de las aves. Gutiérrez *et al.* (1997) encontraron HCHs en el hígado de flamencos del Parque Natural de Santa Pola y en el Delta del Ebro. Asimismo, Piqué *et al.* (2006) confirmó que γ -HCH y HCB, se encuentran entre los residuos más predominantes detectados en hígados de Ciconiiformes en España (Delta del Ebro y Madrid), con valores de γ -HCH de hasta 1.75 mg/kg, de HCB de 6.77 mg/kg y de β -HCH de 0.45 mg/kg. Guitart *et al.* (2005) publicó presencia de concentraciones medias de estos compuestos [γ -HCH (0.016), HCB+ α -HCH (0.0136 mg/kg) y β -HCH (0.020 mg/kg)] en huevos de flamenco recogidos en España (Parque Natural de Doñana). Otros estudios han descrito concentraciones significativas de HCHs, en un rango de 0.002 mg/kg a 1.393 mg/kg en diversas especies de aves (cigüeña, garza, flamenco, pato silvestre, ganso, golondrina de mar y pelícano): Albanis *et al.* (1996) en huevos y crías de aves marinas del Golfo Thermaikos (Grecia); Cruz *et al.* (1997) en huevos de aves acuáticas del Lago de Grandlieu (Francia); Fasola *et al.* (1998) en huevos y plumas de Italia; Aurigi *et al.* (2000) en huevos del Delta del Danubio; y Sanpera *et al.* (2003) en huevos de Pakistán.

DDTs

El efecto tóxico más conocido del DDT es la disminución de grosor de la cáscara de los huevos (Anderson y Hickey, 1970; Cooke, 1973; Deinlein, 2001;

Convenio de Estocolmo, 2001); sin embargo, se han documentado fallos reproductivos y de crianza como efecto de estos compuestos (Abou-Donia, 1968; Deinlein, 2001). El DDT en insectos y mamíferos afecta a la transmisión normal de impulsos nerviosos (Metcalf, 1974; Davies *et al.*, 2007), y el DDE puede bioacumularse en especies no-objetivo (p.e. lombrices de tierra), pudiendo entrar en la cadena trófica (Fry, 1995). Se descubrió que el DDE incrementa la fragilidad de los huevos del pato silvestre y la muerte de los embriones (cf. Peakall, 1970). Este efecto se debe a que el DDE reduce la disponibilidad de carbonato cálcico durante la formación del huevo (Newton, 1995). Ambos o,p'-DDT y dicofol se identifican como estrógenos de las aves, resultando en anomalías en los embriones tanto de machos como de hembras (Eroschenko y Palmiter, 1980; Fry y Toone, 1981).

Hay también evidencia de mortalidad en aves adultas y embriones después de tratamiento con DDD en Clar Lake (California) (Fry, 1995). Se informó de la predominancia del DDE en el hígado (Gutiérrez *et al.*, 1997) y huevos (Hernández *et al.*, 1984) de flamencos en la Península Ibérica. En el estudio de Guitart *et al.* (2005), el valor medio de DDE en los huevos de flamenco fue de 1.503 mg/kg. Sin embargo, no se encontró correlación negativa entre los niveles de DDE y el grosor de la cáscara de los huevos (Blus *et al.*, 1972; Furness, 1993). Se considera que estos efectos probablemente no son relevantes en la Laguna de El Hito porque presenta concentraciones bajas de estos pesticidas.

Los valores de p,p'-DDE publicados por Piqué *et al.* (2006) en Ciconiiformes oscilan entre 0.024 mg/kg y 4.392 mg/kg, más elevados que los obtenidos aquí: 0.004 mg/kg en los sedimentos de la laguna and 0.008 mg/kg en la cuenca.

Otros estudios muestran que las concentraciones de DDT oscilan entre 0.001 mg/kg y 48.4 mg/kg en aves de los siguientes países: Grecia (Albanis *et al.*, 1996); Francia (Cruz *et al.*, 1997); Italia (Fasola *et al.*, 1998); Delta del Danubio (Rumanía) (Aurigi *et al.*, 2000); y Pakistán (Sanpera *et al.*, 2003).

Ciclodienos

Del grupo de los ciclodienos, se cita que el clordano afecta a la reproducción de aves (Nisbet ICT, 1975). El endosulfán se identifica como estrogénico en aves (como sucede con el dicofol y o,p'-DDT), resultando en anomalías en embriones de ambos sexos (Fry, 1995). Tanto aldrín como dieldrín son hasta varios cientos de veces más tóxicos para las aves que el DDT y pueden directamente producir su muerte (Newton, 1995). Una mezcla de dieldrín y DDT en dosis de unas pocas partes por millón provocó un decrecimiento significativo del grosor de la cáscara de los huevos (cf. Peakall, 1970). El endrín, estereoisómero del dieldrín, muestra mayor toxicidad que éste y que el aldrín, y estos tres pesticidas pueden afectar a la reproducción de las aves (FAO, 1975; Fry, 1995). Aldrín y endrín exceden los NGRs tanto en la laguna como en la cuenca, por tanto amenazan la salud de las aves.

Los valores publicados por Piqué *et al.* (2006) para el aldrín fueron de hasta 1.181 mg/kg, heptacloro 1.252 mg/kg, y heptacloro epóxido 1.767 mg/kg.

Guitart *et al.* (2005) observó valores medios de 0.023 mg/kg de aldrín, 0.012 mg/kg de heptacloro, y 0.029 mg/kg de heptacloro epóxido en huevos no eclosionados de flamencos rosas (*Phoenicopterus roseus*). Otros estudios han encontrado concentraciones significativas de ciclodienos, oscilando desde 0.0001 mg/kg hasta 0.1 mg/kg en aves (Albanis *et al.*, 1996; Cruz *et al.*, 1997; Fasola *et al.*, 1998; Sanpera *et al.*, 2003).

En resumen, la concentración de OCPs en los sedimentos de la laguna y cuenca de El Hito son bajos pero bioacumulables. De hecho, muchos pesticidas muestran concentraciones superiores a los NGRs. La tasa de ingesta de cada OCP en aves u otros tipos de animales es desconocida, pero los OCPs aparecen en muchas áreas del planeta. Al haber evidencia de pesticidas en el área de El Hito, debe prestarse atención ya que es un área protegida (ZEPA) que alberga numerosas especies. Es notable el hecho de que Sanpera *et al.* (2003) detectaron concentraciones mucho más altas de OCPs en huevos de garza (HCHs 0.017 mg/kg; DDTs 2.943 mg/kg; ciclodienos 0.159 mg/kg) que en las áreas de alimentación de estas aves (HCHs: 0.001 mg/kg; DDTs: 0.008 mg/kg; ciclodienos: 0.005 mg/kg).

8. BIOMARCADORES

Los biomarcadores, objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, son compuestos orgánicos presentes en la Geosfera que proceden inicialmente de la Biosfera. Derivan de los lípidos, son insolubles en H₂O y solubles en disolventes orgánicos.

Son “moléculas fósiles” complejas compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos, derivadas de lo que en un tiempo fueron organismos vivos. Están presentes en las rocas y sedimentos y sus estructuras son similares o presentan mínimas transformaciones respecto a las moléculas orgánicas de los seres vivos de los que proceden. Por ello, sus estructuras proporcionan una valiosa información acerca de su origen y de ahí deriva su interés.

El campo de utilización de los diversos biomarcadores es muy amplio, entre los que destacan los estudios de caracterización de carbones y petróleos, establecimiento de la madurez de la materia orgánica (historia térmica), determinación de los procesos diagenéticos que ha sufrido, la identificación del medio donde se originaron (marino o terrestre) y la investigación paleoambiental.

Los *n*-alcanos son hidrocarburos de cadena lineal muy abundantes en la Geosfera, con un rango habitual entre 15 y 40 carbonos: moléculas orgánicas formadas únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, sin grupos funcionales. La fórmula general para alcanos de cadena lineal es C_nH_{2n+2}.

Los *n*-alcanos pueden considerarse como “marcadores” de plantas, superiores e inferiores, ya que se dan diferencias más importantes entre los principales grupos.

Constituyen una pequeña fracción de la materia orgánica total, tanto en los seres vivos como en los sedimentos (Tenzer *et al.*, 1999), y al no tener grupos funcionales que proporcionen actividad química, los *n*-alcanos son menos susceptibles de sufrir degradación bacteriana durante la diagénesis (Prah1 y Carpenter, 1984; Meyer *et al.*, 1995).

Los alcanos del sedimento reflejan principalmente el origen, es decir, la contribución de algas, macrofitas acuáticas y plantas terrestres. Permanecen inalterados durante su paso a través del sistema digestivo de los animales y la contribución de alcanos procedentes de animales u hongos a los sedimentos es despreciable (Ficken *et al.*, 1998).

A partir del contenido de *n*-alcanos se pueden establecer distintos índices que proporcionan información acerca de las características del medio:

- Índice de preferencia de carbonos o CPI
- Cadena predominante
- ACL

- Índice Paq
- TAR_{HC}
- Porcentaje relativo de los *n*-alcanos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ y *n*-C₃₁.

Índice de preferencia de carbonos (CPI)

El índice de preferencia de carbonos o CPI representa la predominancia de cadenas impares sobre pares en un rango determinado de cadenas de alcanos. Puede emplearse como indicador de la preservación de la materia orgánica de un cierto rango de cadenas donde hay una clara predominancia de aportes de las ceras de plantas superiores. Se define como (Bray y Evans, 1961):

$$CPI = (\sum n-C_{23-31} (impar) + \sum n-C_{25-33} (impar)) / (\sum n-C_{24-32} (par))$$

Este índice se emplea para evaluar la preservación y madurez de la materia orgánica en los sedimentos; la degradación microbiana y los procesos diagenéticos producen una equiparación de la abundancia de cadenas de alcanos pares e impares, haciendo que el valor del CPI se aproxime a 1 (Hedges y Prahl, 1993; Engel y Macko, 1993).

No obstante, el CPI puede también reflejar cambios en la contribución de las diferentes especies vegetales (Cranwell, 1973; Rieley et al., 1991; Farrimond y Flanagan, 1996; Zhang et al., 2004). Así, valores altos (> 4-5) son característicos de plantas terrestres (Eglinton y Hamilton, 1967; Collister et al.,

1994), mientras que valores más bajos (cerca de 2) son típicos de plantas acuáticas.

Cadena predominante

Cada muestra puede caracterizarse por una cadena de *n*-alcanos predominante, que indica la importancia del aporte de cada uno de los grupos de plantas diferenciados:

- Plantas inferiores (algas y microorganismos): predominio de cadenas de *n*-alcanos inferiores a 21 átomos de carbono.
- Macrofitas acuáticas: predominio de cadenas de *n*-alcanos comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono.
- Plantas superiores terrestres: predominio de cadenas de *n*-alcanos superiores a 25 átomos de carbono (principalmente 27, 29 y 31).

No obstante, dentro de estos tres grupos generales se pueden diferenciar con más detalle distintos orígenes y aportes mayoritarios en función de la longitud de la cadena predominante del *n*-alcano. De hecho, las plantas superiores poseen todas estas cadenas, pero cada subgrupo de plantas sintetiza precursores de *n*-alcanos con predominancias en un número de carbonos específico (Cranwell, 1987; Engel y Macko, 1993; Ortiz *et al.*, 2016a,b).

Los *n*-alcanos del fitoplancton están dominados normalmente por la serie comprendida entre 15 y 20 carbonos, con máximo en la cadena de 17 carbonos

para algas, y 19 carbonos para algunas cianobacterias (Gelpi *et al.*, 1970; Cranwell *et al.*, 1987; Ortiz *et al.*, 2016a).

Las cadenas pares de *n*-alcanos dominantes en una serie, en el rango de 14 a 22 carbonos se han asociado a los aportes de materia orgánica procedente de bacterias fotosintéticas (Han y Calvin, 1969; Han *et al.*, 1980; Grimalt y Albaiges, 1987) y no-fotosintéticas, que maximizan en cadenas de 16 a 21 carbonos.

Los *n*-alcanos de muchas macrofitas flotantes y subacuáticas se caracterizan por maximizar en las cadenas de 21, 23 ó 25 carbonos (Ficken *et al.*, 2000; Ortiz *et al.*, 2016a). En el apartado correspondiente al índice Paq se desarrollan con más detalle estos aspectos.

Los *n*-alcanos presentes en las ceras de la cutícula de las plantas superiores oscilan entre 23 y 35 carbonos con una clara predominancia de las cadenas de número impar de carbonos (Rieley *et al.*, 1991; Ortiz *et al.*, 2016a,b) y, principalmente, con máximos situados en las cadenas de 27, 29 y 31 carbonos.

Las cadenas de 29 y 27 carbonos, como *n*-alcanos mayoritarios, se consideran derivadas de árboles y plantas leñosas (Cranwell, 1987); cuando la cadena de 27 átomos de carbono es mayoritaria en sedimentos, algunos autores indican que los *n*-alcanos derivan de árboles caducifolios (Engel y Macko, 1993).

Cuando las cadenas de 31 carbonos son mayoritarias se considera que la materia orgánica se originó mayoritariamente a partir del aporte de plantas de ribera, hierbas y vegetación de pantano (Cranwell, 1987; Ficken, 1998).

Longitud media de cadena (ACL)

El índice ACL ayuda a discriminar entre el predominio de n-alcanos de peso molecular bajo y alto expresando la media de la longitud de cadena como (Pancost *et al.*, 2002):

$$[(C_i \times i + C_{i+1} \times (i + 1) + C_{i+2} \times (i + 2) \dots + C_n \times n)] / (\sum C_{n+1} + C_{n+2} + \dots + C_n), \text{ con } i=13, n=33].$$

Quizá el ACL proporcione una información más precisa sobre el origen de la materia orgánica que la cadena predominante ya que se toma en consideración la distribución de todos los alcanos. No obstante, las oscilaciones suelen correlacionarse con las de la cadena predominante.

Índice Paq

Ficken *et al.* (2000) proponen el índice Paq como forma de valorar el aporte desde macrofitas acuáticas al sedimento. Este índice, mide la abundancia relativa de las cadenas de 23 y 25 átomos de carbono, características de macrofitas flotantes y subacuáticas, frente a las cadenas de 29 y 31, características de plantas terrestres:

$$\text{Paq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}).$$

Las macrofitas emergentes tienen distribuciones de *n*-alcanos similares a las de las plantas terrestres, mientras que las flotantes y subacuáticas maximizan en las cadenas de 21, 23 ó 25 carbonos (Ogura *et al.*, 1990; Viso *et al.*, 1993).

