



Nicolás Javier Morales Pérez

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y OCEANOGRÁFICAS

Identificación de Contaminantes Emergentes y Polutantes en Fecas de *Balaenoptera musculus*, *Balaenoptera physalus*, *Megaptera novaeangliae* y *Otaria byronia* frente a Cobquecura, Chañaral de Aceituno y Golfo de Corcovado

SEMINARIO DE TÍTULO PRESENTADO AL DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE BIÓLOGO MARINO

Profesor Guía: Dr. Silvio Pantoja Gutiérrez

Concepción-Chile

2024

Profesor Guía:

Dr. Silvio César Pantoja Gutiérrez
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción, Concepción

Comisión Evaluadora:

-Dr. Marcelo Gutiérrez
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción, Concepción

-Dr. (c) Cristóbal Catillo I.
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción, Concepción

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada en la memoria de mi abuelo paterno “el weto” (Q.E.P.D) que siempre quiso verme finalizar la carrera.

También quiero dedicársela sobre todo a mis padres Pablo y Carolina quienes me han brindado siempre su apoyo, y todas las herramientas disponibles y más a su alcance, así como una muy buena vida bajo su techo y un amor fraternal que siempre me ha ayudado a seguir adelante, así como a mi hermana menor Catalina que la amo con toda mi vida que desde que llegó a este mundo sólo me ha dado felicidad y amor.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a mi equipo de trabajo en el laboratorio de Geoquímica Orgánica del Departamento de Oceanografía conformado por Víctor Acuña, Cristóbal Castillo, Lilian Núñez, realizando una mención especial de agradecimiento a los tres por sus enseñanzas y conocimientos que compartieron conmigo, a Karina, Manuel, Valentina Marín, Carolina Toro, a mi profesor guía Silvio Pantoja que me brindó su confianza y apoyo durante todo el proceso. A mis padres y hermana por su apoyo y cariño incondicional en cada momento de este proceso, a mi pareja Tamara Mera por su cariño y apoyo en todos los aspectos posibles siendo uno de los pilares fundamentales en mi día a día en conjunto a mis padres y mi hermana menor, así como a mi familia, en especial a mis abuelos maternos y paternos que me brindaron siempre su sabiduría y templanza para poder seguir adelante junto con su inexorable amor, así como a tías y tíos y amigos que me brindaron su apoyo esencial.

Agradezco al Dr. Mario Aranda de la PUC en Santiago y a Víctor Acuña por su ayuda en análisis de las muestras.

Agradecimientos Valentina Valdés, Maritza Sepúlveda, Susannah Buchan y Camila Fernández por brindarme las muestras analizadas en esta tesis.

También agradecer al FONDECYT 1200252 por el financiamiento para poder hacer posible esta investigación.

Índice de Contenidos

ÍNDICE

RESUMEN.....	8
ABSTRACT	8
INTRODUCCIÓN.....	9
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
HIPÓTESIS.....	13
MATERIALES Y MÉTODOS	13
MUESTREO	13
ESTÁNDARES	15
TRATAMIENTO DE MUESTRAS	17
ANÁLISIS DE PPCP POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA ALTA RESOLUCIÓN ACOPLADO CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM	18
ANÁLISIS DE PAH POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA PRESIÓN CON DETECTOR DE FLUORESCENCIA	20
RESULTADOS.....	21
IDENTIFICACIÓN DE PPCPs	21
IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PAHs	23
DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN.....	25
PROYECCIONES A FUTURO / LIMITACIONES ACTUALMENTE.....	27
BIBLIOGRAFÍA.....	28

