

Cuantificación y análisis estadístico de contaminantes en el Mar Menor

Quantification and statistical analysis of pollutants in the Mar Menor

M.C. García-Onsurbe^{1*}, Y. Vicente-Martínez², M. Caravaca³

¹Universidad Politécnica de Cartagena. Pº Alfonso XIII, 48, 30203, Cartagena, Murcia, España.

²Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo, 30100, Murcia, España.

³Departamento de Ciencias. Centro Universitario de Defensa de la Academia del Ejército del Aire. Ministerio de Defensa-Universidad Politécnica de Cartagena. C/Coronel López Peña, s/n, 30720, Murcia, España.

*mariadelcarmen.garcia2@edu.upct.es

Resumen

El Mar Menor es la laguna costera hipersalina más grande de Europa. La eutrofización es el proceso de contaminación más importante de las aguas de lagos, estanques, ríos y embalses. Este proceso es causado por el exceso de nutrientes en el agua, principalmente nitrógeno y fósforo, provenientes principalmente de la actividad humana. En este trabajo presentamos un análisis cuantitativo de contaminantes en las aguas del Mar Menor en diferentes playas de la laguna. Las muestras se analizaron con el sistema de cromatografía iónica.

Palabras clave: eutrofización; laguna costera; cromatografía iónica; inferencia estadística.

Abstract

The Mar Menor is the largest hypersaline coastal lagoon in Europe. Eutrophication is the most important contamination process of the waters of lakes, ponds, rivers, and reservoirs. This process is caused by the excess of nutrients in the water, mainly nitrogen and phosphorus, coming mainly from human activity. In this work we present a quantitative analysis of contaminants in the waters of the Mar Menor in different beaches of the lagoon. Samples were analyzed on the Metrohm 861 ion chromatography system.

Keywords: etrophication; coastal lagoon; ion chromatography; statistical inference.

1. INTRODUCCIÓN

El Mar Menor es la laguna costera hipersalina más grande de Europa. La presión turística, los efectos directos e indirectos de la agricultura intensiva y los restos de antiguas actividades mineras en las zonas de Cartagena y La Unión han causado una amenaza para el equilibrio ecológico del ecosistema (1). Esta se encuentra en la Región de Murcia y es un ejemplo típico de contaminación. Particularmente, la eutrofización es el proceso de contaminación más importante de las aguas de lagos, estanques, ríos y embalses. El exceso de nutrientes hace que las plantas y otros organismos crezcan en abundancia. Durante su crecimiento y putrefacción, consumen una gran cantidad de oxígeno disuelto y proporcionan abundante materia orgánica (2).

Desde la década de 1980, el Mar Menor ha recibido grandes cantidades de materia orgánica procedente de diferentes tipos de vertidos, entre los que cabe destacar las aguas residuales urbanas así como las aguas residuales agrícolas y ganaderas (3). El Mar Menor recibe continuamente grandes cantidades de aguas residuales procedentes principalmente de

actividades agrícolas e industriales (4,5). El vertido directo de estas aguas residuales no tratadas está dando lugar a graves problemas ambientales que afectan directamente a los ecosistemas marinos, cambiando el estado del sistema de oligotrófico a eutrófico (2).

Los dos compuestos principales de la actividad agrícola son los nitratos y los fosfatos (6). El nitrato es la principal fuente de nitrógeno utilizada como fertilizante para los cultivos, tiene una alta solubilidad y eso facilita su lavado en el acuífero.

Se han realizado extensos análisis para remediar y disminuir el contaminante de la laguna. Se ha desarrollado una planta piloto de biorreactores de astillas de madera para la desnitrificación de salmuera enriquecida con nitratos (7), enfoque sostenible basado en fotobiorreactores de microalgas (8), eliminación de nutrientes por una especie de pasto de humedal (*Phragmites australisen*) (6). Otro tipo de estudios presentan un procedimiento novedoso para el tratamiento de aguas contaminadas con altas concentraciones de nitratos, utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas con plata ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AgNPs}$) (9).