Además, las macrofitas acuáticas son fuente importante de material lipídico en los sedimentos de lagos no estancados (Ficken *et al.*, 2000). Los valores elevados de este índice indican que el origen de la materia orgánica está en macrofitas flotantes y subacuáticas, sugiriendo, por tanto, que la masa de agua debió aumentar (Ficken *et al.*, 2000).

Los intervalos definidos por Ficken *et al.* (2000) son:

- Inferiores 0.1: plantas terrestres.
- Entre 0.1 y 0.4: macrofitas emergentes.
- Entre 0.4 y 1: macrofitas subacuáticas y flotantes.

TAR_{HC} (Relación de terrestres/algas)

Este índice se emplea para discriminar entre la predominancia de plantas terrestres frente a algas (Silliman *et al.*, 1996). Generalmente se encuentra buena correspondencia entre éste y la cadena predominante de *n*-alcanos y el índice ACL. Valores elevados sugieren mayor abundancia de plantas terrestres, mientras que valores bajos (< 1) están ligados a un predominio algal.

$$\text{TAR}_{\text{HC}} = (\text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31}) / (\text{C}_{15} + \text{C}_{17} + \text{C}_{19})$$

Porcentaje relativo de C₂₇, C₂₉ y C₃₁

El porcentaje relativo de los *n*-alcanos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ y *n*-C₃₁ también se emplea como indicador de las condiciones paleoambientales. Según Cranwell (1973) y Maffei (1996), las herbáceas presentan un predominio del C₃₁, mientras que los alcanos C₂₇ y C₂₉ son más abundantes en los árboles. Por otro lado, según Herbin y Robins (1968) y Cranwell (1973) los pinos tienen también una alta concentración en el C₃₁.

En el trabajo de Schwark *et al.* (2002) se proporcionó la distribución de los alcanos C₂₇, C₂₉ y C₃₁ en plantas actuales, observándose que dos especies de *Artemisia* tienen una alta concentración del alcano C₃₁, seguido de un 40-50% del alcano C₂₉ y muy pequeñas cantidades del alcano C₂₇.

Las especies de pino de clima frío (*Pinus nigra* y *Pinus cembra*) presentan una mayor abundancia del alcano C₃₁, mientras que otros pinos están enriquecidos en el alcano C₂₉. Los árboles de hoja caduca presentan máximos en el alcano C₂₇. Análisis de plantas actuales realizados en el LEB muestran resultados similares (Ortiz *et al.*, 2010): los árboles de hoja caduca maximizan en el alcano C₂₇, mientras que las hierbas lo hacen en el alcano C₃₁ y los pinos lo hacen en el alcano C₂₉. Así, un predominio del alcano C₂₉ se atribuye a un incremento de coníferas (Schwark *et al.*, 2002), aunque también podría indicar el establecimiento de asociaciones de árboles de hoja caduca (Harwood y Russell, 1984; Rieley *et al.*, 1991). Por lo tanto, a pesar de que la vegetación presente en una zona está condicionada por la temperatura y la humedad, la interpretación de los porcentajes relativos de los alcanos C₂₇, C₂₉ y C₃₁ se asocia generalmente a la disponibilidad de agua (episodios húmedos-secos).

Por ello, la predominancia del alcano C_{27} se atribuye a la colonización de la zona por parte de árboles de hoja caduca y, por lo tanto, la existencia de condiciones más húmedas, (pudiendo estar ligadas a condiciones cálidas o frías). Por otro lado, una predominancia del alcano C_{31} en los sedimentos se asocia a fases secas con un importante desarrollo de herbáceas. De hecho, la *Artemisia*, típica de climas áridos, se encuentra tanto en norte Europa como en las localidades áridas/semiáridas de Andalucía.

A pesar de estas consideraciones no se discuten los valores del porcentaje de C_{27} frente a la suma $C_{27}+C_{29}+C_{31}$ debido a que éste índice se emplea para determinar las condiciones climáticas (humedad) en registros sedimentarios de medios no alterados, caso que no es el de la laguna de El Hito que está fuertemente antropizada desde la Prehistoria o, al menos desde la romanización (minería de *lapis specularis*).

Los ácidos n-alcanoicos son compuestos orgánicos formados por un grupo carboxílico unido a una cadena lineal. En la figura se muestra su estructura donde R es un hidrógeno o un radical alquílico.

En general los ácidos carboxílicos son más sensibles a la degradación y modificación que otros biomarcadores de lípidos, como los *n*-alcanos (Meyers y Eadie, 1993). Por esta razón, son más útiles como indicadores de la intensidad del reciclaje de la materia orgánica en los sedimentos lacustres.

La diferencia entre los perfiles de concentración de *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos probablemente reflejan una combinación de degradación microbiana continua y resíntesis de ácidos grasos en los sedimentos con reemplazamiento parcial de los ácidos grasos originales por ácidos grasos de origen microbiano (Tenzer *et al.*, 1999; Xie *et al.*, 2003). También un alto contenido en ácidos *n*-alcanoicos comparado con el de *n*-alcanos puede reflejar una diagénesis significativa.

En los ácidos *n*-alcanoicos se calculan los índices siguientes:

- Cadena predominante
- Índice TAR_{FA}

Cadena predominante

Los ácidos *n*-alcanoicos de cadena larga (C₂₄-C₃₀) son los componentes principales de las ceras de las hojas de las plantas terrestres, flores y polen (Eglinton y Hamilton, 1967; Rieley *et al.*, 1991), mientras que las algas y bacterias maximizan entre C₁₂ y C₁₈ (Eglinton y Calvin, 1967; Cranwell *et al.*, 1987).

Sin embargo, la degradación selectiva y procesos diagenéticos frecuentemente modifican la distribución de los ácidos alcanoicos. Los microbios degradan preferentemente las cadenas cortas durante la diagénesis temprana (Cranwell, 1974, 1976; Haddad *et al.*, 1992; Ho y Meyers, 1994). Por el contrario, la síntesis microbiana de ácidos grasos secundarios de la materia orgánica genera componentes de cadena corta (Kawamura *et al.*, 1987).

TAR_{FA} (Relación de terrestres/algas)

Para comparar los aportes terrestres frente a los acuáticos de materia orgánica en la laguna, Bourbonnier y Meyers (1996) y Tenzer *et al.* (1999) usan el ratio terrígeno/acuático (TAR_{FA}):

$$\text{TAR}_{\text{FA}} = (\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28}) / (\text{C}_{14} + \text{C}_{16} + \text{C}_{18})$$

Valores altos de esta relación indican un aporte mayoritario de plantas terrestres respecto a algas, pero también puede indicar degradación de ácidos grasos derivados de materia orgánica terrestre. Algunas veces los procesos diagenéticos pueden modificar el TAR_{FA}. Los ácidos alcanoicos de cadena corta son, a menudo, preferentemente degradados durante la diagénesis temprana aunque la síntesis microbiana de ácidos grasos produce compuestos de cadena corta.

8.1. RESULTADOS

8.1.1. AGUA

***n*-Alcanos**

Se analizaron 22 muestras de los perfiles de la laguna en los que solamente se pudieron determinar *n*-alcanos (ANEXO IV – Biomarcadores). Al aparecer

ácidos *n*-alcanoicos en muy pequeñas concentraciones, se calculan únicamente los índices de alcanos: CPI, ACL y Paq con el objeto de caracterizar el origen de la materia orgánica.

En la Fig. 8.1 se muestran cromatogramas de *n*-alcanos en muestras de agua. Los análisis presentan relativa igualdad en las predominancias de cadenas pares e impares, con una distribución en campana de Gauss donde la predominancia de una cadena par sobre la impar adyacente, o viceversa, viene reflejada por ligeras variaciones de sus respectivas abundancias. Así C₂₆ predomina en las muestras I-7, I-10, II-1, II-11, II-13, II-14, III-9, IV-1, IV-3 y IV-7, C₂₇ en II-7, III-1, III-5, IV-8 y V-5, C₂₈ en II-5, IV-5 y V-3 y C₂₉ en I-4, III-11, V-1 y V-7 (ANEXO IV – Biomarcadores). Algunas peculiaridades de estos datos serán tratadas en el apartado 8.2 (Discusión).

La concentración más alta se observa en la muestra II-5 que presenta 1.51 µg/L, en la muestra II-11 se detectan los valores más bajos, 0.05 µg/L.

Figura 8.1. Cromatogramas típicos de *n*-alcanos en muestras de aguas de la laguna. A) alcano predominante C₂₆; B) alcano predominante C₂₇; C) alcano predominante C₂₈; D) alcano predominante C₂₉.

El índice ACL presenta valores entre 25.95 (muestra II-11) y 28.33 (muestras IV-5 y V-1) (Fig. 8.2). En el mapa de distribución se encuentran varios mínimos en la mitad sur y en el noroeste. Los valores más elevados se obtienen en el este, sobre todo en la zona próxima a Montalbo.

Figura 8.2. Mapa de distribución del índice ACL en agua.

Los valores del índice CPI en el conjunto de muestras de la laguna son próximos a 1, estando comprendidos entre 0.62 (muestra II-11) y 2.17 (muestra III-11).

A partir del mapa de distribución del índice CPI en la laguna, se observan valores superiores a 0.5 en su mitad este (Fig. 8.3). Los valores más bajos se obtienen en el noroeste y suroeste principalmente.

Figura 8.3. Mapa de distribución del índice CPI en agua.

El índice Paq muestra valores comprendidos entre 0.09 (muestra III-11) y 0.51 (muestra II-11). En el mapa de distribución se observan los valores más elevados (por encima de 0.4) dispersos en la zona oeste y en el sur de la laguna (Fig. 8.4). Se obtiene un mínimo en el sur (muestra III-11).

Figura 8.4. Mapa de distribución del índice Paq en agua.

***n*-Alcanos en piezómetros de la laguna y pozo de Montalbo**

Se analizaron 9 muestras correspondientes al pozo de Montalbo y piezómetros S-O y S-E (Tabla 8.1).

En la Fig. 8.5 se muestran cromatogramas de los *n*-alcanos de muestras de aguas de los piezómetros y el pozo de Montalbo (ANEXO IV – Biomarcadores). Las muestras de los piezómetros presentan principalmente predominancia de cadenas pares: C₂₆ en piezómetro S-O (julio '13) y piezómetro S-E (agosto '13),

C₂₈ en piezómetro S-O (agosto '13) y (sept '13) y C₂₅ en piezómetro S-E (julio '13). En las muestras del pozo de Montalbo predomina C₂₇ en la recogida en septiembre y C₂₂ en la recogida en agosto.

Figura 8.5. Cromatogramas de n-alcenos en muestras de aguas de los piezómetros y el pozo de Montalbo. A) alcano predominante C₂₈; B) alcano predominante C₂₅; C) alcano predominante C₂₈; D) alcano predominante C₂₇.

El índice ACL muestra valores entre 25.63 (piezómetro S-E) y 28.19 (piezómetro S-O, agosto 13) (Tabla 8.1). Las muestras del pozo de Montalbo entre 25.73 y 27.37.

Los valores del índice CPI son bajos en, prácticamente, todos los casos, estando comprendidos entre 0.56 (piezómetro S-O, julio 13) y 1.5 (piezómetro S-O, agosto 13) (Tabla 8.1). En las muestras del pozo de Montalbo se tienen valores de 1.9 y 3.8 con ligera predominancia de cadenas impares sobre pares (Fig. 8.5 D), salvo en la de agosto de 2013.

El índice Paq en las muestras de los piezómetros presenta valores entre 0.22 (piezómetro S-E, agosto 13) y 0.85 (piezómetro S-E, julio 13) (Tabla 8.1). Las muestras del pozo de Montalbo presentan valores entre 0.26 y 0.64.

Tabla 8.1. Valores de los índices ACL, CPI y Paq de muestras de los piezómetros S-O y S-E y pozo de Montalbo.

	S-O Julio'13	S-E Julio'13	S-O Agosto' 13	S-E Agosto' 13	S-O sept'13	Pozo Agosto' 13	Pozo Sept'13 (1)	Pozo Sept'13 (2)
Cad. Predom.	C ₂₆	C ₂₅	C ₃₆	C ₂₆	C ₃₆	C ₂₂	C ₂₇	C ₂₇
ACL	27.566	25.630	28.188	26.998	26.886	25.728	27.046	27.367
CPI	0.564	0.913	1.521	1.467	1.137	0.631	3.874	1.933
Paq	0.375	0.849	0.675	0.219	0.325	0.638	0.300	0.265

8.1.2. PLANTAS

Se analizan dos muestras de algas (algas 2 y 3; Fig. 8.6) y una de tapiz algal (algas 1), también se analiza una muestra de junco, gramínea, trigo girasol, esparto y macrofitas.

Las concentraciones más elevadas en las algas (suma de alcanos), se presentan en la muestra 2: 56.11 mg/kg, en la muestra 3 se obtienen 10.21 mg/kg y en la muestra 1 (correspondiente al sedimento) 4.83 mg/kg (Tabla 8.2). En esta última las concentraciones de alcanos son inferiores al incluir sedimento.

Figura 8.6. Vista de algas en la época húmeda de la laguna.

Predominan alcanos impares sobre pares siendo la cadena dominante la de 17 átomos de carbono (Fig. 8.7 A; ANEXO IV – Biomarcadores), resaltando especialmente en la muestra 2 la elevada concentración del conjunto total de alcanos (16.40 mg/kg). El índice ACL presenta valores cercanos a 24 (Tabla

8.2) y los valores del índice CPI son superiores a 2, comprendidos entre 2.77 y 9.23 (Tabla 8.2).

Los valores del índice Paq están comprendidos entre 0.37 y 0.55 y los valores del índice TAR_{HC} son próximos a 1, en consonancia con su origen (Tabla 8.2).

Figura 8.7. Cromatograma de muestras de plantas de la laguna de El Hito y su entorno. A) alga; B) junco; C) gramínea; D) trigo.

Se observan resultados similares en las muestras de alga de Ortiz *et al.* (2016a).

Tabla 8.2. Concentración de alcanos, y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} de muestras de algas de El Hito, la cadena predominante se señala en negrita.

	Concentración (mg/kg)		
	Algas 1	Algas 2	Algas 3
C₁₅	0.012	2.197	-
C₁₆	-	-	0.090
C₁₇	1.253	16.403	2.513
C₁₈	0.031	1.418	0.125
C₁₉	0.048	-	0.234
C₂₀	0.053	-	0.503
C₂₁	0.094	0.964	0.961
C₂₂	0.076	-	0.154
C₂₃	0.214	2.397	0.767
C₂₄	0.155	0.890	0.188
C₂₅	0.437	8.219	1.328
C₂₆	0.230	1.232	0.155
C₂₇	0.476	6.047	1.131
C₂₈	0.241	-	-
C₂₉	0.602	7.310	1.148
C₃₀	0.127	0.978	0.097
C₃₁	0.519	4.903	0.588
C₃₂	0.058	0.898	0.065
C₃₃	0.206	2.252	0.166
SUMA	4.829	56.108	10.212
ACL	24.928	24.082	23.520
CPI	2.771	7.205	9.226
Paq	0.367	0.465	0.547
TAR_{HC}	1.217	0.982	1.044

Las concentraciones más elevadas se obtienen en la muestra de trigo alcanzando 221.01 mg/kg total de alcanos, mientras que en la muestra de esparto se obtienen 203.65 mg/kg, en el girasol 89.12 mg/kg, en la gramínea silvestre 75.98 mg/kg y en la muestra de junco 21.97 mg/kg (Tabla 8.3).