Índice Figuras

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. MAPA INDICANDO LUGAR DE OBTENCIÓN DE MUESTRAS: A) BALLENA FIN, BALLENA JOROBADA Y BALLENA AZUL EN CHAÑARAL DE ACEITUNO, B) LOBO MARINO SUDAMERICANO EN COBQUECURA, C) BALLENA AZUL EN EL GOLFO DE CORCOVADO.....	14
FIGURA 2. METODOLOGÍA EXTRACCIÓN (ADAPTADA DE SARRAZIN <i>ET AL.</i> 2007).....	18
FIGURA 3. EQUIPO UHPLC-MS-MS UTILIZADO PARA ANÁLISIS DE PPCP. EL CROMATÓGRAFO (WATERS) ESTÁ ACOPLADO A UN DETECTOR DE MASA DE TRIPLE CUADRUPOLO.....	19
FIGURA 4. UHPLC SHIMADZU NEXERA X2.....	20
FIGURA 5. A) IONES HIJOS (M/Z) IDENTIFICADOS EN ESTÁNDAR DE PARACETAMOL. IONES HIJOS (M/Z) DE PARACETAMOL PRESENTES EN MUESTRAS B) LM1-(LMC) 10%, C) F9 (B. AZUL) 10%, D) F4 (B.FIN), E) F1 (B.JOROBADA), F) ONR-E2F1B. LOS CÍRCULOS NEGROS SEÑALAN LOS IONES EN CUESTIÓN PARA CADA COMPUESTO IDENTIFICADO.	22
FIGURA 6. A) IONES HIJOS (M/Z) IDENTIFICADOS EN ESTÁNDAR DE ÁCIDO MEFENÁMICO. B) IONES HIJOS (M/Z) EN MUESTRA F4 (B.FIN). LOS CÍRCULOS NEGROS SEÑALAN LOS IONES EN CUESTIÓN PARA CADA COMPUESTO IDENTIFICADO.....	22
FIGURA 7. A) IONES HIJOS (M/Z) IDENTIFICADOS EN ESTÁNDAR DE FLUOXETINA. IONES HIJOS (M/Z) DE FLUOXETINA PRESENTES EN MUESTRAS B) F9 (B. AZUL) 10%, C) F1 (B.JOROBADA), D) ONR-E2F1B. LOS CÍRCULOS NEGROS SEÑALAN LOS IONES EN CUESTIÓN PARA CADA COMPUESTO IDENTIFICADO.....	23

Indice de Tablas

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COORDENADAS DE LAS MUESTRAS DE LA FIGURA 1.	15
TABLA 2. INFORMACIÓN DE FÁRMACOS ESTUDIADOS. LOS NÚMEROS INDICAN LOS PUNTOS DE CURVA DE MAYOR A MENOR PARA CADA COMPUESTO.	15
TABLA 3. MASA PESADA (G) POR MUESTRA.	17
TABLA 4. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS UHPLC WATERS.	19
TABLA 5. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS MS-MS WATERS.	19
TABLA 6. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS UHPLC-FT.	20
TABLA 7. PPCPS ENCONTRADOS POR MUESTRA JUNTO CON LA ESPECIE CORRESPONDIENTE A CADA UNA.	23
TABLA 8. PAHS IDENTIFICADOS EN MUESTRAS SEGÚN ESPECIE Y CONTENIDO DE Σ 6 PAHS.	24
TABLA 9. ÍNDICE LMW/HMW (NG/G) DE MUESTRAS.	24

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1 ESTUDIOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y POLUTANTES EN KRILL Y PECES. KRILL PRINCIPAL COMPONENTE DE LA DIETA DE LAS BALLENAS ESTUDIADAS.....	38
ANEXO 2 ESTUDIOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y POLUTANTES EN MUESTRAS DE BALLENAS BARBADAS	38
ANEXO 3 ESTUDIOS DE PPCPS Y PAHS EN FECAS DE ORGANISMOS. “NO APLICA” SE REFIERE A QUE NO SE ESTUDIÓ ESE GRUPO.....	39
ANEXO 4 DIETAS DE ESPECIES ESTUDIADAS JUNTO CON SUS REFERENCIAS	39
ANEXO 5 IDENTIFICACIÓN FÁRMACOS MODO SCAN	40
ANEXO 6 IDENTIFICACIÓN IONES HIJOS FÁRMACOS MODO SIR-DAU.....	40
ANEXO 7 IDENTIFICACIÓN PAHS ESTÁNDAR MIX 1.5 PPB.	40
ANEXO 8 CURVA DE CALIBRACIÓN DE PAH NAFTALENO.....	40
ANEXO 9 CURVA DE CALIBRACIÓN PAH ACENAFTENO.....	41
ANEXO 10 CURVA DE CALIBRACIÓN PAH FENANTRENO	41
ANEXO 11 CURVA DE CALIBRACIÓN PAH PIRENO	41
ANEXO 12 CURVA DE CALIBRACIÓN PAH CRISENO.....	42
ANEXO 13 CURVA DE CALIBRACIÓN PAH FLUORANTENO.....	42
ANEXO 14 VOLUMEN DE AGUA FILTRADA POR ESPECIE DE BALLENA JUNTO CON SU REFERENCIA.....	42
ANEXO 15 VIDA MEDIA Y LOG KOW DE PPCPS Y PAHS ANALIZADOS. NÚMEROS INDICAN LAS CITAS. ESTAS SE ENCUENTRAN AL FINAL DE ANEXOS CON LOS NÚMEROS CORRESPONDIENTES.....	43