En este trabajo presentamos un análisis estadístico cuantitativo de contaminantes en las aguas del Mar Menor en diferentes playas de la laguna a lo largo del año 2021.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se analizaron en el sistema de cromatografía iónica Metrohm 861 (Metrohm, Herisau, Suiza), equipado con detección conductométrica y un muestreador automático (Metrohm 838 Advanced Sample Processor).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se muestra un resumen estadístico de los principales datos de iones en el agua de mar en la Tabla 1. Los aniones F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , NH_4^+ se cuantificaron con curvas de calibración externas.

Se seleccionaron doce puntos de muestreo en la laguna del Mar Menor (intentando una distribución uniforme a lo largo de la costa del Mar Menor). La presencia de iones caracterizó estacionalmente el agua de mar de la laguna del Mar Menor desde mayo hasta diciembre de 2021. El porcentaje de muestras en las que se detectó o cuantificó cada ion se muestra en la Tabla 2, junto con las concentraciones máximas y medias. La tabla proporciona la media estadística y la desviación estándar muestral de los doce puntos de recogida muestral a lo largo del perímetro del Mar Menor en tres épocas bien diferenciadas del año. Para contrastar si la estadística de orden de los datos se ajusta a las estadísticas de orden teórico de una distribución normal realizamos la prueba de Shapiro-Wilk.

Para verificar si las medias o medianas de los datos son iguales, realizamos una prueba de equivalencia de ubicación que realiza una prueba de hipótesis sobre los datos. En esta prueba contrastaremos la hipótesis nula de que los parámetros de ubicación verdaderos son iguales contra la alternativa de que al menos uno es diferente. Para ello Mathematica (10) utiliza la prueba de Kruskal-Wallis para verificar la prueba mediana para dos o más muestras. La prueba confirma que, en todas las pruebas realizadas para cada ion en cada momento, al menos una de las medias es diferente.

Para verificar cuál de los tres períodos difiere más de su mediana, realizaremos la prueba de rango "signado". El test trabaja con la hipótesis nula de que la mediana de los datos es cero.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo nos han permitido adquirir información acerca del estado de la laguna. El análisis estadístico usando el programa Mathematica nos lleva a confirmar que las medianas de los Períodos 2 y 3 permanecieron idénticas encontrándose las diferencias más significativas en los Períodos 1 y 2 y 1 y 3.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Centro Universitario de la Defensa de la Academia del Ejército del Aire, MDE –UPCT el apoyo económico recibido.