Predominan los alcanos impares sobre pares con valores del índice CPI superiores a 2 y comprendidos entre 41.76 (gramíneas) y 2.79 (junco) (Tabla 8.3).

La cadena predominante de alcanos es la C₃₁ en gramíneas, esparto y trigo y C₂₇ en girasol y junco (Fig. 8.7). Destaca la elevada concentración del alcano C₃₁ en la muestra de esparto (106.75 mg/kg) y en la de trigo, aunque en menor concentración (76.52 mg/kg). El índice ACL oscila entre 26 (junco) y 31 (esparto) (Tabla 8.3).

Los valores del índice Paq son 0.02 en el esparto, entre 0.1 y 0.2 en la gramínea, trigo y girasol, alcanzando 0.45 en el junco (Tabla 8.3). Los valores del índice TAR_{HC} en el junco y trigo son elevados (13 y 181.7, respectivamente).

Se observan resultados similares en las muestras de macrofitas acuáticas y plantas superiores en Ortiz *et al.* (2016a).

Tabla 8.3. Concentración de alcanos y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} en muestras de plantas de El Hito. Los homólogos predominantes se señalan en negrita.

	Concentración (mg/kg)					
	Gramínea	Esparto	Junco	Trigo	Girasol	Macrofitas
C₁₉	-	-	0.640	0.897	-	-
C₂₀	0.173	-	0.336	-	-	-
C₂₁	-	-	2.905	-	-	-
C₂₂	-	-	0.291	0.610	0.149	-
C₂₃	1.321	0.615	1.134	6.431	-	2.8961
C₂₄	0.454	0.165	0.738	1.310	0.262	1.225
C₂₅	10.397	2.862	2.819	18.019	9.699	4.793
C₂₆	0.434	0.224	1.530	1.594	1.420	0.732
C₂₇	5.414	4.076	3.544	20.399	31.799	9.927
C₂₈	-	0.994	1.428	6.009	3.071	3.570
C₂₉	16.892	29.033	2.984	66.061	29.266	27.264
C₃₀	0.451	2.292	0.526	9.500	1.694	-
C₃₁	26.130	106.752	1.833	76.517	10.022	5.164
C₃₂	0.254	1.834	0.184	1.502	0.424	-
C₃₃	14.056	54.803	1.075	12.157	1.312	-
SUMA	75.976	203.651	21.966	221.007	89.119	55.574
ACL	29.582	31.061	26.245	29.390	28.077	27.957
CPI	41.757	30.939	2.787	9.554	11.852	8.790
Paq	0.214	0.0249	0.451	0.146	0.198	0.192
TAR_{HC}	-----	-----	13.054	181.678	-----	-----

Las muestras presentan predominancia de ácidos *n*-alcanoicos de número de carbonos par, maximizando las algas en el homólogo C₁₆ (Fig. 8.8), mientras que las macrofitas y plantas superiores lo hicieron en los ácidos alcanoicos de 22, 24 y 26 átomos de carbono (Tabla 8.4; ANEXO IV – Biomarcadores).

Tabla 8.4 Cadena predominante de ácidos n-alcanoicos en plantas actuales de la Laguna de El Hito y alrededores.

Alga1	Alga2	Alga3	Gramínea	Esparto	Junco	Trigo	Girasol	Macrofitas
16	16	16	22	26	24	26	22	22

Figura 8.8. Cromatograma de una muestra de algas de la laguna de El Hito.

8.1.3. MATERIALES DEL ÁREA FUENTE (MIOCENO)

Yesos del Primer Ciclo Neógeno

Se tomaron 3 muestras (Y1-1, Y1-2 e Y-2), dos del mismo afloramiento (Y1-1 e Y1-2) en las inmediaciones de Montalbo y otra cercana a El Hito (Y-2) del Primer Ciclo Neógeno. La concentración más elevada de alcanos se obtiene en la muestra Y1-1 (0.408 mg/kg); en la muestra Y1-2 se obtienen 0.156 mg/kg y en la muestra Y2, 0.108 mg/kg (Tabla 8.5).

No se observa predominancia de alcanos de cadenas impares sobre pares ya que los valores del índice CPI son próximos a 2.

La cadena predominante, aunque ligeramente, de *n*-alcanos es la de 25 átomos de carbono en las 3 muestras (Fig. 8.9; ANEXO IV – Biomarcadores), con valores del índice ACL entre 25.6 (Y1-2) y 26.4 (Y2) (Tabla 8.5).

El índice TAR_{HC} no se puede determinar en las muestras Y1-2 e Y2 por no aparecer los alcanos de bajo peso molecular. En la muestra Y1-1 se obtiene el valor de 14.5. Los valores del índice Paq son aproximadamente 0.5.

Figura 8.9. Cromatogramas de alcanos extraídos en yesos de Montalbo (Primer Ciclo Neógeno).

Tabla 8.5. Concentraciones de alcanos y valores de los índices ACL, CPI, Paq y TAR_{HC} de las muestras de yesos de Montalbo (1^{er} Ciclo Neógeno). Se señala en negrita el alcano predominante.

	Concentración (mg/kg)		
	Y1-1	Y1-2	Y2
C19	0.010	-	-
C20	0.021	0.009	-
C21	0.019	0.011	0.005
C22	0.018	0.007	0.004
C23	0.026	0.013	0.008
C24	0.025	0.011	0.008
C25	0.070	0.030	0.018
C26	0.036	0.019	0.011
C27	0.052	0.010	0.016
C28	0.038	0.008	0.009
C29	0.061	0.019	0.014
C30	-	0.005	0.005
C31	0.034	0.014	0.010
SUMA	0.408	0.156	0.108
ACL	25.810	25.684	26.407
CPI	2.339	1.836	1.928
Paq	0.502	0.565	0.522
TAR_{HC}	14.475	-----	-----

Las muestras presentan un predominio de ácidos *n*-alcanoicos de número de carbonos par, maximizando C₁₆ (Fig. 8.10; ANEXO IV – Biomarcadores). Los valores del índice TAR_{FA} están comprendidos entre 0.03 y 0.08 (Tabla 8.6).

Figura 8.10. Cromatogramas de ácidos *n*-alcanoicos en yesos del Primer Ciclo Neógeno.

Tabla 8.6. Concentración de ácidos alcanoicos y valor del índice TAR_{FA} de las muestras de yesos de Montalbo (1^{er} Ciclo Neógeno). Se señala en negrita el ácido alcanoico predominante.

	Concentración (mg/kg)		
	Y1-1	Y1-2	Y2
C12	0.000	0.095	0.063
C13	0.000	0.000	0.000
C14	0.092	0.025	0.014
C15	0.129	0.085	0.055
C16	1.282	0.964	0.795
C17	0.067	0.053	0.042
C18	0.575	0.464	0.314
C19	0.011	0.017	0.015
C20	0.041	0.064	0.053
C21	0.012	0.028	0.022
C22	0.063	0.125	0.107
C23	0.020	0.025	0.034
C24	0.039	0.043	0.059
C25	0.011	0.021	0.017
C26	0.014	0.019	0.024
C27	0.003	0.007	0.004
C28	0.013	0.027	0.017
C29	0.000	0.006	0.000
C30	0.002	0.011	0.006
SUMA	2.374	2.080	1.639
TAR_{FA}	0.034	0.061	0.088

8.1.4. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Se determina la abundancia de *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos en las 77 muestras de sedimento tomadas a lo largo de los ocho transectos de la laguna, con el objeto de su caracterización.

***n*-Alcanos**

En la Figura 8.11 se muestran cromatogramas representativos de la distribución de *n*-alcanos de estas muestras. Todas presentan predominio de número de carbonos impar. En la distribución de longitud de cadenas predomina: C₂₉ (muestras 0-4, 0-5, 0-8, 0-11, I-1, I-2, I-4, I-5, I-6, I-10, I-11, II-1, II-2, II-3, II-4, II-6, II-7, II-8, II-9, II-10, II-11, II-12, II-13, II-14, III-1, III-2, III-9, III-10, III-11, IV-1, IV-2, V-1, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7, V-8, V-9, VI-3, VI-4, VI-5, VI-6, VI-7, VII-1, VII-2, VII-3, VII-4, VII-6, VII-7, VII-8 y VII-9), frente a C₃₁ (muestras 0-6, 0-9, 0-10, I-7, II-5, III-7, III-8, IV-3, IV-6, IV-7, IV-8, VI-1, VI-9,), C₂₅ (muestras I-8, I-9, III-3, III-6, IV-4, IV-5, VI-2, VI-8 y VII-5), C₁₉ que predomina en la muestra 0-7 y C₂₁ que predomina en la muestra V-2 (ANEXO IV – Biomarcadores).

Figura 8.11 Cromatogramas representativos de *n*-alcanos en muestras de sedimentos de la laguna. A) alcano predominante C₂₁; B) alcano predominante C₂₅; C) alcano predominante C₂₉ ; D) alcano predominante C₃₁

A continuación se describen los resultados analíticos a lo largo de cada perfil:

En el perfil 0 (Fig. 8.12), la concentración de alcanos oscila entre 1.3 mg/kg (muestra 0-4, Fig. 4.3) y 5.1 mg/kg (muestra 0-6). La cadena predominante es la de 29 átomos de carbono, a excepción de las muestras 0-6, 0-9 y 0-10 donde predomina el alcano C_{31} y la muestra 0-7 donde predomina C_{19} . Los valores del índice ACL están comprendidos entre 24.7 y 26.7. Los valores del índice CPI son superiores a 2, estando comprendidos entre 2 y 5. El índice TAR_{Hc} presenta valores comprendidos entre 2 y 9. Los valores del índice Paq se encuentran generalmente entre 0.23 y 0.36.

Figura 8.12. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil 0 de la laguna.

En el perfil I (Fig. 8.13), se determinan concentraciones de alcanos que oscilan entre 0.10 mg/kg (muestra I-8, Fig. 4.3) y 5.00 mg/kg (muestra I-4). La cadena predominante es la de 29 átomos de carbono, a excepción de la muestra I-7 donde se observa predominancia del alcano C_{31} y de las muestras I-8 y I-9 donde predomina el alcano C_{25} . Los valores del índice ACL están comprendidos entre 23.7 y 27.5. Los valores del índice CPI son superiores a 2, estando comprendidos entre 4 y 10. El índice TAR_{HC} presenta valores comprendidos entre 2 y 34. Los valores del índice Paq se encuentran generalmente entre 0.2 y 0.4, aunque hay muestras como I-6, I-8 e I-9 en la parte central de la laguna en las que se supera el valor de 0.4

Figura 8.13. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil I de la laguna.

En el perfil II (Fig. 8.14), las concentraciones están comprendidas entre 0.60 mg/kg (muestra II-6, Fig. 4.3) y 6.04 mg/kg (muestra II-8). La cadena predominante es la de 29 átomos de carbono a excepción de la muestra II-5 donde se observa predominancia del alcano C₃₁. Los valores del índice ACL están comprendidos entre 25 y 27.3. En el índice CPI se observan valores mayores a 2, entre 6 y 11 generalmente. El índice TAR_{Hc} presenta valores mayores a 1, entre 4 y 22. En el índice Paq se observan valores comprendidos entre 0.1 y 0.4, excepto en las muestras II-5 y II-6, situadas en la parte central de la laguna, donde los valores oscilan entre 0.4 y 0.6.

Figura 8.14. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil II de la laguna.

En el perfil III (Fig. 8.15), las concentraciones oscilan entre 0.13 (muestra III-6, Fig. 4.3) y 5.76 mg/kg (muestra III-9). Predominan las cadenas de alcanos C_{29} y C_{31} , aunque en las muestras III-3 a III-6 en la parte central de la laguna, la cadena predominante es la C_{25} . Los valores del índice ACL están comprendidos entre 23.6 y 26.8. Los valores del índice CPI son mayores de 2, comprendidos entre 3 y 9. El índice TAR_{Hc} presenta valores mayores a 1, entre 2 y 11, aunque en la muestra III-4 se observa un valor de 1.5. Se encuentran valores comprendidos entre 0.2 y 0.4 para el índice Paq, pero en las muestras de la III-3 a la III-6, en la parte central de la laguna, se observan valores superiores a 0.4 hasta 1.

Figura 8.15. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil III de la laguna.

En el perfil IV (Fig. 8.16), se miden concentraciones comprendidas entre 0.25 mg/kg (muestra IV-6, Fig. 4.3) y 7.44 mg/kg (muestra IV-2). Las cadenas predominantes son las de 29 y 31 átomos de carbono, a excepción de las muestras IV-4 y IV-5 en la parte central de la laguna donde domina el C₂₅. Los valores del índice ACL están comprendidos entre 23.2 y 26.9. Se observan valores mayores de 2, entre 6 y 13 para el índice CPI en la mayoría de las muestras, aunque en la muestra IV-3 se obtiene un valor cercano a 2. El índice TARHc presenta generalmente valores mayores de 1, entre 2 y 9 en la mayoría de las muestras, pero en IV-4 se obtiene el valor de 1.5. En el índice Paq se observan valores entre 0.4 y 0.8 en las muestras IV-3 a IV-6, pero en el resto entre 0.1 y 0.4 aproximadamente.

Figura 8.16. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil IV de la laguna.

En el perfil V (Fig. 8.17), las concentraciones oscilan de 2.40 mg/kg (muestra V-3, Fig. 4.3) a 13.14 mg/kg (muestra V-8). La cadena mayoritaria es la de 29 átomos de carbono, exceptuando V-2 donde predomina el C₂₁. Los valores del índice ACL están comprendidos entre 21.8 y 27.9. Los valores del índice CPI son mayores de 2, comprendidos entre 5 y 18. El índice TAR_{HC} presenta valores mayores a 1, entre 2 y 20, aunque en la muestra V-2 se observa un valor menor a 1. Los valores del índice Paq están comprendidos entre 0.1 y 0.4.

Figura 8.17. Valores de los índices de n-alcanos en las muestras del perfil V de la laguna.