Resumen

El aumento constante de la presencia de contaminantes emergentes, como los Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (PPCPs) y Polutantes como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) representa un peligro significativo para los ecosistemas marinos. Este estudio tuvo por objetivo determinar la presencia de PAHs y PPCPs en muestras fecales de Ballena azul (*Balaenoptera musculus*), Ballena fin (*Balaenoptera physalus*), Ballena jorobada (*Megaptera novaeangliae*) y Lobo marino sudamericano (*Otaria byronia*), recolectadas en Chañaral de Aceituno, Cobquecura y El Golfo de Corcovado. Utilizando UHPLC-RF para los PAHs y UHPLC-MS-MS para los PPCPs identificamos Paracetamol, Fluoxetina y Ácido Mefenámico en las muestras analizadas y seis PAHs con concentraciones entre 57.1 y 104.1 ng/g. Los resultados demuestran la exposición de las especies marinas estudiadas frente a PPCPs y PAHs y, aunque se desconocen los efectos, este estudio plantea muchas preguntas. Esta tesis sería una base para futuros estudios sobre la exposición de mamíferos marinos contaminantes emergentes.

Palabras clave

Productos de uso Farmacéutico y de cuidado personal, HAPs , Ballenas, Fecas, Lobo marino

ABSTRACT

The constant increase in the presence of emerging contaminants, such as Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) and Pollutants such as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) represents a significant danger to marine ecosystems. Considering this background, this study aimed to determine the presence of PAHs and PPCPs in fecal samples of blue whales (*Balaenoptera musculus*), fin whales (*Balaenoptera physalus*), Humpback whale (*Megaptera novaeangliae*) and South American sea lion (*Otaria byronia*), collected in Chañaral de Aceituno, Cobquecura and El Golfo de Corcovado, and it is proposed that these feces have detectable amounts of PPCPs and PAHs. Using UHPLC-RF for PAHs and UHPLC-MS-MS for PPCPs, we identified three PPCPs (Paracetamol, Fluoxetine and Mefenamic Acid) in the analyzed samples and six PAHs with concentrations between 57.1 and 104.1 ng/g. The results demonstrate the exposure of the marine species studied to PPCPs and PAHs and, although the effects are unknown,

this study opens to new scientific questions. This thesis would be a basis for future studies on the exposure of marine mammals to the contaminants studied.

Keywords

PPCPs, PAHs, Whales, Faeces, Sea lion

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el gran crecimiento de la población mundial y los cambios en los estilos de vida, como un mayor consumo de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP, por sus siglas en inglés), y el aumento de desinfectantes, en especial desde la pandemia del SARS-CoV-2 (Phonsiri *et al.* 2019; Adhikari *et al.* 2022), ha llevado al planeta Tierra a un punto crítico en cuanto a los límites planetarios. Estos límites definidos como “umbrales esenciales que deben respetarse para mantener un ambiente seguro para la humanidad” contemplan 9 procesos claves en la estabilidad del sistema planetario (Richardson *et al.* 2023). En la actualidad se han transgredido 6 de estos nueve, destacando entre estos la categoría llamada “novel entities”, donde se encuentra el grupo de los contaminantes emergentes, tales como productos farmacéuticos, químicos industriales y microplásticos (Thomaidis *et al.* 2012). Se les llama contaminantes emergentes porque cuando se empezaron a detectar no existían normativas ni regulaciones ambientales, esto ya que se encontraban en concentraciones bajas y niveles traza (Boxall *et al.* 2012). Se ha detectado la presencia de estos en todas las matrices acuáticas, entre ellas aguas residuales (Yang *et al.* 2017), aguas subterráneas, aguas superficiales (Balakrishna *et al.* 2017), agua potable (Odendaal *et al.* 2015), suelo (Boxall *et al.* 2006), lodos (Cortés *et al.* 2013) derivados de los biosólidos y la aplicación de estiércol a suelos agrícolas (Madikizela *et al.* 2018).

