

## **Emerging Pollutants in the Aquatic Environment: Assessment of the biota and influence of microplastics**

**Author: Rodrigo Álvarez-Ruiz**

### **Abstract**

The environment suffers the continue discharge of anthropogenic contaminants. Including organic compounds, such as, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), pesticides, perfluoroalkyl substances (PFASs), illicit drugs and microplastics. Furthermore, some of these contaminants are considered emerging contaminants. Wastewater treatment plants are one of the main sources of contaminants discharge to aquatic environments, which have high environmental value, are crucial for biodiversity and support many other ecosystems. For all these, the study of the occurrence,

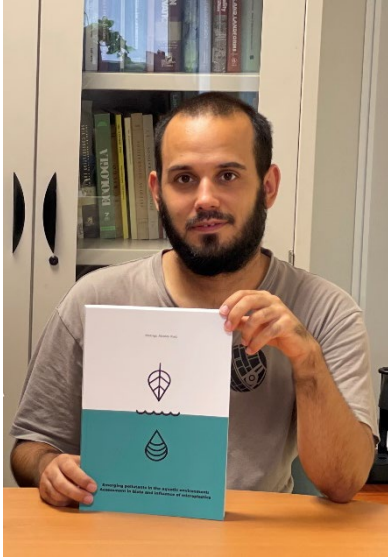
behaviour, and fate of the contaminants in the aquatic environments is crucial.

A remarkable point related to the study of anthropogenic contaminants in the environment is that, the studies focused on biotic matrices are scarce yet. On the one hand, the presence of interfering compounds in the biotic matrices such as lipids, proteins, and pigments, entails a high degree of complexity and poses a challenge for the correct detection and determination of organic pollutants. On the other hand, the mechanisms related to the exposition of these contaminants such as distribution or bioaccumulation and elimination, are very complex. As the aquatic environments are usually the most affected by the discharge of anthropogenic contaminants, the study of aquatic biota should be a priority.

Taking into account all of this, the general objective of this thesis is the environmental risk assessment of the aquatic ecosystems due to the discharge of organic pollutants, including the assessment of sources, transport and fate, possible synergies and effects in the aquatic biota. Starting with a research about the current state of knowledge of the challenges related to the complexity of the analysis of biota samples and the contaminants usually determined in them. And followed by the assessment of the anthropogenic pollutants presence in aquatic environments. Including surface waters and irrigation channels and other matrices that could potentially release pollutants to the aquatic environments, such as sediments.

Then, a selection of PPCPs, pesticides, PFASs and illicit drugs was made. Considering the report of their presence in aquatic environments also favouring the selection of not well-known compounds, such as the illicit drug bufotenin. Then, both extraction and analytical methods were developed and validated for the determination of these contaminants in mussel and eel matrices.

Finally, laboratory tests under controlled conditions were carried out. *M. galloprovincialis* was exposed to mix of contaminants and microplastics to study their bioaccumulation and elimination mechanisms, and the possible influence of the presence of microplastics in these processes. On the other hand, *V. unguiculata* was exposed to ibuprofen during its germination and growth, to study the uptake and metabolism of this pharmaceutical, as well as its distribution in the different parts of the plant.



## **Título: Contaminantes emergentes en el medio acuático: Evaluación en biota e influencia de microplásticos**

**Autor: Rodrigo Álvarez-Ruiz**

### **Resumen**

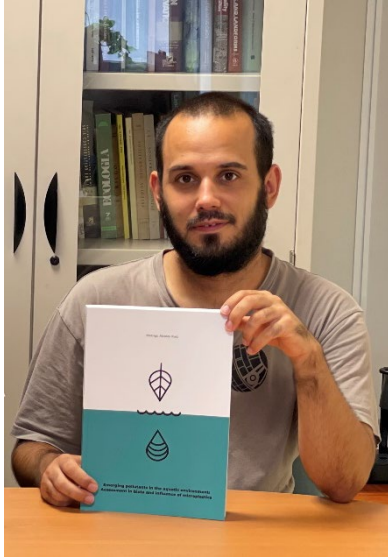
El medio ambiente sufre el vertido continuo de contaminantes antropogénicos, incluyendo compuestos orgánicos, como fármacos y productos de cuidado personal (PPCPs), plaguicidas, sustancias perfluoroalquiladas (PFASs), drogas de abuso y microplásticos. Algunos de estos contaminantes son de hecho considerados contaminantes emergentes. Las estaciones depuradoras de aguas residuales son una de las principales fuentes de contaminantes a los ambientes acuáticos, los cuales tienen un elevado valor ambiental, son cruciales para la biodiversidad y sustentan a muchos otros ecosistemas. Por todo esto, el estudio de la presencia, sinergias y destino de los contaminantes en los ambientes acuáticos es crucial.

Un punto destacable relacionado con el estudio de contaminantes antropogénicos en el medio ambiente es que los estudios enfocados en matrices bióticas siguen siendo escasos. Por un lado, la presencia de compuestos interferentes propios de la matriz, como pueden ser lípidos, proteínas o pigmentos, conlleva un alto grado de complejidad y supone un reto para la correcta detección y determinación de contaminantes orgánicos. Por otro lado, los mecanismos relacionados con la exposición de la biota a estos contaminantes como la distribución o la bioacumulación y eliminación de los mismos, son muy complejos. Dado que los ambientes acuáticos suelen ser los más afectados por el vertido de contaminantes antropogénicos, el estudio de la biota acuática es de una gran importancia.