En el perfil VI (Fig. 8.18), las concentraciones oscilan entre 1.53 mg/kg (muestra VI-8, Fig. 4.3) y 16.90 mg/kg (muestra VI-4). La cadena predominante es la de 29 átomos de carbono, a excepción de las muestras VI-1 y VI-9 donde predomina el alcano C₃₁ y VI-2 y VI-8 donde domina C₂₅. Los valores del índice ACL están comprendidos entre 25.3 y 28.5. Los valores del índice CPI oscilan entre 3 y 9. El índice TAR_{Hc} presenta valores entre 3 y 80. Los valores del índice Paq se encuentran generalmente entre 0.1 y 0.45.

Figura 8.18. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil VI de la laguna.

En el perfil VII (Fig. 8.19), se observan concentraciones que oscilan desde 1.70 mg/kg (muestra VII-6, Fig. 4.3) hasta 15.94 mg/kg (muestra VII-1). La cadena predominante es la de 29 átomos de carbono, a excepción de de la muestra VII-5 donde predomina el alcano C₂₅. Los valores del índice ACL están comprendidos entre 25.2 y 28.3. El índice CPI presenta valores entre 2 y 23. Los valores del índice TAR_{Hc} oscilan entre 4 y 29. Los valores del índice Paq se encuentran generalmente entre 0.1 y 0.43.

Figura 8.19. Valores de los índices de *n*-alcanos en las muestras del perfil VII de la laguna.

Para poder observar la distribución general de los valores de estos índices, se construyen los mapas de distribución utilizando el método de interpolación “kriging” con el programa Surfer 10.

La concentración más elevada del contenido total de alcanos se presenta en las muestras VI-3 y VI-4 (aproximadamente 17 mg/kg), mientras que en la muestra I-8 únicamente se detectan 0.10 mg/kg.

En el mapa de distribución del contenido total de alcanos (Fig. 8.20), la concentración más elevada se sitúa al este, con máximo de 17 mg/kg (muestra VI-3 y VI-4) y quedando la mayor parte del oeste de la laguna con contenidos por debajo de 3 mg/kg.

Figura 8.20. Mapa de distribución de la concentración total de alcanos en el sedimento de la laguna.

Teniendo en cuenta las facies diferenciadas (Fig. 3.18), las mayores concentraciones medias se alcanzan en la Facies 5 (zona vegetada destinada a pasto hace décadas) (6.6 mg/kg) situada en la zona noreste. En contraste, en la Facies 1 (llanura salina sin vegetación) que ocupa la zona central, este valor es de 1.16 mg/kg. En el resto de facies aparecen valores comprendidos entre 3.1 y 4.0 mg/kg.

El índice ACL en los sedimentos de la laguna muestra valores de las cadenas de *n*-alcanos entre 21.8 (muestra V-2) y 28.5 (muestra VI-4), aunque la mayoría de los valores son cercanos a 26 (Fig. 8.21). En el mapa de distribución se encuentran varios mínimos en la parte central, y en el margen oeste. Los valores más elevados se obtienen en la zona Este cerca de la localidad de Montalbo.

Los valores del índice CPI en los sedimentos son mayores de 2 (Fig. 8.22), a excepción de la muestra II-5 que presenta un valor de 1.9. Se obtiene un máximo en el noreste cerca de Montalbo y la carretera CM-3120 de 23.3 (muestra VII-1), otros máximos y mínimos aparecen repartidos por la parte central de la laguna.

En el mapa de distribución de los valores del índice TAR_{Hc} (Fig. 8.23), se observa una anomalía debida a valores elevados en la muestra I-11 (34.9), y un máximo muy visible definido por los valores medidos en las muestras VI-3 (79.9) y VI-4 (57.8) aunque puede ser un artefacto ya que las abundancias tan elevadas de C_{27} , C_{29} y C_{31} en estas muestras pueden deberse a la recogida de algún fitoclasto de cierto tamaño ya que en esta zona se permitió el libre crecimiento de arbustos para pasto de ovinos.

Figura 8.21. Mapa de distribución de valores del índice ACL en el sedimento de la laguna.

Figura 8.22. Mapa de distribución de valores del índice CPI en el sedimento de la laguna.

Figura 8.23. Mapa de distribución de valores del índice TARHC en el sedimento de la laguna.

El índice Paq presenta valores comprendidos en su mayoría entre 0.1 (muestra VI-4) y 0.43 (muestras VII-5 y VII-6). En el mapa de distribución se observan valores por encima de 0.4 en una franja que cruza la laguna desde su parte central-sur a noroeste (Fig. 8.24), con varios máximos de valores cercanos a 1 (muestras I-8 y III-6).

Figura 8.24. Mapa de distribución de valores del índice Paq en el sedimento de la laguna.

Ácidos *n*-alcanoicos

En la Figura 8.25 se muestra un cromatograma representativo de los ácidos *n*-alcanoicos de muestras de la laguna. Todas las muestras recogidas muestran un predominio de número de carbonos par maximizando en C₁₆ (ANEXO IV – Biomarcadores).

Figura 8.25. Cromatograma típico de ácidos n-alcanoicos de una muestra de sedimento representativa de la laguna.

La concentración total de ácidos n-alcanoicos más elevada aparece en la muestra VI-3 (al igual que en los alcanos) con un valor de 52.34 mg/kg mientras que, en la muestra III-6 únicamente se detectan 0.45 mg/kg. En general, las concentraciones son más elevadas que en los alcanos.

En el mapa de distribución de valores de concentración (Fig. 8.26), los más elevados se sitúan en la zona este, al igual que sucedía con la concentración de alcanos, con varios máximos, alcanzando 52.34 mg/kg (muestra VI-3). La parte oeste generalmente no supera el valor de 10 mg/kg.

Figura 8.26 Mapa de distribución de valores de la concentración de ácidos alcanoicos en el sedimento de la laguna.

Teniendo en cuenta las fotofacies de la laguna (Fig. 3.18), al igual que se observa en los alcanos, la Facies 5 (zona vegetada destinada a pasto hace décadas) presenta las mayores concentraciones de ácidos alcanoicos por muestra resultando 28 mg/kg, en contraste con la Facies 1 (llanura salina sin vegetación) donde este valor es de 3.5 mg/kg. Las Facies 3, 4 y 6 presentan 7.4 mg/kg, 10.1 mg/kg y 19.1 mg/kg, respectivamente.

Los valores del índice TAR_{FA} están comprendidos entre 0.03 en la parte oeste de la laguna (muestra I-7) y 0.68 en la parte este (muestra V-4), tal y como puede observarse en la Fig. 8.27.

Figura 8.27. Mapa de distribución de valores del índice TAR_{FA} en sedimentos de la laguna.

8.1.5. SUELOS DE LA CUENCA

Se analizan los *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos en las 50 muestras recogidas en la cuenca de recepción con el objeto de su caracterización.

***n*-Alcanos**

En la Figura 8.28 se muestran cromatogramas representativos de *n*-alcanos en las muestras de sedimento de la Cuenca de El Hito. Todas las muestras presentan un predominio de número de carbonos impar, generalmente en las cadenas C₂₉ y C₃₁, a excepción de las muestras HI-2 e HI-6 en las que maximizan en C₂₁ y C₁₉, respectivamente (ANEXO IV – Biomarcadores). Dominan las muestras en las que el alcano con 29 átomos de carbono es el más abundante (muestras HI-4, HI-7, HI-9, HI-12, HI-14 HI-15, HI-17, HI-20, HI-21, HI-22, HI-23, HI-25, HI-27, HI-28, HI-29, HI-30, HI-31, HI-32, HI-34, HI-35, HI-37, HI-38, HI-40, HI-43, HI-44, HI-45, HI-46 y HI-47) frente a aquellas en las que predomina el de 31 átomos de carbono (muestras HI-1, HI-3, HI-5, HI-6, HI-8, HI-10, HI-11, HI-16, HI- 18, HI-19, HI-24, HI-26, HI-33, HI-36, HI-39, HI-41 y HI-42).

Figura 8.28. Cromatogramas representativos de *n*-alcanos en muestras de suelos de la cuenca. A) alcano predominante C₁₉; B) alcano predominante C₂₁; C) alcano predominante C₂₉; D) alcano predominante C₃₁.

La concentración de alcanos más elevada se observa en la muestra HI-39: 13.2 mg/kg, y la más baja en la HI-5: 0.52 mg/kg.

En el mapa de distribución de las concentraciones de alcanos (Fig. 8.29), las más elevadas se sitúan en el sur presentando un máximo en el sureste

(muestra HI-39). En la mayor parte de la cuenca, los valores son inferiores a 2.5 mg/kg.

Figura 8.29. Mapa de distribución de la concentración total de alcanos en los suelos de la cuenca.

El índice ACL muestra valores comprendidos entre 23 (muestra HI-2) y 30 (muestra HI-39) encontrándose la mayoría entre 26 y 28 por lo que hay predominancia de *n*-alcanos de peso molecular medio-alto. En el mapa de distribución (Fig. 8.30) se observa un máximo al sureste de la cuenca (muestra

HI-39), apareciendo otros máximos menos marcados en la parte central y centro-oriental.

Figura 8.30. Mapa de distribución de valores del índice ACL en los suelos de la cuenca.

Los valores del índice CPI son superiores a 2 en todas las muestras. Están generalmente comprendidos entre 6 y 16, con valores menores de 6 en dos muestras (HI-12 y HI-43) y superando 16 en tres (HI-4, HI-15 y HI-39), alcanzando un máximo de 37.

En el mapa de distribución se observan valores superiores a 2 con algunos máximos repartidos en la parte central y norte (Fig. 8.31). El cuadrante con el mayor valor (muestra HI-39) se encuentra al sureste de la cuenca (Fig. 4.5).

Figura 8.31. Mapa de distribución de valores del índice CPI en los suelos de la cuenca.

Los valores del índice TAR_{HC} son superiores a 1, encontrándose un máximo de 165 (muestra HI-39) aunque estando la mayoría por debajo de 25. Las

muestras HI-2 y HI-6, situadas en el norte de la cuenca cerca de la autovía A-3, presentan valores de 1.8 (Fig. 8.32).

Figura 8.32. Mapa de distribución de valores del índice TAR_{HC} en los suelos de la cuenca.

Los valores del índice Paq están mayoritariamente comprendidos entre 0.1 y 0.4. Las muestras HI-2 y HI-12 presentan valores entre 0.4 y 1 y la muestra HI-39 menor de 0.1.

Los valores más elevados del índice Paq aparecen en el norte de la cuenca cerca de la autopista A-3 y al oeste del área de la laguna correspondiendo con las muestras HI-2 y HI-12 (Fig. 8.33).

Figura 8.33. Mapa de distribución de valores del índice Paq en los suelos de la cuenca.

Ácidos *n*-alcanoicos

En la Figura 8.34 se muestra un cromatograma de ácidos *n*-alcanoicos de la muestra HI-4. En todas las muestras predomina el número de carbonos par, con una longitud de cadenas que se mantiene en C₁₆ (ANEXO IV – Biomarcadores).

Figura 8.34. Cromatograma tipo de ácidos *n*-alcanoicos de la muestra HI-4 de la cuenca.

La concentración más elevada aparece en la muestra HI-50: 37.3 mg/kg y la más baja en la muestra HI-48: 2.5 mg/kg, ambas recogidas en el área de la cuenca correspondiente a la laguna. Las concentraciones, en general, son más elevadas que en los alcanos.

En el mapa de distribución (Fig. 8.35) las concentraciones más elevadas se observan en la zona correspondiente al norte de la laguna (muestra HI-50), aunque hay máximos menores en la mitad sur (ca. 20 mg/kg). En la mayor parte de la cuenca se obtienen concentraciones comprendidas entre 2 y 17 mg/kg.

Figura 8.35. Mapa de distribución de la concentración total de ácidos n-alcanoicos en los suelos de la cuenca.

Los valores del índice TAR_{FA} están comprendidos entre 0.05 en el norte de la cuenca (muestra HI-6) y 0.7 en el sureste (muestra HI-45), tal y como se observa en el mapa de distribución (Fig. 8.36). En el centro de la cuenca aparece otro máximo menos marcado (0.45 aprox.). Como se observa, los valores más bajos aparecen en la zona de la laguna hacia el norte.

Figura 8.36. Mapa de distribución de los valores del índice TAR_{FA} en los suelos de la cuenca.

8.2. DISCUSIÓN

8.2.1. AGUA

En las aguas de la laguna los valores del índice ACL presentan poca variación (cerca de 26) con una distribución de alcanos en forma de campana de Gauss y los del índice CPI son próximos a 1, con una ligera predominancia de impares sobre pares.

A priori era esperable una situación muy distinta, con predominancia de alcanos de cadena impar sobre los de cadena par, con índices CPI muy superiores a la unidad como consecuencia de aportes procedentes de vegetación de la laguna. De hecho, los valores de índices de alcanos presentes en el agua contrastan fuertemente con los que aparecen en los sedimentos del fondo de la laguna, que muestran valores del índice ACL más elevados y todas las muestras resultan contener materia orgánica inmadura ($CPI > 2$) ya que prevalecen aportes de vegetación actual. Por lo tanto, se descarta una influencia significativa de plantas de la laguna en la materia orgánica presente en el agua. Sin embargo, cabe destacar que en los yesos de Montalbo del Primer Ciclo Neógeno (Mioceno), que constituyen el área fuente de los materiales de la laguna, el índice ACL presenta pocas variaciones (ca. 26), el índice CPI es bajo (ca. 3) y la distribución de alcanos es en forma de campana de Gauss. De hecho, también en Lucini et al. (1999) se observa una distribución de alcanos en forma de campana de Gauss en yesos del Mioceno de la Cuenca del Duero, que se interpretaron como una actividad microbiana

intensa que produjo la equiparación de la abundancia de alcanos de cadena par e impar. Sin embargo, tanto las lutitas yesíferas del Segundo Ciclo Neógeno (Montalbo y El Hito) como los yesos y lutitas del Primer Ciclo Neógeno de los sondeos tienen una distribución de alcanos con predominancia de cadenas impares sobre pares.

En consecuencia, estas diferencias de "madurez" de alcanos en el agua y en sedimento de la laguna, se podría interpretar como originada por la disolución de los yesos de Montalbo, proceso en el que se liberan alcanos, que son transportados hasta las aguas de la laguna como material particulado (son insolubles en agua), donde la biomasa vegetal que decae cada año tras la sequía de la laguna hace que en el sedimento este fenómeno se invierta.

Dada su impermeabilidad y baja solubilidad, el aporte de agua/biomarcadores desde las lutitas debió ser poco importante. De hecho no se observa similitud entre las distribuciones de los biomarcadores del agua y los de las lutitas yesíferas del área fuente.