Entre los contaminantes emergentes, los Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (PPCPs, por sus siglas en inglés), se han convertido en uno de los focos de principal atención debido al uso indiscriminado y su constante liberación al ambiente. Los PPCPs incluye una amplia variedad de sustancias, entre las que se encuentran los analgésicos, estimulantes, medicamentos psiquiátricos, antibióticos, reguladores lipídicos; compuestos antimicrobianos, bloqueadores de radiación UV, antioxidantes, conservantes, insecticidas,

hormonas esteroideas (Ohoro *et al.* 2019), anticorrosivos, citostáticos, antiepilépticos (Keerthanan *et al.* 2021), complementos alimenticios, cosméticos y aditivos (Wydro *et al.* 2024). Una característica de este grupo es que poseen propiedades bioactivas pudiendo interactuar con organismos vivos y podrían tener efectos negativos para la salud de estos en concentraciones de nanogramos por litro (ng/L) a microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) (Ohoro *et al.* 2019; Roveri *et al.* 2022), algunos de los posibles efectos negativos que se han estudiado incluyen cambios de comportamiento, inmovilización, alteraciones del sistema endocrino (Motawi *et al.* 2019; Hamid *et al.* 2021), mayor feminización y masculinización en poblaciones de peces (Hernando *et al.* 2006; Agunbiade *et al.* 2016), estrés oxidativo (Mezzelani *et al.* 2016; Fontes *et al.* 2018) daños en el sistema nervioso, cáncer, alteración de sistema inmune, trastornos reproductivos (Ohoro *et al.* 2019; Hamid *et al.* 2021) y genotoxicidad (Motawi *et al.* 2019; Adams *et al.* 2020; Reque *et al.* 2021).

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés) son otro grupo de interés. Estos son compuestos orgánicos volátiles no polares persistentes (persisten un tiempo elevado, entre 16.6-3777 días (Mackay *et al.* 2006; Tansel *et al.* 2011), en el ambiente sin ser degradados), se encuentran formados por dos o más anillos aromáticos de benzeno fusionados pudiéndose generar tanto por fuentes antropogénicas como la quema incompleta de biomasa y combustibles fósiles, emisiones de vehículos de transporte humanos, la quema de tabaco y procesos industriales (WHO. 2003; Duan *et al.* 2016; Khanverdilio *et al.* 2021); y por fuentes naturales como erupciones volcánicas, degradación de biomasa e incendios forestales (Guangshui *et al.* 2021; Sewor *et al.* 2024). Al ser ubicuos en el ambiente se han identificado y estudiado en aguas superficiales, aire, sedimentos, suelos, lodos de agua residuales y ríos (Abdel-Shafy & Mansour. 2016; Ncube *et al.* 2018), llegando a ser considerados compuestos orgánicos persistentes (POCs, por sus siglas en inglés). Este grupo incluye más de 400 compuestos, de los cuales 16 fueron declarados como peligrosos para la salud humana debido a sus características tóxicas, cancerígenas y altamente resistentes a la degradación por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) (Mastandrea *et al.* 2005). Otras características que los hacen ser considerados como peligrosos son su baja presión de vapor y su baja solubilidad acuosa, lo que les concede la capacidad de

transportarse globalmente a través de corrientes de aire y oceánicas (Masri *et al.* 2018; Balmer *et al.* 2019; Shimada *et al.* 2020). Junto a lo anterior, también se ha estudiado su capacidad de pasar desde matrices acuáticas, suelos y sedimentos hacia la atmósfera gracias a la volatilización poseyendo vidas medias del orden de horas a días (Keyte *et al.* 2013; Guangshui *et al.* 2021). Por otro lado, los que se encuentran en aguas superficiales, suelos y sedimentos marinos poseen vidas medias más largas del orden de décadas (Keyte *et al.* 2013; Balmer *et al.* 2019; Hong *et al.* 2020)

Las principales vías de ingreso de PPCPs provienen de instalaciones de tratamientos de aguas residuales (WWTP, por sus siglas en inglés), hospitales y desechos agrícolas) (Evgenidou *et al.* 2015; Tasho *et al.* 2016), vertidos de hogares, industrias, hospitales y desechos agrícolas (Wydro *et al.* 2024). En tanto, las principales fuentes de PAHs al ambiente marino provienen de la atmósfera, el aporte desde ríos y el vertimiento de combustibles fósiles de forma accidental (Habibullah *et al.* 2019; Zoveidadianpour *et al.* 2023).