6. REFERENCIAS

1. Conesa HM, Jiménez-Cárceles FJ. The Mar Menor lagoon (SE Spain): A singular natural ecosystem threatened by human activities. *Mar Pollut Bull.* 2007 Jul;54(7):839–49.
2. Pérez-Ruzafa A, Gilabert J, Gutiérrez JM, Fernández AI, Marcos C, Sabah S. Evidence of a planktonic food web response to changes in nutrient input dynamics in the Mar Menor coastal lagoon, Spain. *Hydrobiol* 2002 4751 [Internet]. 2002 May 15 [cited 2021 Sep 25];475(1):359–69. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1020343510060>
3. Álvarez-Rogel J, Jiménez-Cárceles FJ, Nicolás CE. Phosphorus and Nitrogen Content in the Water of a Coastal Wetland in the Mar Menor Lagoon (Se Spain): Relationships With Effluents From Urban and Agricultural Areas. *Water, Air, Soil Pollut* 2006 1731 [Internet]. 2006 May 11 [cited 2021 Sep 25];173(1):21–38. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-005-9020-y>
4. Sandonni J, Del Pilar Ruso Y, Cortés Melendreras E, Barberá C, Hendriks IE, Kersting DK, et al. The emergent fouling population after severe eutrophication in the Mar Menor coastal lagoon. *Reg Stud Mar Sci.* 2021 May;44:101720.
5. Concha-Graña E, Moscoso-Pérez C, Fernández-González V, López-Mahía P, Gago J, León VM, et al. Phthalates, organotin compounds and per-polyfluoroalkyl substances in semiconfined areas of the Spanish coast: Occurrence, sources and risk assessment. *Sci Total Environ.* 2021 Aug;780:146450.
6. Ruiz M, Velasco J. Nutrient Bioaccumulation in *Phragmites australis*: Management Tool for Reduction of Pollution in the Mar Menor. *Water, Air, Soil Pollut* 2009 2051 [Internet]. 2009 Apr 28 [cited 2021 Sep 25];205(1):173–85. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-009-0064-2>
7. Álvarez-Rogel J, Barberá GG, Maxwell B, Guerrero-Brotons M, Díaz-García C, Martínez-Sánchez JJ, et al. The case of Mar Menor eutrophication: State of the art and description of tested Nature-Based Solutions. *Ecol Eng.* 2020 Dec;158:106086.
8. Gil-Izquierdo A, Pedreño MA, Montoro-García S, Tárraga-Martínez M, Iglesias P, Ferreres F, et al. A sustainable approach by using microalgae to minimize the eutrophication process of Mar Menor lagoon. *Sci Total Environ.* 2021 Mar;758:143613.
9. Vicente-Martínez Y, Caravaca M, Soto-Meca A, Martín-Pereira MÁ, García-Onsurbe MDC. Adsorption Studies on Magnetic Nanoparticles Functionalized with Silver to Remove Nitrates from Waters. *Water* 2021, Vol 13, Page 1757 [Internet]. 2021 Jun 25 [cited 2022 May 25];13(13):1757. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/13/1757/htm>
10. Wolfram Mathematica, V.11.3; Wolfram Research Inc.: Champaign, IL, USA, 2018.

Tabla1. Lista de especies iónicas consideradas en este estudio, mostrando los límites de detección (LOD) y sus límites de cuantificación (LOQ) expresados en ppm.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
LOD (ppm)	0,11	0,94	0,07	0,26	0,32	0,76	0,04
LOQ (ppm)	0,37	3,13	0,23	0,87	1,07	2,53	0,13

Tabla 2. Frecuencia de detección (expresada como % del total de muestras), frecuencia de cuantificación, desviación media y estándar y concentración máxima para especies iónicas detectadas en la laguna del Mar Menor en las tres estaciones del año.

	Mayo (Período 1)				Septiembre (Período 2)				Diciembre (Período 3)			
	>LOD (%)	>LOQ (%)	Media+SD (ppm)	Máximo (ppm)	>LOD (%)	>LOQ (%)	Media+SD (ppm)	Máximo (ppm)	>LOD (%)	>LOQ (%)	Media+SD (ppm)	Máximo (ppm)
F⁻	100	100	1,1 ± 0,4	1,33	100	100	31 ± 0,3	4,02	100	100	3,2 ± 0,9	3,68
Cl⁻	100	100	13642 ± 6657	17918	100	100	19846 ± 5568	22343	100	100	20680 ± 6556	24284
NO₂⁻	25	25	1,3 ± 3,8	13,5	0	0	0,07	0,07	0	0	0,07	0,07
Br⁻	100	100	64 ± 31,9	84,9	100	100	67,5 ± 19,1	76,48	100	91,6	61,7 ± 19,5	71,9
NO₃⁻	41,6	41,6	5 ± 9,8	32	91,6	91,6	18,5 ± 8,5	31,52	83,3	75	18 ± 10,6	24,39
PO₄³⁻	8,3	8,3	0,9 ± 0,7	3,1	0	0	0,8	0,8	0	0	0,8	0,8
NH₄⁺	0	0	0,04	0,04	0	0	0,04	0,04	0	0	0,04	0,04