Piezómetros de la laguna, fuente y pozo de Montalbo

Los valores del índice ACL en los piezómetros muestran variaciones que van desde 25.6 (piezómetro S-E) hasta 28.2 (piezómetro S-O, agosto 13), predominando las cadenas pares a excepción del pozo de Montalbo donde predomina C₂₇. Estos resultados reflejan aporte de materia orgánica procedente principalmente de plantas superiores terrestres. No obstante, los

valores del índice CPI al ser mayoritariamente inferiores a 1 indican un aporte importante desde materiales antiguos principalmente de yesos del Primer Ciclo Neógeno, que superan los aportes actuales.

El índice Paq indica cierto aporte de materia orgánica procedente de macrofitas emergentes en las muestras: piezómetro S-O-julio 13, piezómetro S-O-sept 13 y piezómetro S-E-agosto 13, y de macrofitas subacuáticas y flotantes en: piezómetro S-O-agosto 13 y piezómetro S-E-julio 13. En las muestras del pozo de Montalbo que en general presentan una ligera predominancia de cadenas impares sobre pares, maximizando en C_{27} , se interpreta aporte de materia orgánica procedente de macrofitas emergentes actuales ya que se obtienen los valores de 0.3 y 0.26 en las muestras de septiembre de 2013 pero la muestra de agosto presenta 0.64, indicativo de aporte de materia orgánica procedente de macrofitas subacuáticas y flotantes con menor influencia de alcanos del Mioceno salvo en las muestras de septiembre y octubre del Pozo de Montalbo.

8.2.5. SEDIMENTOS DE LA LAGUNA

Primeramente se compara el valor del TOC con la concentración total de alcanos y ácidos alcanoicos en las muestras. Se observa que las concentraciones de ácidos alcanoicos y alcanos se correlacionan (Figuras 8.20 y 8.26; Tabla 8.7), de hecho el coeficiente de correlación es significativo (0.74). Sin embargo no existe correlación con el TOC. Esto puede ser debido a que hay un aporte de materia orgánica procedente de la vegetación de la laguna,

pero también de compuestos orgánicos presentes en los sedimentos como se ha descrito en el apartado 8.1.3, junto con la presencia de PAHs y pesticidas, entre otros.

En este caso la situación es distinta en comparación con las aguas. En el caso de las aguas hay que considerar que la liberación de alcanos se produce por la disolución del yeso que los contenía. En el caso de los sedimentos hay un aporte importante de vegetación actual, sumado a la concentración de biomarcadores ya existentes en los sedimentos del Mioceno (yesos y lutitas yesíferas), junto con otras posibles fuentes, lo que hace que la correlación entre TOC y la concentración de alcanos y ácidos alcanoicos no sea significativa.

Tabla 8.7. Matriz de correlación de TOC, concentraciones de alcanos y de ácidos alcanoicos.

	Alcanos	Ácidos
TOC	-0.06	0.07
	p=0.72	p=0.67
Alcanos		0.74
		p<0.01

Se observa la predominancia de alcanos impares sobre pares: materia orgánica inmadura. Igualmente los valores del índice CPI lo corroboran (Fig. 8.22).

Los resultados obtenidos del valor de cadena predominante de alcanos e índice ACL, reflejan aporte de materia orgánica procedente, principalmente, de

plantas terrestres, herbáceas (gramíneas) en su mayoría, aunque también puede haber aporte de materia orgánica de macrofitas emergentes, subacuáticas y flotantes fundamentalmente en la parte central de la laguna (Fig. 8.21).

Los valores del índice TAR_{Hc} indican predominio del aporte de vegetación terrestre frente a la algal, a excepción de la muestra V-2 que presenta un valor de 0.56 que sugiere aporte mixto terrestre y algal. Las muestras III-4, IV-4 y 0-7 con valores de 1.54, 1.64 y 1.9 podrían tener ligera influencia algal (Fig. 8.23).

El índice Paq define algún aporte de materia orgánica procedente de macrofitas emergentes, aunque en las muestras I-8 y III-6 el aporte procede básicamente de macrofitas subacuáticas y flotantes (Fig. 8.24).

Al predominar la cadena de 16 átomos de carbono, se interpreta aporte mayoritario de materia orgánica procedente de algas o actividad microbiana. De hecho, los análisis de algas actuales de la laguna presentan cadena predominante de ácidos grasos de 16 átomos de carbono. Sin embargo, los alcanos presentes en el sedimento indican un gran aporte de macrofitas acuáticas y plantas terrestres y una escasa influencia algal. Además, los ácidos alcanoicos predominantes en estas plantas son el C22, C24 y C26 (Tabla 8.4), que no predominan en el sedimento.

Asimismo, los valores del índice TAR_{FA} indicarían influencia algal o actividad microbiana (Fig. 8.27), contrastando con la interpretación proporcionada por los alcanos.

Al no corresponderse los perfiles de alcanos y de ácidos alcanoicos, y la discrepancia entre la interpretación de ambas familias de compuestos, la hipótesis de la síntesis microbiana de ácidos grasos (Kawamura *et al.*, 1987) es la más aceptable, pero no se puede desestimar un pequeño aporte ligado a bacterias o algas.

Cabe destacar la clara correspondencia entre los índices ACL y TAR_{HC} (Figs. 8.21 y 8.23; menor con el TAR_{FA}, Fig. 8.27) (Tabla 8.8). Los valores más bajos aparecen en su parte central, (debido a mayor aporte de materia orgánica procedente de macrofitas acuáticas) frente a los de los bordes (N, S, E y O) con valores más altos (predomina el aporte de plantas terrestres). Estos índices se correlacionan inversamente con el Paq que presenta sus máximos en toda la parte central de la laguna y en el extremo noroeste (Tabla 8.8).

Tabla 8.8. Matriz de correlación de los índices ACL, CPI, Paq, TAR_{HC} y TAR_{FA} en el sedimento de la laguna.

	CPI	Paq	TAR_{HC}	TAR_{FA}
ACL	0.14	-0.69	0.66	0.43
	p=0.23	p<0.01	p<0.01	p<0.01
CPI		-0.27	0.18	0.41
		p=0.02	p=0.12	p<0.01
Paq			-0.40	-0.37
			p<0.01	p<0.01
TAR_{HC}				0.25
				p=0.02

8.2.6. SUELOS DE LA CUENCA

Como puede observarse en las figuras 8.29 y 8.35 las distribuciones de las concentraciones de alcanos y ácidos alcanoicos muestran cierta relación. Para su confirmación y comprobar si se relacionan con el TOC se calcula la matriz de correlación entre TOC y concentraciones de alcanos y de ácidos alcanoicos (Tabla 8.9).

Tabla 8.9. Matriz de correlación de TOC, concentración de alcanos y de ácidos alcanoicos en la cuenca.

	Alcanos	Ácidos
TOC	0.44	0.32
	p<0.01	p=0.02
Alcanos		0.49
		p<0.01

Sólo se correlacionan ligeramente, las concentraciones de ácidos alcanoicos y alcanos. Al igual que sucede con los biomarcadores de los sedimentos de la laguna, no hay correspondencia con el TOC y, de la misma manera, se explica por los distintos aportes de materia orgánica al sedimento: vegetación actual, compuestos originariamente presentes en los sedimentos, PAHs y pesticidas, entre otros.

***n*-alcanos**

La predominancia de alcanos de número impar de átomos de carbono y los valores del índice CPI indican materia orgánica inmadura (Fig. 8.31).

La cadena predominante de alcanos y los valores del índice ACL muestran el predominio de materia orgánica procedente de plantas superiores terrestres (Fig. 8.30) como cabría esperar por los cultivos que hay en la zona.

Los valores del índice TAR_{HC} reflejan aporte mayoritario de materia orgánica de vegetación terrestre (Fig. 8.32), aunque en las muestras HI-2 y HI-6, situadas en el norte de la cuenca cerca de la autovía A-3, el aporte de materia orgánica es ligeramente distinto ya que muestra cierta influencia acuática que puede proceder del tipo de cultivo de los alrededores.

Los valores del índice Paq definen aporte mayoritario de materia vegetal con alcanos de cadenas intermedias (Fig. 8.33). En las muestras HI-2 y HI-12 se aprecia aporte de materiales que poseen alcanos de cadena corta, se tomaron en áreas cultivadas cuya vegetación o los productos derivados de su descomposición, entendida en sentido muy amplio, pueden contribuir a que este índice tome estos valores. Solamente en la muestra HI-39 se observa aporte terrestre predominante. En cualquier caso se trata de una hipótesis inicial para explicar estos valores del índice que, de ninguna manera, se pueden relacionar con masas de agua, inexistentes en la zona.

La predominancia de la cadena con 16 átomos de carbono, permite interpretar un aporte mayoritario de compuestos procedentes de algas y/o bacterias, aunque casi con seguridad total originada por actividad microbiana, como lo indican los valores tan bajos del índice TAR_{FA} (Fig. 8.35). De hecho, se descarta origen algal ya que no se correspondería con la información proporcionada por los alcanos. Por lo tanto: al igual que en la laguna, al no corresponderse el perfil de alcanos con el de ácidos alcanoicos, la hipótesis de la síntesis de ácidos grasos es la más aceptable.

Los índices ACL, CPI y TAR_{HC} de la cuenca (Fig. 8.30, 8.31 y 8.32) muestran también correlación (Tabla 8.10), aparecen los máximos valores en el sureste y mitad sur (predominancia de aporte de materia orgánica procedente de plantas terrestres) frente a los mínimos en la mitad norte donde se sitúa la laguna (aumenta el aporte procedente de macrofitas acuáticas). Estos índices se relacionan inversamente con el índice Paq (Fig. 8.32), el cual alcanza sus valores más elevados en la mitad norte donde predominan las macrofitas subacuáticas y flotantes (laguna). Asimismo, no presentan correspondencia con el índice TAR_{FA} , a excepción del índice ACL. Ello puede estar ligado a la actividad microbiana, que modifica la distribución de ácidos alcanoicos principalmente.

Tabla 8.10. Matriz de correlación de los índices ACL, CPI, Paq, TAR_{HC} y TAR_{FA} en los suelos de la cuenca.

	CPI	Paq	TAR_{HC}	TAR_{FA}
ACL	0.56	-0.74	0.70	0.61
	p<0.01	p<0.01	p<0.01	p<0.01
CPI		-0.67	0.76	0.10
		p<0.01	p<0.01	p=0.51
Paq			-0.57	-0.30
			p<0.01	p=0.04
TAR_{HC}				0.39
				p=0.01

9. LOS BIOMARCADORES EN EL REGISTRO DE LA LAGUNA

Aunque no se va a entrar en detalle en este aspecto, la información obtenida sobre la distribución y origen de los biomarcadores del sedimento actual de la laguna, se van a comparar con las posibles variaciones que tuvieron lugar en el pasado reciente.

Para ello se describe el registro geoquímico de un sondeo de 120 cm de profundidad que se perforó cerca de los piezómetros sur-este y sur-oeste, cuando la laguna cuando estaba seca, en una zona que se corresponde con la denominada Facies 1 (llanura salina sin vegetación). Se realizó una datación de ostrácodos del nivel situado a 46 cm de profundidad por racemización de aminoácidos, resultando una edad de 511 años, por lo que se estima una edad en la base del sondeo de 1200 años B.P. (800 DC).

De manera similar una datación por ^{14}C (AMS) dio una edad postbomba, implicando que la laguna actúa como reservorio de este (y otros) isótopos.

Para esta comparación se emplean los *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos así como sus diferentes índices.

En la Fig. 9.1 se representa la estratigrafía de los 120 cm superiores del registro de la Laguna de El Hito junto con el comportamiento de los diferentes índices relacionados con el contenido de *n*-alcanos: cadena predominante, longitud media de las cadenas (ACL), índice Paq y relación terrígenos/acuáticos (TAR_{HC}). Además, se incluye la cadena predominante de ácidos *n*-alcanoicos y la relación terrígeno/acuático de ácidos grasos (TAR_{FA}).

Figura 9.1. Estratigrafía de los 120 cm superiores del registro de la laguna junto con la variación de los diferentes índices de alcanos y ácidos alcanoicos y las cinco fases identificadas.

Para esta comparación se toman como referencia las condiciones actuales así como los resultados de los análisis de biomarcadores en plantas actuales de la laguna presentados en el apartado 8.1.2.

***n*-alcanos**

En la Figura 9.2 se muestran cromatogramas representativos de *n*-alcanos de algunas muestras del sondeo. Todas las muestras en el registro de la Laguna de El Hito muestran predominio de número de carbonos impar, (materia orgánica inmadura) con una distribución de la longitud de cadenas que oscila entre C₁₇ - C₂₁ hasta C₂₇ - C₂₉, la mayor parte maximizando en *n*-alcanos de

peso molecular intermedio (C_{25} fundamentalmente, junto con C_{23} en los niveles 97.5 y 62.5 cm y C_{21} en los niveles 72.5, 32.5 y 22.5 cm) (ANEXO V – Biomarcadores en el registro sedimentario). No obstante, también se observa dominancia del alcano C_{27} en los niveles 112.5, 102.5 y 42.5 cm (Fig. 9.1).

Por tanto, atendiendo a la cadena predominante se interpreta que en la mayoría del registro existió un aporte predominante de macrofitas acuáticas. Dado que el índice ACL discrimina mejor el origen de la materia orgánica diferenciando entre la dominancia de alcanos de alto y bajo peso molecular frente a la cadena predominante de *n*-alcanos, se elige para identificar cinco tramos (Fig. 9.1).

No se emplea el porcentaje relativo del alcano C_{27} frente a la suma de otros alcanos impares de alto peso molecular (C_{27} , C_{29} y C_{31}) ya que aunque está asociado a árboles de hoja caduca, también hay macrofitas acuáticas que tienen distribuciones similares de *n*-alcanos a las plantas terrestres, y por tanto pueden maximizar en C_{27} y C_{29} o contribuir de manera importante con estos dos alcanos. De hecho en la actualidad la cantidad de árboles en la zona es muy reducida, mientras que el porcentaje relativo de C_{27} en las muestras es elevado.

Figura 9.2. Cromatogramas típicos de *n*-alcanos en muestras del registro de la Laguna de El Hito. A) alcano predominante C_{21} ; B) alcano predominante C_{23} ; C) alcano predominante C_{25} ; D) alcano predominante C_{27} .

En el tramo 1 (120 y 70 cm; 800-1300 DC) se interpreta aporte mayoritario de materia orgánica procedente de macrofitas acuáticas ya que la cadena predominante de alcanos es la de 25 átomos de carbono en la mayor parte de las muestras, aunque en algunas C_{23} (97,5 cm) y C_{21} (77,5 cm) fueron

mayoritarios, que también son indicadores de macrofitas acuáticas (muestra de junco). No obstante, en los niveles 112,5 cm y 102,5 cm predomina el alcano C₂₇ (Fig. 9.1), mayoritario en plantas terrestres, aunque también pudiera estar ligado a macrofitas acuáticas.