Estudios recientes han informado PPCPs y PAHs en matrices acuáticas de Chile, en concentraciones que oscilan entre nanogramos por litro (ng/L) y microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$); contenidos en el caso de sedimentos que oscilan entre nanogramos por gramo (ng/g) y microgramo por gramos ($\mu\text{g/g}$). Para los PPCPs, se reportaron en sedimentos marinos de nueve localidades de la zona centro-sur de Chile contenidos de hormonas esteroidales entre 0.01-53.21 (ng/g peso seco) (Bertin *et al.* 2011) y en el curso principal del río Aconcagua, en la zona centro-norte del país con contenidos de diversos fármacos en concentraciones entre 538-35625 (ng/L) (Inostroza *et al.* 2024). PAHs se han reportado en sedimentos del estuario Lengua, Región del Biobío contenidos entre 290-6118 (ng/g peso seco) (Pozo *et al.* 2011), y en sedimentos marinos superficiales de la bahía de Concepción y el Golfo de Arauco contenidos entre 81-10300 (ng/g peso seco) (Castillo *et al.* 2024).

Los PAHs pueden acumularse en organismos a través de la cadena alimenticia, esto debido a que son lipofílicos (Zhang *et al.* 2022). En el caso de los PPCPs se han reportado en diferentes organismos, además de estudios que señalan su bioacumulación, como el de

Ziyilan-Yavas *et al.* 2022, donde recopilaron factores de bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés) de algunos PPCP en diferentes organismos marinos.

De igual manera se han reportado en fecas de diversos organismos; habiéndose detectado PPCPs en monos capuchinos (*Cebus capucinus*) (Weltring *et al.* 2012), babuinos amarillos (*Papio cynocephalus*) (Gesquiere *et al.* 2014) y, más recientemente, en orcas (*Orcinus orca*) (Andrew *et al.* 2023). Para los PAHs se han encontrado en el molusco *Macra quadrangularis*, el poliqueto *Marphysa sanguinea* (Nishigaki *et al.* 2013), aves marinas en Noruega (Guangshui *et al.* 2021) y tortugas marinas en Brasil (de Souza Dias da Silva *et al.* 2024). Los contenidos reportados van desde 350-44000 (ng/g peso seco) para PAHs y entre 0.06-210.6 (ng/g peso seco) para PPCPs (Anexo 3). Dichos estudios reflejan la amplia distribución en diferentes especies.

Estudios previos han demostrado que crustáceos y peces bioacumulan y contienen contaminantes emergentes y polutantes, lo que señalaría la posibilidad de que los mamíferos marinos considerados en esta tesis estén acumulando y excretando dichos compuestos. Al respecto se han informado contenidos entre 0.006-95.2 (ng/g peso seco) en *Euphausia superba* para pesticidas organoclorados (OCPs) (Xie *et al.* 2022), éteres de polibromodifenilos (PBDEs), dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e bifenilos policlorados (PCBs) (Galbán-Malagón *et al.* 2018), mientras que para peces se han informado contenidos entre 13-1040 ng/g peso seco (Nag *et al.* 2018) y concentraciones entre 0.47-490.000 ng/mL para PPCPs (Nozaki *et al.* 2023). Los organismos que se estudian en este trabajo son mamíferos marinos, como ballenas y pinnípedos, y todos tienen dietas completa- o casi completamente carnívoras. Para las ballenas estudiadas su principal presa es el eufáusido llamado krill (*Euphausia superba*). Esta especie se encuentra presente en todos los océanos del mundo y es un pilar fundamental en las cadenas tróficas que se encuentra (Inigo, 2000; EBSCO CAM Review Board, 2024). Para el lobo marino sudamericano, es difícil identificar claramente sus presas principales en el país debido a su plasticidad alimenticia, sin embargo, Muñoz *et al.* (2013) evidencian que se alimenta principalmente de peces pelágicos; siendo sardina común (*Strangomera*

bentincki) y sierra (*Thyrsites atun*) en la zona centro. Las dietas junto a sus referencias se encuentran señaladas en el (Anexo 4)