Teniendo en cuenta todo esto, el objetivo general de esta tesis es la evaluación del riesgo ambiental que supone el vertido de contaminantes orgánicos en los ecosistemas acuáticos, incluyendo la evaluación de fuentes, transporte y destino, posibles sinergias y efectos en la biota acuática. Partiendo de una investigación sobre el estado actual del conocimiento de los desafíos relacionados con la complejidad del análisis de muestras de biota y los contaminantes que habitualmente se determinan en ellas, y seguido de la evaluación de la presencia de contaminantes antropogénicos en ambientes acuáticos incluidas las aguas superficiales y los canales de riego y otras matrices que potencialmente podrían liberar contaminantes a los ambientes acuáticos, como los sedimentos.

Luego, se realizó una selección de PPCPs, plaguicidas, PFASs y drogas de abuso. Considerando aquellos que han sido detectados en ambientes acuáticos previamente y también favoreciendo la selección de compuestos poco conocidos, como la droga de abuso bufotenina. A continuación, se pusieron a punto y validaron métodos de extracción y análisis para la determinación de estos contaminantes en matrices de mejillones y anguilas.

Finalmente, se realizaron pruebas de laboratorio en condiciones controladas. Donde *M. galloprovincialis* se expuso a una mezcla de contaminantes y microplásticos para estudiar sus mecanismos de bioacumulación y eliminación, y la posible influencia de la presencia de microplásticos en estos procesos. Por otro lado, *V. unguiculata* fue expuesta a ibuprofeno durante su germinación y crecimiento, para estudiar la captación y metabolismo de este fármaco, así como su distribución en las diferentes partes de la planta



## **Títol: Contaminants emergents en el medi aquàtic: Evaluació en biota e influència dels microplàstics**

**Autor: Rodrigo Álvarez-Ruiz**

### **Resum**

El medi ambient pateix l'abocament continu de contaminants antropogènics incloent compostos orgànics, com fàrmacs i productes de cura personal (PPCPs), plaguicides, substàncies perfluoroalquilades (PFASs), drogues d'abús i microplàstics. Alguns d'aquests contaminants són de fet considerats contaminants emergents. Les estacions depuradores d'aigües residuals són una de les principals fonts de contaminants per als ambients aquàtics, el elevat valor ambiental dels quals es inqüestionable, són crucials per a la biodiversitat i sustenten a molts altres ecosistemes. Per tot això, l'estudi de la presència, sinergies i destinació dels contaminants en els

ambients aquàtics és crucial.

Un punt destacable relacionat amb l'estudi de contaminants antropogènics en el medi ambient és que els estudis enfocats en matrius biòtiques segueixen sent escassos. D'una banda, la presència de compostos interferents propis de les matrius biòtiques, com poden ser lípids, proteïnes o pigments, comporta un alt grau de complexitat i suposa un repte per a la correcta detecció i determinació de contaminants orgànics. D'altra banda, els mecanismes relacionats amb l'exposició de la biota a aquests contaminants com la distribució o la bioacumulació i eliminació dels mateixos, són molt complexos. Atès que els ambients aquàtics solen ser els més afectats per l'abocament de contaminants antropogènics, l'estudi de la biota aquàtica és d'una gran importància.

Tenint en compte tot això, l'objectiu general d'aquesta tesi és l'avaluació de risc ambiental que suposa l'abocament de contaminants orgànics en els ecosistemes aquàtics, incloent l'avaluació de fonts, transport i destinació, possibles sinergies i efectes en la biota aquàtica. Partint d'una investigació sobre l'estat actual de el coneixement i els desafiaments relacionats amb la complexitat de l'anàlisi de mostres de biota i els contaminants que habitualment es determinen en elles i seguit de l'avaluació de la presència de contaminants antropogènics en ambients aquàtics incloses les aigües superficials i els canals de reg i altres matrius que potencialment podrien alliberar contaminants als ambients aquàtics, com els sediments.

Després, es va realitzar una selecció de PPCPs, plaguicides, PFASs i drogues d'abús. Considerant aquells que han estat detectats en ambients aquàtics prèviament i també afavorint la selecció de compostos poc coneguts, com la droga d'abús bufotenina. A continuació, es van posar a punt i validar mètodes d'extracció i anàlisi per a la determinació d'aquests contaminants en matrius de clotxines i anguiles.

Finalment, es van realitzar proves de laboratori en condicions controlades. *M. galloprovincialis* es va exposar a una barreja de contaminants i microplàstics per estudiar els seus mecanismes de bioacumulació i eliminació, i la possible influència de la presència de microplàstics en aquests processos. D'altra banda, *V. unguiculata* va ser exposada a ibuprofèn durant la seva germinació i creixement, per estudiar la captació i metabolisme d'aquest fàrmac, així com la seva distribució en les diferents parts de la planta.