El índice ACL oscila entre los valores máximos (superiores a 25) correspondientes a los niveles de 102.5 y 77.5 cm y los mínimos en 117.5, 97.5 y 82.5 cm (23), e indicando por tanto, predominancia de cadenas de longitud media.

Los valores del índice Paq son en su mayoría próximos a 1, indicativo de un aporte mayoritario de materia orgánica procedente de macrofitas subacuáticas y flotantes frente a plantas terrestres, aunque en la tendencia al final de este intervalo se observa un descenso hasta 0.77, sugiriendo aporte mayor de otras fuentes, probablemente de vegetación terrestre.

Los valores del índice TAR_{HC} reflejan aporte mixto y equilibrado de vegetación de origen algal y terrestre, dado que la mayor parte de los valores son cercanos a 1 o ligeramente superiores.

En definitiva durante este periodo dominaron las plantas ligadas a cierta lámina de agua (macrofitas acuáticas de todo tipo), con un pequeño período en el que se incrementaron los aportes de plantas terrestres.

En el tramo 2 (70.0 a 50.0 cm; 1300-1500 DC) también predominaron las macrofitas acuáticas, ya que la cadena predominante de alcanos es la C₂₅, y la C₂₃ la muestra 62.5 cm.

En el índice ACL aparecieron valores inferiores al período 1 (por debajo de 23.5), con un valor inferior en la muestra 62.5 cm: próximo a 22.

Los valores del índice Paq son están en 0.9, indicativos de un aporte mayoritario de materia orgánica con origen en macrofitas subacuáticas y flotantes frente a plantas terrestres.

No se obtienen valores para el índice TAR_{HC} debido a que no aparecen alcanos de bajo peso molecular (C₁₅, C₁₇ y C₁₉).

En conclusión aparentemente en este tramo hay un aumento, obviamente moderado, del espesor de la lámina de agua relacionable con una mayor pluviosidad.

En el tramo 3 (50.0 y 35.0 cm; 1500-1650 DC) se observa predominan cadenas de alcanos de 25 (47.5 y 37.5 cm) y 27 (42.5 cm) átomos de carbono. Indicando aporte mayoritario de macrofitas acuáticas con mayor influencia terrestre que en el episodio anterior.

El índice ACL presenta valores más elevados que el intervalo anterior, siendo superiores a 23.5 y alcanzando un máximo de 24.2 en el nivel 42.5 cm.

Los valores del índice Paq, superiores a 0.7 representan un aporte mayoritario de materia orgánica de origen macrofitas subacuáticas y flotantes, tendiendo a disminuir respecto al intervalo anterior.

El índice TAR_{HC} refleja un aporte mixto de origen algal y terrestre, ya que en el nivel 47.5 cm es de 0.67 y en los niveles 42.5 y 37.5 cm su valor es próximo a 3.

En este tramo, aunque con pocas muestras, parece que descendió la profundidad de la lámina de agua.

En el tramo 4 (35.0 a 30.0 cm; 1650-1750 DC) se interpreta aporte mayoritario de materia orgánica procedente de macrofitas acuáticas o incluso algas, ya que la cadena predominante de alcanos es la C₂₁, tal y como se observa de los análisis realizados a algas actuales de la laguna (apartado 8.1.2). El índice ACL adquiere el menor valor a lo largo del registro siendo próximo a 21.5 y reflejando una presencia de alcanos de peso molecular intermedio-bajo.

El valor del índice Paq es superior a 0.6, indicativo de un aporte mayoritario de macrofitas subacuáticas y flotantes frente a vegetación terrestre, aunque supone un descenso respecto a los valores del tramo anterior.

El valor del índice TAR_{HC} refleja influencia algal, dado que es próximo a 0.6. Siendo menor que en el período anterior.

Este tramo supone que la disponibilidad de agua en la laguna fue notablemente más alta que en el tramo precedente y, en general, en el registro completo, que pudiera estar ligada a la Pequeña Edad del Hielo.

En el tramo 5 (30.0 a 0.0 cm; 1750-2015 DC) hay predominancia de alcanos de 25 átomos de carbono, indicativos de aporte mayoritario de materia orgánica procedente de macrofitas acuáticas aunque en el nivel 22.5 cm domina la cadena C₂₁ (también indicador de macrofitas acuáticas o algas).

El índice ACL oscila entre los valores de 23.2 en el nivel 7.5 cm y 24.8 en el nivel 2.5 cm.

Los valores del índice Paq oscilan entre 0.9 en el nivel 7.5cm y 0.6 en el nivel 2.5 cm, sugiriendo un aporte mayoritario de macrofitas subacuáticas y flotantes.

Los valores del índice TAR_{HC} reflejan aporte predominante de origen terrestre frente a algal, observándose un máximo próximo a 13 en el nivel 27.5 cm y disminuyendo progresivamente hasta el nivel 12.5 cm donde se encuentra un mínimo con valor cercano a 2.

En conclusión este tramo, el más reciente, evoluciona hacia condiciones de mayor sequedad ambiental.

En conclusión, los valores de los diferentes índices de alcanos en estos períodos indican aporte mayoritario de macrofitas acuáticas, aunque matizado por el índice ACL. Así, los períodos 2 y 4 debieron tener un aporte algal superior al de los períodos 1,3 y 5. De hecho los valores del índice ACL son más bajos, así como los del índice TAR_{HC}. Esto pudiera estar ligado a unas condiciones más húmedas, aunque no se descarta que la lámina de agua fuera reducida ya que los tapices algales en la actualidad dejan una fina capa de materia orgánica cuando se deseca la laguna.

Ácidos *n*-alcanoicos

En la Figura 9.3 se presentan cromatogramas de ácidos *n*-alcanoicos de algunas muestras. Todas reflejan un predominio de número de carbonos par, con una cadena predominante de peso molecular bajo que varía de C₁₂ (32.5 cm) a C₁₈ (27.5 cm), siendo el resto de 16 átomos de carbono (Figura 9.1; (ANEXO V – Biomarcadores en el registro sedimentario). Se interpreta actividad bacteriana intensa (Tenzer *et al.*, 1999; Xie *et al.*, 2003) por el

contraste que presentan al compararlos con las longitudes de las cadenas de los alcanos: de intermedias a largas.

Figura 9.3. Cromatogramas representativos de ácidos *n*-alcanoicos en muestras del registro de la laguna. A) ácido predominante C₁₂; B) ácido predominante C₁₆; C) ácido predominante C₁₈.

El índice TAR_{FA} en todos los casos, salvo en el nivel 17.5 cm donde se obtiene el valor de 1.2, presenta valores inferiores a 1, por lo que la predominancia de

ácidos alcanoicos de cadena corta, es importante confirmando la actividad microbiana aunque también pudieran indicar un aporte algal, ya que las algas actuales de la laguna maximizan en el ácido hexadecanoico.

A partir de la evolución de los distintos índices de alcanos y ácidos alcanoicos se obtienen las siguientes conclusiones:

En los tramos 2 y 4 hubo un predominio de macrofitas acuáticas aunque con aporte de algas superior respecto del de los restantes tramos, coincidiendo con una actividad microbiana más intensa. Como la concentración de alcanos de bajo peso molecular es reducida, no debió existir un aporte algal importante y, por tanto, los bajos valores del índice TAR_{FA} indicarían una intensa actividad microbiana.

En los períodos 1, 3 y 5 hay una clara correspondencia entre la tendencia de la cadena predominante de alcanos, los índices ACL , TAR_{HC} y TAR_{FA} y una correlación inversa con el índice Paq (Fig. 9.1). Se interpreta el predominio de macrofitas acuáticas con una lámina de agua inferior respecto de los tramos intermedios 2 y 4 por lo que la influencia terrestre es mayor, aunque sí se aprecia cierto aporte algal.

10. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes a las que se ha llegado en esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- En las muestras de agua, los PAHs se encontraron en concentraciones bajas o por debajo del límite de detección, no superando en ningún caso los NGR para la salud humana según el R.D. 1744/2003. El fluoranteno, que no está recogido en dicho Real Decreto fue el único PAH encontrado en las muestras del piezómetro S-O, piezómetro S-E, piezómetro norte y del pozo de Montalbo. La predominancia de este PAH de tres anillos bencénicos suele estar ligada a un origen antropogénico (Sanders *et al.* 2002). La existencia de un vertedero ilegal, la quema de rastrojos y principalmente los vehículos podrían indicar su presencia en las aguas.
- Se observó cierta similitud en los máximos hallados en el mapa de distribución de PAHs en aguas y en el de PAHs de cinco/seis anillos en sedimentos de la laguna, estableciéndose un mismo origen, principalmente debido a la circulación de vehículos.
- Las concentraciones de pesticidas organoclorados obtenidas en el agua de la laguna, superaron en un número considerable de casos los NGRs para la salud humana según el R.D. 1744/2003, la mayoría de ellos para el aldrín, pero también para el dieldrín y el heptacloro epóxido A.
- Se determinó la concentración y distribución de 18 PAHs en el sedimento de la laguna y suelos de la cuenca de El Hito. Los PAHs en concentraciones más elevadas fueron el naftaleno, que en ningún caso

superó los NGRs para la salud humana y los ecosistemas, y el fenantreno, del cual no se dispone de NGR en la legislación. Los valores más elevados de concentración observados en los mapas de distribución se encuentran sobre vías de acceso a la laguna o muy próximos a ellas, al este y sureste cercanas a la carretera CM-3120, y en el suroeste cerca de El Hito, por lo que podrían estar ligados a la cercanía de las poblaciones de El Hito y Montalbo, la circulación de vehículos y el asfalto de la carretera. Los sedimentos de la parte central y noroeste de la laguna fueron los que presentaron los valores mínimos de concentración o por debajo del límite de detección, especialmente en PAHs de cinco y seis anillos

Los máximos de PAHs de dos anillos encontrados en la cuenca aparecen principalmente en la mitad sur, cercanos a la carretera CM-3120, próximos a El Hito y a las fincas agropecuarias del sureste, pudiendo estar ligados a parte de los vehículos a la quema de rastrojos. En la mitad norte aparecen los valores más elevados para el resto de PAHs (3, 4 y 5-6 anillos), mayoritariamente entre el pueblo de Montalbo y la carretera CM-3120 y también muy próximos a la autovía A-3 (4 y 5-6 anillos principalmente). Los valores mínimos se sitúan sobre la laguna.

- Teniendo en cuenta el porcentaje de naftaleno y las relaciones $\text{ant}/(\text{ant}+\text{fen})$, $\text{flu}/(\text{flu}+\text{pir})$ y $\text{benz[a]ant}/(\text{benz[a]ant}+\text{cris})$ tanto en el sedimento de la laguna como en los suelos de la cuenca, se determinó un origen mixto de carácter antropogénico y petrogénico, con mayor influencia del primero.
- Se determinó la concentración y distribución de 24 OCPs en el sedimento de la laguna y en los suelos de la cuenca de El Hito. En la mayoría de las

muestras se superaron algunos de los NGRs para la salud humana y los ecosistemas (α -HCH, γ -HCH, β -HCH, endrín, aldrín, endosulfán y heptacloro epóxido B).

- Los máximos que aparecen en los mapas de distribución en la laguna están repartidos sobre toda su superficie, mientras que en la cuenca aparecen dos máximos muy definidos, uno en el sur coincidiendo con las explotaciones agropecuarias y terrenos de cultivo y otro en el norte cercano a la autovía A-3 sobre terrenos de cultivo.
- Los biomarcadores del sedimento de la laguna indicaron un aporte mayoritario de vegetación terrestre (herbáceas) y macrofitas acuáticas (principalmente en la parte central de la laguna) con cierta contribución de aportes procedentes del reciclado de biomarcadores de sedimentos del Terciario. La abundancia generalizada de ácidos alcanoicos de cadena corta (ácido hexadecanoico) reflejaría actividad microbiana.
- Los biomarcadores de los suelos de la cuenca reflejan un origen terrestre, con escasa contribución del reciclado de biomarcadores de sedimentos del Terciario. En algunos casos se observó una presencia significativa de alcanos de peso molecular intermedio. Al igual que en los sedimentos de la laguna, la abundancia generalizada de ácidos alcanoicos de cadena corta (ácido hexadecanoico) reflejaría actividad microbiana.
- Se identificaron 5 períodos paleoambientales en el registro de la laguna de El Hito en los últimos 1200 años. En todos ellos hubo una predominancia de aportes desde macrofitas acuáticas, aunque en los tramos 2 (1300-1500 DC) y 4 (1650-1750 DC) se observa una cierta influencia algal que indicaría una mayor lámina de agua.

- El hecho de no haber observado correspondencia entre el contenido en biomarcadores, OCPs y PAHs con el TOC, implica que hay otro tipo de componentes que también contribuyen al total de materia orgánica como puede ser la celulosa, ya que hay presencia visible de fitoclastos actuales en las muestras estudiadas bajo el microscopio binocular.

REFERENCIAS

Abou-Donia, M.B., Menzel, D.B. (1968). The metabolism in vivo of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT), 1,1 - dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDD) and 1,1 - dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene (DDE) in the chick by embryonic injection and dietary ingestion. *Biochemical Pharmacology* 17, 2143-2161.

Albanis, T.A., Hela, D., Papakostas, G., Goutner, V. (1996). Concentration and bioaccumulation of organochlorine pesticide residues in herons and their prey in wetlands of Thermaikos Gulf, Macedonia, Greece. *Science of the Total Environment* 182, 11–19.

Alberty, R.A., Reif, A.K. (1988). Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups I. Benzene series. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1, 241–253.

Alexander M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology* 34, 4259–4265.

Anderson, D.W., Hickey, J.J. (1970). Oological data on egg and breeding characteristic of brown pelicans. *The Wilson Bulletin* 82, 14-28.

Aurigi, S., Focardi, S., Hulea, D., Renzoni, A. (2000). Organochlorine contamination in bird's eggs from the Danube Delta. *Environmental Pollution* 109, 61–67.

ATSDR (1996). Toxicological profile for endrin. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 227 pp.

ATSDR (2002a). Toxicological profile for DDT, DDE and DDD. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 497 pp.

ATSDR (2002b). Toxicological profile for aldrin and dieldrin. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 354 pp.

ATSDR (2005). Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 377 pp.

Beasley, G., Kneale, P. (2001). Macroinvertebrates, heavy metals and PAHs in urban watercourses. School of Geography Working paper 01/07, University of Leeds, 64 pp.

Behymer, T.D., Hites, R.A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology* 22, 1311–1319.

Belviso, S., Bardi, L., Fabbian, R., Marzona, M. (2005). Bioremediation of phenanthrene polluted soils. *CENIC Ciencias Biológicas* 36, 1-7.