Este trabajo reporta la presencia de PPCPs y PAHs en fecas de ballenas azul (*Balaenoptera musculus*), fin (*Balaenoptera physalus*) y jorobada (*Megaptera novaeangliae*), y lobo marino sudamericano (*Otaria byronia*), en tres localidades de Chile: Chañaral de aceituno (29°04'38"S 71°29'26"O), Cobquecura (36°08'00"S 72°47'00"O) y el Golfo de Corcovado (43°22'00"S 73°21'13"O), analizando 16 PAHs de interés por la clasificación de la EPA y 7 PPCPs de amplia utilización en Chile.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la presencia de PAHs y PPCPs en fecas de mamíferos marinos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar PPCPs en fecas de mamíferos marinos
- Identificar PAHs en fecas de mamíferos marinos

HIPÓTESIS

Fecas de ballenas y lobos marinos contienen cantidades detectables de PPCPs y PAHs

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

Las muestras analizadas fueron proporcionadas por la Dra. Camila Fernández y abarcan muestras fecales de Ballena azul (*Balaenoptera musculus*) recolectadas el año 2018 en la Patagonia Chilena, y muestras fecales de Ballena Fin (*Balaenoptera physalus*), Ballena Azul (*Balaenoptera musculus*), Ballena Jorobada (*Megaptera novaeangliae*) y Lobo marino sudamericano (*Otaria byronia*) obtenidas el 2021. La muestra del año 2018 se obtuvo en el Golfo Corcovado en el mar interior de Chiloé, en la Patagonia Chilena, durante desarrollo de la investigación del proyecto "Ballenas en Estuarios" a cargo de la

Dra. Susannah Buchan y financiado por la Oficina de Investigación Naval (ONR). En tanto, las muestras de ballenas del año 2021 se obtuvieron cerca de la Isla Chañaral, frente a la localidad de Chañaral de Aceituno, Comuna de Freirina, ubicado en la Región de Atacama. Este lugar es además una reserva marina cuyo nombre es Reserva Marina “Isla Chañaral”, perteneciente a la Reserva Nacional del Pingüino de Humboldt. La muestra de Lobo marino fue obtenida en el “Santuario de la Naturaleza "Islotes Lobería y Lobería Iglesia de Piedra de Cobquecura" perteneciente a la comuna de Cobquecura, Región del Ñuble.

El método de recolección de las fecas consistió en muestreo directamente del agua con baldes, desde dónde se extrajo mayormente material sólido. Posteriormente, en laboratorio, las muestras fueron centrifugadas en tubos falcon para eliminar la mayor parte del líquido. El material sólido fue congelado a -20°C para su posterior liofilización al momento del análisis.