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. (1998). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 47, 77–90.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediment and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and season variations. *Marine Environmental Research* 47, 17–47.

Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues, P. (1997). “Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments”. *Marine Pollution Bulletin* 34, 298–305.

Benner, B.A., Gordon, G.E., Wise, S.A. (1989). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study. *Environmental Science and Technology* 23, 1269–1278.

Benner, B.A, Bryner, N.P., Wise, S.A., Mulholland, G.H., Lao, R.C., Fingas, M.F. (1990). Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. *Environmental Science and Technology* 24, 1418–1427.

Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Helm, P.A., Brorstrom-Lunden, E., Juntto, S. (2002). Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air. *Environmental Science and Technology* 36, 539-544.

Blus, L.J., Gish, C.D., Belisle, A.A., Prouty, R.M. (1972). Logarithmic relationship of DDE residues to eggshell thinning. *Nature* 235, 376-377.

Bomboi, M. T., Mendez, J., Grimals, J., Prada, D., Cerda, V. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air: a view of some obtained results in Spain in the last years. *Fresenius Environmental Bulletin* 8, 9-10, 595-601.

Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.

Boxall, A.B., Maltby, L. (1997). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 3. Toxicant confirmation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 33, 9-16.

Bray, E.E., Evans, E.D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.

Brown, R.C., Pierce, R.H., Rice, S.A. (1985). Hydrocarbons contaminant in sediment from urban stormwater runoff. *Marine Pollution Bulletin* 16, 236–240.

Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85–97.

Christiensen, H.E., Lugin Byhl, T.T., Carroll, B.S. (1975). *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, Rockville, Maryland: US Dept. H. E. W.

Cirujano, S. (1995). *Flora y vegetación de las lagunas y humedales de la provincia de Cuenca*. Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y Real Jardín Botánico, CSIC. Madrid, 224 pp.

Cirujano, S., Medina, L., Chirino, M. (2002). *Plantas acuáticas de las lagunas y humedales de Castilla-La Mancha*. Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y Real Jardín Botánico, CSIC. Madrid, 340 pp.

Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888–894.

Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. (1994). Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 21, 619–627.

Cooke A.S. (1973). Shell thinning in avian eggs by environmental pollutants. *Environmental Pollution* 4, 85-152.

Cranwell, P.A. (1973). Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to postglacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, pp. 259-265.

Cranwell, P.A. (1974). Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* 14, 1–14.

Cranwell, P.A. (1976). Decomposition of aquatic biota and sediment formation: lipid components of 2 blue-green algal species and of detritus resulting from microbial attack. *Freshwater Biology* 6, 481–488.

Cranwell, P.A. Eglinton, G., Robinson, N., (1987). Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513–527.

Crépineau-Ducoulombier, C., Rychen, G. (2003). Assessment of soil and grass Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination levels in agricultural

fields located near a motorway and an airport. *Agronomie, EDP Sciences* 23, 345-348.

Cruz, I., Mougin, C., Grolleau, G. (1997). Chlorinated hydrocarbons in eggs of grey heron (*Ardea cinerea* L.) in France (Lac de Grandlieu). *Chemosphere* 35, 1003-1009.

Daly, G.L., Lei, Y.D., Muir, D.C.G., Castillo, L.E., Wania, F. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rican air and soil: A tropical/temperate comparison. *Atmospheric Environment* 41, 7339-7350.

Davies, T.G.E., Field, L.M., Usherwood, P.N.R., Williamson, M.S. (2007). DDT, pyrethrins, pyrethroids and insect sodium channels. *Life* 59, 151-162.

Deinlein, M. (2001). When it comes to pesticides, birds are sitting ducks. Smithsonian Migratory Bird Center, Washington, Fact sheet number 8, 4 pp.

Del Panno MT, Morelli IS, Engelen B & Berthe-Corti L (2005). Effect of petrochemical sludge concentrations on microbial communities during soil bioremediation. *FEMS Microbiological Ecology* 53, 305–316.

Díaz, M., Lendínez, A. (1992). Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, Hoja 633 (Palomares del Campo). Instituto Geológico y Minero de España.

Doong, R-A., Sun, Y-C., Liao, P-L., Peng, C-K. (2002). Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan. *Chemosphere* 48, 237-246.

Eglinton, G., Hamilton, R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322–1335.

El-Naggar, N.A., Emara, H.I., Rifaat, A.E., Said, T.O., Abou-Shahba, R.M., Shaltout, N.A., El-Naggar, M.F. (2013). Some anthropogenic driven toxic pollutants in El-Mex Bay and its neighborhood, Alexandria, Egypt. *World Applied Sciences Journal* 21, 1512-1520.

El Nemr, A., Moneer, A.A., Khaled, A., El-Sikaily, A. (2013). Levels, distribution, and risk assessment of organochlorines in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 4835-4853.

Engel, M.H., Macko, S.A (1993). Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation, and composition. *Organic Geochemistry, Principles and Applications*. Springer, New York, 833 pp.

Eroschenko, V.P., Palmiter, R.D. (1980). Estrogenicity of kepone in birds and mammals. In: McLachlan, J.A. (Ed.), *Estrogens in the environment*. Elsevier, New York, pp. 305-325.

FAO (1975). Manual of methods in aquatic environment research, Part I: Evaluation of the most important chlorinated hydrocarbons in the environment. FAO Fisheries Technical Paper 137, 77-89.

FAO (2015). Prevention and disposal of obsolete pesticides. <http://www.fao.org/agriculture/crops/obsolete-pesticides/prevention-and-disposal-of-obsolete-pesticides/en/>. Consultada 16 Noviembre 2015.

Farrimond, P.F., Flanagan, R.L. (1996). Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK): comparison with the pollen record. *The Holocene* 6, 69-74.

Fasola, M., Movalli, P.A., Gandini, C. (1998). Heavy metal, organochlorine pesticide, and PCB residues in eggs and feathers of herons breeding in northern Italy. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 87-93.

Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G., (1998). Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry* 28, 217–237.

Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–749.

Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R., Rasmussen, R.A. (1998). Air quality model evaluation data for organics. 5. C6–C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environmental Science and Technology* 32, 1760–1770.

Fry, D.M. (1995). Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives* 103, 165-171.

Fry, D.M., Toone, C.K. (1981). DDT-induced feminization of gull embryos. *Science* 213, 922-924.

Furness, R.W. (1993). Birds as monitors of pollutants. In: Furness, R.W., Greenwood, J.J.D. (Eds.), *Birds as Monitors of Environmental Change*. Chapman and Hall, London, pp. 87-143.

Gao, J., Zhou, H., Pan, G., Wang, J., Chen, B. (2013). Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the Hongze Lake, China. *Science of the Total Environment* 443, 7-13.

Gelpi, E., Scheider, H., Mann, J., Oro, J. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603–612.

GESAMP (1993). Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. *Report Studies* 50, 1-180.

Gilman, A.P., Peakall, D.B., Hallett, D.J., Fox, G.A., Norstrom, R.J. (1979). Herring gulls (*Larus argentatus*) as monitors of contamination in the Great Lakes. In: Peter, F., Timmins, P., Perry, D. (Eds.), *Animals as Monitors of Environmental Pollution*. Washington DC: National Academy of Sciences, pp. 280-289.

Golomb D., Barry E., Fisher G., Varanusupakul P., Koleda M., Rooney T. (2001). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal Waters. *Atmospheric Environment* 35, 6245–6258.

Gong, X., Qi, S., Wang, Y., Julia, E.B., Chunling, L. (2007). Historical contamination and sources of organochlorine pesticides in sediment cores from Quanzhou Bay, Southeast China. *Marine Pollution Bulletin* 54, 1434-1440.

González, M.J., Fernández, M.A., Hernández, L.M. (1991). Levels of chlorinated insecticides, total PCBs and PCB congeners in Spanish gull eggs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 20, 343-348.

Gouin, T., Mackay, D., Webster, E., Wania, F. (2000). Screening chemicals for persistence in the environment. *Environmental Science and Technology* 34, 881-884.

Grimalt, J.O., Albaiges, J. (1987). Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ *n*-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1379-1384.

Guitart, R., Clavero, R., Mateo, R., Martínez, M. (2005). Levels of persistent organochlorine residues in eggs of greater flamingos from the Guadalquivir marshes (Doñana), Spain. *Journal of Environmental Science and Health* 40, 753–760.

Gutiérrez, J.M., Mateo, R., Prats, C., Guitart, R. (1997). Organochlorine residues in normal and lead poisoned greater flamingos: Relationships with the fatty acid composition. *Journal of Environmental Science and Health* 32, 853–863.

Haddad, R.I., Martens, C.S., Farrington, J.W. (1992). Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediments. *Organic Geochemistry* 19, 205–216.

Hallhagen, A. (1973). Survey of Present Knowledge and Discussion of Input of Petroleum to the Marine Environment in Sweden. Oral Paper presented at workshop on Inputs, Fates and Effects of Petroleum in the Marine Environment, National Academy of Sciences.

Han, J., Calvin, M. (1969). Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Science, USA* 64, 436-443.

Han, J., McCarthy, E.D., Van Hoesen, W., Calvin, M., Bradley, W.H. (1980). Organic Geochemical studies II: a preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in recent lake sediment. Proceedings of the National Academy of Science, USA 59, 29-37.

Harwood J.L., Russell, N.J. (1984). Lipids in plants and microbes. Allen and Unwin, Hemel Hempstead, U.K.

Hartmann, P.C., Quinn, J.G., Cairns, R.W., King, J.W. (2004). The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. Marine Pollution Bulletin 48, 351–358.

Hedges, J.I., Prahl, F.G. (1993). Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) Organic Geochemistry. Principles and Applications. Plenum Press, New York, pp. 237-253.

Herbin, G.A., Robins, P.A. (1968). Studies on plant cuticular waxes-III. The leaf wax alkanes and hydroxy acids of some members of the Cupressaceae and Pinaceae. Phytochemistry 7, 1325.

Hernáiz, P.P., Cabra, P. (1992). Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, Hoja 661 (Villarejo de Fuentes). Instituto Geológico y Minero de España.

Hernández, L.M., González, M.J., Rico, M.C., Baluja, G. (1984). Contaminación xenobiótica del Parque Nacional de Doñana. III. Residuos de insecticidas organoclorados, bifenilos policlorados y metales pesados en Ciconiformes. Doñana. Acta Vertabrata, 11, 197-212.

Hewitt Nicholas C., Rashed M.B. (1991). The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. Atmospheric Environment 25A, 979–983.

Hitch, R.K., Day, H.R. (1992). Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 48, 259–264.

Ho, E.S., Meyers, P.A. (1994). Variability of early diagenesis in lake sediments: evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. Chemical Geology 112, 309–324.

Hoffman, E.J., Latimar, J.S., Mills, G.L., Quinn, J.G. (1982). Petroleum hydrocarbons in urban runoff from a commercial land use area. Journal of Water Pollution Control Federation 54, 1517-1525.

Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S., Quinn, J.G. (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. Environmental Science and Technology 18, 580–587.

Holder, J. (1986). Assessment of the carcinogenicity of dicofol (kelthane (trade name)), DDT, DDE, and DDD (TDE). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 88 pp.

Huang, S., Qiao, M., Wang, H., Wang, Z. (2006). Organochlorinated pesticides in surface sediments of Meiliang Bay in Taihu Lake, China. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 41, 223-234.

James, R.R., McDonald, J.G., Symonik, D.M., Swackhamer, D.L., Hites, R.A. (2001). Volatilization of toxaphene from Lakes Michigan and Superior. *Environmental Science and Technology* 35, 3653-3660.

Jiang, Y.F., Wang, X.T., Jia, Y., Wang, F., Wu, M.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M. (2009). Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. *Journal of Hazardous Materials* 170, 989–997.

Kamens, R.M., Fulcher, J.N., Guo, Z. (1986). Effects of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 1579–1587.

Kawamura, K., Ishiwataria, R., Ogura, K. (1987). Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry* 11, 251-264.

Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and world combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542.

Lendínez, A., Muñoz del Real, J.L., Insua, M. (1999). Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, Hoja 609 (Villar de Olalla). Instituto Geológico y Minero de España.

Li, Y.F. (1999). Global technical hexachlorocyclohexanes age and its contamination consequences in environment from 1948 to 1997. *Science of the Total Environment*, 232, 123-160.

Liu, W.J., Chen, D., Liu, X.D., Zheng, X.Y., Yang, W., Westgate, J.N., Wania, F. (2010). Transport of semivolatile organic compounds to the Tibetan Plateau: Spatial and temporal variation in air concentrations in mountainous Western Sichuan, China. *Environmental Science and Technology* 44, 1559-1565.

Liu W.X., He W., Qin N., Kong, X.Z., He, Q.S., Ouyang, H.L., Yang, B., Wang, Q.M., Yang, C., Jiang, Y.J., Wu, W.J., Xu, F.L. (2012). Residues, distributions, sources, and ecological risks of OCPs in the water from Lake Chaohu, China. *The Scientific World Journal* 16 p., doi:10.1100/2012/897697.

Liu, W.X., Li, Y., Zuo, Q., Liu, S.Z., Tao, S. (2008). Residual characteristics of HCHs and DDTs in surface soils from the western zone of Bohai Bay. *Acta Scientiae Circumstantiae* 28, 142–149.

Letzel T, Rosenberg E, Wissiack R, Grasserbauer M, Niessner R. (1999). Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up, *Journal of Chromatography A* 855, 501-514.

Lu, M., Zheng, D.C., Liao, Y. Tong, B. (2012). Distribution and characterization of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Poyang Lake, China. *Science of the Total Environment* 433, 491-497.

Macdonald, R., Eisenreich, S., Bidleman, T., Dachs, J., Pacyna, J., Jones, K., Bailey, R., Swackhamer, D., Muir, D. (2001). Case studies on persistence and long range transport of persistent organic pollutants. In: Klecka, G.M., Mackay, D. (Eds.), *Evaluation of persistence and long range transport of organic chemicals in the environment*. SETAC Press, Pensacola, Florida, pp. 245-314.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1997). *Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate of organic chemicals*, vol. V. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 812 pp.

MacKenzie, M.J., Hunter, J.V. (1979). Sources and fates of aromatic compounds in urban stormwater runoff. *Environmental Science Technology*, 13, 179-183.

Madroño, A., González, C., Atienza, J.C. (2004). Libro rojo de las aves de España. DGB (MIMAM) & SEO/BirdLife, Madrid, 452 pp.

Maffei M. (1996). Chemotaxonomic significance of leaf wax alkanes in the gramineae. *Biochemical systematics and ecology* 24, 53-64.

Mai, B.X., Fu, J.M., Zhang, G., Lin, Z., Min, Y.S., Sheng, G.Y., Wang, X.M. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Applied Geochemistry* 16, 1429–1445.