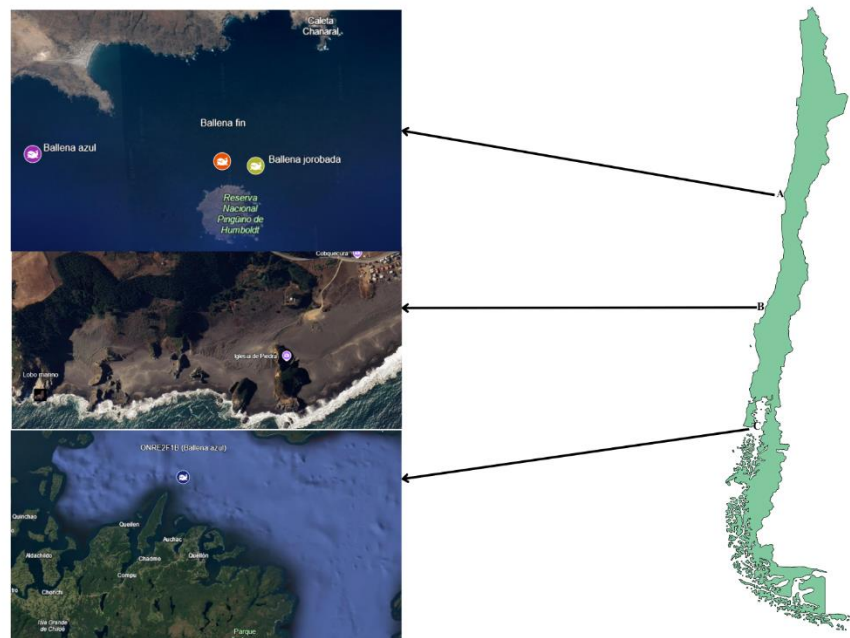


Figura 1. Mapa indicando lugar de obtención de muestras: A) Ballena fin, Ballena jorobada y Ballena azul en Chañaral de Aceituno, B) Lobo marino sudamericano en Cobquecura, C) Ballena azul en el Golfo de Corcovado.

Tabla 1. Coordenadas de las muestras de la Figura 1.

Especie	Lugar	Latitud (S°)	Longitud (O°)
Ballena fin (<i>Balaenoptera physalus</i>)	Chañaral de Aceituno	29°1'58"S	71°33'11"O
Ballena jorobada (<i>Meganoptera novaeangliae</i>)	Chañaral de Aceituno	29°02'49"S	71°33'22"O
Ballena azul (<i>Balaenoptera musculus</i>)	Chañaral de Aceituno	28°57'11"S	71°32'36"O
	Golfo de Corcovado	43°04'07"S	73°15'07"O
Lobo marino Sudamericano (<i>Otaria byronia</i>)	Cobquecura	36°05'09"S	72°48'41"O

Estándares

Para la búsqueda de PPCPs se recurrió a la búsqueda de los fármacos de uso más amplio en Chile. Esta información se obtuvo en la Central de Abastecimiento del Sistema Nacional de Servicios de Salud (<https://www.cenabast.cl/>) de los cuáles para este estudio se seleccionaron los siguientes siete compuestos: Paracetamol (500 mg), Ácido Mefenámico (500 mg), Losartán Potásico (50 mg), Sertralina (50 mg), Enalapril Maleato (20 mg), Famotidina (20 mg) y Fluoxetina (20 mg).

Tabla 2. Información de Fármacos estudiados. Los números indican los puntos de curva de mayor a menor para cada compuesto.

PPCP	Función	Formas de consumo humano	Para que se utiliza	Clase del medicamento	Diluciones curvas de calibración (ng/mL)
------	---------	--------------------------	---------------------	-----------------------	--

Paracetamol	Aliviar dolor leve o moderado de cefaleas, dolores musculares, períodos menstruales, resfriados, y dolores de garganta, muelas, espalda, así como de las reacciones a las vacunas (inyecciones) y para reducir la fiebre	Comprimidos, jarabes, solución inyectable, supositorio	Se utiliza para aliviar estados febriles y dolorosos	Analgésicos y antipiréticos (reductores de la fiebre)	1) 875 ng/ml 2) 437.5 ng/ml 3) 218.8 ng/ml
Fluoxetina	Se utiliza para tratar la depresión, el trastorno obsesivo-compulsivo, trastornos de alimentación, y ataques de pánico	Cápsulas, tabletas, cápsulas de liberación retardada (libera el medicamento en el intestino), y solución (líquido)	aumenta la cantidad de serotonina, una sustancia natural del cerebro que ayuda a mantener el equilibrio mental.	Inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina (ISRS)	1) 630 ng/ml 2) 315 ng/ml 3) 157.5 ng/ml
Ácido Mefenámico	Se utiliza para aliviar dolor de leve o moderado, incluido el dolor menstrual (dolor que se produce antes o durante el periodo menstrual)	Cápsula para tomar por vía oral	Su acción consiste en detener la producción del cuerpo de una sustancia que causa dolor, fiebre e inflamación.	Antiinflamatorios no esteroideos (AINE)	1) 75 ng/ml 2) 37.5 ng/ml 3) 18.75 ng/ml

Fuente: <https://www.nlm.nih.gov/>

Se procedió a pesar una pastilla de cada fármaco, luego utilizando un mortero se molió de forma homogénea. Se prepararon soluciones individuales de en metanol. Posteriormente se prepararon soluciones individuales más diluidas, de las cuáles se preparó una mezcla a concentraciones de entre 0.15-1.75. Estas se utilizaron para el análisis de los compuestos en los modos SCAN, SIR-DAU, y finalmente MRM para la confirmación de los PPCPs reportados.