Mai, B.X., Qi, S.H., Zeng, E.Y., Yang, Q.S., Zhang, G., Fu, J.M., Sheng, G.Y. Peng, P.A., Wang, Z.S. (2003). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region of Macao, China: assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environmental Science and Technology* 37, 4855–4863.

Maltby, L., Forrow, D. M., Boxall, A. B. A., Calow, P., Betton, C. I. (1995a). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 1. Field study. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14, 1079-1092.

Maltby, L., Boxall, A. B. A., Forrow, D. M., Calow, P. and Betton, C. I. (1995b). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 2. Identifying major toxicants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14, 1093-1101.

Mañosa, S., Mateo, R., Guitart, R. (2001). A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro Delta biota and wildlife. *Environmental Monitoring and Assessment* 71, 187–205.

Masclet, P., Cachier, H., Liousse, C., Wortham, H. (1995). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22, 41–54.

Mastran, T.A., Dietrich, A. A., Gallagher, D.L., Grizzard, T.J. (1994). Distribution of polyaromatic hydrocarbons in the water column and sediments of a drinking water reservoir with respect to boating activity. *Water Research* 28, 2353-2366.

Mateo, R., Gil, C., Badía-Vila, M., Guitart, R., Hernández-Matías, A., Sanpera, C., Ruiz, X. (2004). Use of fatty acids to explain variability of organochlorine concentrations in eggs and plasma of common terns (*Sterna hirundo*). *Ecotoxicology* 13, 545–554.

Metcalf, R.L. (1955). Bencenehexachloride. In: Metcalf, R.L. (Ed.), *Organic Insecticides, their Chemistry and Mode of Action*. Wiley-Interscience, New York, pp. 213-227.

Metcalf, R.L. (1974). Use of chemical relationships in design of DDT-type insecticides. *Annual Reports in Medicinal Chemistry* 9, 300-308.

Meyers, P.A., Eadie, B.J. (1993). Sources, degradation, and resynthesis of the organic matter on sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry* 20, 47–56.

Meyers, P.A., Leenheer, M.J., Bourbonniere, R.A. (1995). Diagenesis of vascular plant organic matter components during burial in lake sediments. *Aquatic Geochemistry* 1, 35-42.

Morales, L., Martrat, M.G., Olmos, J., Parera, J., Vicente, J., Bertolero, A., Manuela, Á., Lacorte S., Santos, F.J., Abad, E. (2012). Persistent Organic Pollutants in gull eggs of two species (*Larus michahellis* and *Larus audouinii*) from the Ebro delta Natural Park. *Chemosphere* 88, 1306-1316.

Mulli, W.C., Massi, A., Focardi, S., Renzoni, A. (1992). Residue levels of organochlorines and mercury in cattle egret, *Bubulcus ibis*, eggs from the Faiyum Oasis, Egypt. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 48, 739–746.

Newton, I. (1995). The contribution of some recent research on birds to ecological understanding. *Journal of Animal Ecology* 64, 675-696.

Nisbet, I.C.T. (1975). Ecological magnification. *Technology Review* 3-4, 6-8. Pathak, R., Suke, S.G., Ahmed, R.S., Tripathi, A.K., Guleria, K., Sharma, C.S., Makhijani, S.D., Mishra, M., Banerjee, B.D. (2008). Endosulfan and other organochlorine pesticide residues in maternal and cord blood in North Indian

population. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81, 216-219.

Ogura, K., Machilara, T., Takada, H. (1990). Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years. *Organic Geochemistry* 16, 805–813.

Ortiz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Díaz-Bautista, A., Sierra, C. (2010). Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on the biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Organic Geochemistry* 41, 454-466.

Ortiz, J.E., Sánchez-Palencia, Y., Torres, T., Domingo, L., Mata, M.P., Vegas, J., Sánchez-España, J., Morellón, M., Blanco, L. (2016a). Lipid biomarkers in Lake Enol (Asturias, Northern Spain): Coupled natural and human induced environmental history. *Organic Geochemistry* 92, 70-83.

Ortiz, J.E., Borrego, A.G., Gallego, J.L.R., Sánchez-Palencia, Y., Urbanczyk, J., Torres, T., Domingo, L., Estébanez, B. (2016b). Biomarkers and inorganic proxies in the paleoenvironmental reconstruction of mires: the importance of landscape in Las Conchas (Asturias, Northern Spain). *Organic Geochemistry* (en prensa).

Palomo, L.J., Gisbert, J. (2002). *Atlas de los Mamíferos terrestres de España*. DGCN-SECEM-SECEMU, Madrid, 564 pp.

Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinningh-Mamste, J.S. (2002). Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* 33, 675–690.

Pathirana S., Connel W., Vowles, P.D. (1994). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an urban roadway system. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 28, 256–269.

Peakall, D.B. (1970). Pesticides and the reproduction of birds. *Scientific American* 222, 72-78.

Piqu, E., Mateo, R., Fernndez-Fernndez, D., Guitart, R. (2006). Persistent organochlorine residues in livers of six species of Ciconiiformes (aves) from Spain. *Journal of Environmental Science and Health* 41, 671- 679.

Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M., Albaiges, J. (2000). The Aegean Sea oil spill. 2. Temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M. y Albaiges J. (2000). *Environmental Science and Technology* 34, 5067–5075.

Prahl, F.G., Carpenter, R., (1984). Hydrocarbons in Washington coastal sediments. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 18, 703-720.

Qiu X.H., Zhu, T., Yao, B., Hu, J.X., Hu, S.W. (2005). Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science and Technology* 39, 4385-4390.

Ramesh, A., Tanabe, S., Kannan, K., Subramanian, A.N., Kumaran, P.L., Tatsukawa, R. (1992). Characteristic trend of persistent organochlorine contamination in wildlife from a tropical agricultural watershed, south India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 23, 26–36.

Ratcliffe, D.A. (1970). Changes attributable to pesticides in egg breakage frequency and eggshell thickness in some british birds. *Journal of Applied Ecology* 7, 67-115.

Rathore, H.S., Nollet, L.M.L. (2012). *Pesticides: Evaluation of Environmental Pollution*. CRC Press, Boca Raton, 660 pp.

Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. (1991). The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. *Organic Geochemistry* 17, 901–912.

Rogers, S., Ong, S., Kjartanson, B., Golchin, J., and Stenback, G. (2002). Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management*, Volume 6, Issue 3, pp. 141-155.

Rotterdam Convention (2004). <http://www.pic.int/>

Rudd, R.L., Herman, S.G. (1972). Toxic effect of pesticide residues on wildlife. In: Matsumura, F. (Ed.), Environmental Toxicology of Pesticides. New York: Academic Press, pp. 471-485.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T., Carro, C. (2015a). Origen y distribución de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en sedimentos actuales de la Laguna de El Hito (España central). *Geogaceta* 57, 127-130.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T., Llamas, J.F. (2015b) Origin and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments of El Hito Basin (Cuenca, central Spain). *Livro de Resumos do X Congresso Ibérico de Geoquímica/XVIII Semana de Geoquímica*, Lisboa, 454 pp.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T. (2015c). Origen y Distribución de los Pesticidas Organoclorados (OCPs) en Sedimentos Actuales de la Laguna de El Hito (Cuenca, España Central). *Geogaceta* 58, 103-106.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T., Llamas, J.F. (2015d). Origin and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in recent sediments from El Hito Lake (Cuenca, Central Spain). 27th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015), Praga. 13-18 septiembre 2015.

Sánchez-Palencia, Y., Llamas, J.F., Torres, T., Ortiz, J.E., Higuera, P., Esbrí, J.M. (en prensa). Origen y Distribución de Tierras Raras (RREs) en el agua y sedimentos de la Laguna de El Hito (Cuenca, España Central). *Geogaceta* 59

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T., Llamas, J. (sometido). Organochlorine pesticides in protected areas: El Hito Lake (Cuenca, Central Spain). *Environmental Chemistry*.

Sanders, M., Silvertsen, S., Scott, G. (2002). Origin and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surficial Sediments from the Savannah River. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43, 438-448.

Sanpera, C., Ruiz, X., Jover, L., Llorente, G., Jabeen, R., Muhammad, A., Boncompagni, E., Fasola, M. (2003). Persistent organic pollutants in little egret eggs from selected wetlands in Pakistan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44, 360–368.

Sastre, A., Martínez, S., Jurado, A., Acaso, E. (2008). Geohidrología del humedal de El Hito (prov. de Cuenca). IX Simposio de Hidrogeología: Asociación Española de Hidrogeólogos, 305–314.

Schwark, L., Zink, K., Lechterbeck, J. (2002). Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30, 463-466.

Shetty, P.K., Mitra, J., Murthy, N.B.K., Namitha, K.K., Sovitha, K.N., Raghu, K. (2000). Biodegradation of cyclodiene insecticide endosulfan by *Mucor thermohyalospora* MTCC. Current Science 79, 1381-1383.

Shunthirasingham, C., Mmereki, B.T., Masamba, W., Oyiliagu, C.E., Lei, Y.D., Wania F. (2010). Fate of pesticides in the arid subtropics, Botswana, Southern Africa. Environmental Science and Technology 44, 8082-8088.

Shutes, R.B.E. (1984). The influence of surface runoff on the macroinvertebrate fauna of an urban stream. Science of the Total Environment 33, 271-282.

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. (1996). Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario. Organic Geochemistry 24, 463-472.

Solomon, G.M., Weiss, P.M. (2002). Chemical contaminants in breast milk: Time trends and regional variability. Environmental Health Perspectives 110, 339–347.

Stockholm Convention (2001). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant (POPs). <http://chm.pops.int/>

Stuyt, L.C.P.M., Reinders, J.E.A., van der Hoek, E.E., Hermans, E.G.M., de Muinck Keizer, M., Icke, J. (2007). The environmental impact of flooding of the

dutch “Delta-Metropole”. In: Begum, S., Stive, M.J.F., Hall, J. W. (Eds.), Flood risk management in Europe: innovation in policy and practice. Springer, The Netherlands, 107-130.

Tenzer, G.E., Meyers, P.A., Robbins, J.A., Eadie, B.J., Morehead, N.R., Lansing, M.B. (1999). Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem. Michigan-Ontario border 30, 133-146.

Torres, T., Zapata, J. L. y Portero, J. (1984). El Terciario de la Depresión Intermedia entre la Serranía de Cuenca y la Sierra de Altomira. En: Libro Jubilar José María Ríos, II. IGME, Madrid, 558-564.

Torres, T., Zapata, J.L. (1986). Evolución cenozoica de la Depresión Intermedia (Cuenca-Guadalajara). Acta Geológica Hispanica 21-22, 437-442.

Torres, T., Llamas, J., Ortiz, J.E., Mazadiego, L., Martín, D., Puche, O., García Martínez, M.J., Arribas, I., Ortega, M., Llamas, A., Sánchez-Palencia, Y., Lliso, M., Elio, J., Iglesias, L., Astudillo, J., Cienfuegos, I., Rueda, S., Escudero, A., Higuera, P., Esbrí, J.M., García, E.M., Ruiz-Zapata, B., Martín, T. (2015). Informe final del Proyecto “Estado geoquímico y evolución ambiental de la Laguna de El Hito como nivel de referencia ambiental del entorno del ATC, Proyecto P00790002145 (D-103). Universidad Politécnica de Madrid.

van Leeuwen, C.J., Hermens, J.L.M. (1995). Risk assessment of chemicals: an introduction. Springer Science and Business Media, Dordrecht (The Netherlands), 374 pp.

van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T. (2000). Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environmental Science and Technology* 34, 4064-4070.

Viso, A.C., Pesando, D., Bernard, P., Marty, J.C. (1993). Lipid components of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Phytochemistry* 34, 381–387.

Wakeham, S.G. (1977). A characterization of the sources of petroleum hydrocarbons in Lake Washington. *Journal of Water Pollution Control Federation* 49, 1680-1689.

Walker, C.H. (1983). Pesticides and birds: Mechanisms of selective toxicity. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 9, 211-226.

Wakeham, S.G., Schaffner, C., Geiger, W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments- I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 403–413.

Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J. (1999). Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from

petrogenic PAHs—the 1994 Mobile burn study. *Environmental Science and Technology* 33, 3100–3109.

Wania, F. (2006). The potential of degradable organic chemicals for absolute and relative enrichment in the Arctic. *Environmental Science and Technology* 40, 569-577.

Wania, F., Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of the Total Environment* 160-161, 211-232.

Wania, F., Mackay, D. (2001). The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment. *Environmental Pollution* 100, 223-240.

Wania, F., Mackay, D., Li, Y.F. (1997). Persistent organic pollutants in the Arctic: identifying sources, quantifying pathways, and predicting trends. *The AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Tromsø, Extended Abstracts*, pp. 24-27.

Wattiau, P. (2000). Microbial aspects in bioremediation of soils polluted by polyaromatic hydrocarbons. *Focus on Biotechnology* 3A, 2-22.

Westerholm, R.N., Christensen, A., Toörnvist, M., Ehrenberg, L., Rannug, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, C., Almén, J., Grägg, K. (2001). Comparison of exhaust emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK1)

and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) reference fuel: a chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk. *Environmental Science and Technology* 35, 1748–1754.

Wild, S.R., Jones, K.C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88, 91-108.

Wise, S.A., Benner, B.A., Byrd, G.D., Chesler, S.N., Rebbert, R.E., Schantz, M.M. (1988). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Analytical Chemistry* 60, 887-894.

World Health Organization (1984). *Environmental Health Criteria 40: Endosulfan*, World Health Organization, Geneva, 62 pp.

Wu, W.Z., Xu, Y., Schramm, K.W., Kettrup, A. (1997). Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment water system. *Chemosphere* 35, 1887–1894.

Xie, S., Lai, X., Yi, Y., Gu, Y., Liu, Y., Wang, X., Liu, G., Liang, B. (2003). Molecular fossils in a Pleistocene river terrace in southern China related to paleoclimate variation. *Organic Geochemistry* 34, 789,797.

Yang, G.P., (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* 108, 163–171.

Yuan, L., Qi, S., Wu, X., Wu, C., Xing, X., Gong, X. (2013). Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China. *Journal of Geochemical Exploration* 132, 181–187.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River Basin; a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 32, 489–515.

Zhang, Z., Zhao, M., Yang, X., Wang, S., Jiang, X., Oldfield, F., Eglinton, G. (2004). A hydrocarbon biomarker record for the last 40 kyr of plant input to Lake Heping, southwestern China. *Organic Geochemistry* 35, 595–613.

Zhang, Z.L., Huang, J., Yu, G., Hong, H. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution* 130, 249–261.

Zhu, Y., Liu, H., Xi, Z., Cheng, H., Xu, X. (2005). Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China. *Chemosphere* 60, 770–778.