El estándar de PAHs EPA (Sigmaaldrich) contiene 16 compuestos (fluoreno, acenaftileno, antraceno, indeno (1,2,3-cd) pireno, benzo (a) antraceno, benzo (ghi) perileno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (a) pireno, benzo (k) fluoranteno, benzo (b) fluoranteno, naftaleno, acenafteno, fenantreno, pireno, criseno y fluoranteno) en DCM:MeOH. Se prepararon curvas de calibración (Anexos 5-10) en concentraciones de 50 ng/ml, 10 ng/ml, 5 ng/l, 2.5

ng/ml, 1.25 ng/ml. Estas curvas se utilizaron para la posterior cuantificación de las muestras.

Tratamiento de Muestras

Las muestras fecales obtenidas se centrifugaron y se liofilizaron almacenándose en tubos falcon de 50 ml en un desecador. Se pesaron entre 0.2-0.6g de fecas (Tabla 3), las cuales fueron molidas y homogenizadas utilizando un mortero antes de ser traspasados a tubos de centrifuga de 50 ml. Se realizó una extracción orgánica (modificado de Sarrazin *et al.* 2007) agregando 5 ml de acetona y llevando a vórtex por 10 minutos. Las muestras fueron llevadas a sonicador por 30 minutos siempre cuidando la temperatura; finalizando con 8 minutos de centrifugación a 2500 rpm (revoluciones por minuto). Del extracto total, se recuperó a un vial de 4 ml ámbar, a partir de este, se filtró 1 ml utilizando filtros PTFE (13 mm de diámetro y tamaño de poro de 0,22 μ m), siendo traspasado a un vial de 1.5 ml ámbar (los PAHs son fotosensibles) para el estudio de PAHs. El resto del extracto en el vial de 4 ml se utilizó para el estudio de los PPCPs

Tabla 3. Masa pesada (g) por muestra.

Muestra	Especie	Masa pesada (g)
F9 (B.azul)	<i>Balaenoptera musculus</i>	0.6032
ONR-E2F1B (B.azul)	<i>Balaenoptera musculus</i>	0.201
LM1-(LMC)	<i>Otaria byronia</i>	0.6034
F1 (B.jorobada)	<i>Megaptera novaeangliae</i>	0.6032
F4 (B. fin)	<i>Balaenoptera physalus</i>	0.4538

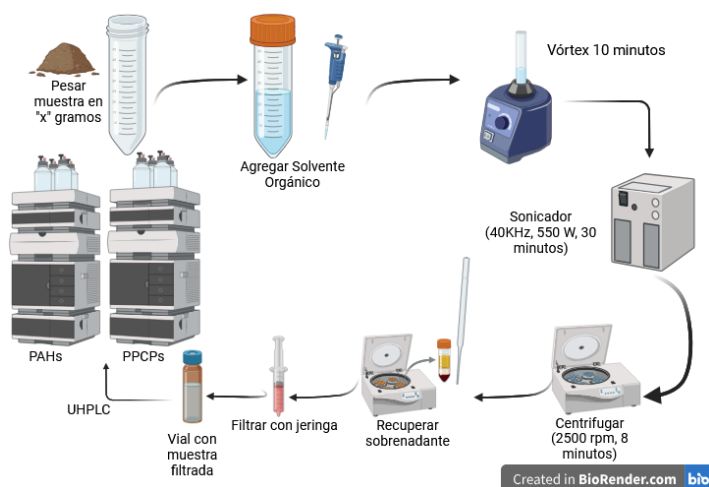


Figura 2. Metodología Extracción (Adaptada de Sarrazin *et al.* 2007)

Análisis de PPCP por Cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplado con Espectrometría de Masas en Tándem

Se identificaron los fármacos mediante un equipo de cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplado con Espectrometría de Masas en Tándem (UHPLC-MS-MS), el cual se ubica en el Laboratorio de Investigación en Fármacos y Alimentos (PUC) a cargo del profesor Mario Aranda B. en la Facultad de Farmacia de la Pontífice Universidad Católica de Chile en Santiago (Figura 4). El equipo es un UHPLC acoplado a un detector de espectrómetro de masas en tándem triple cuadropolo Xevo series con fuente Zspray™. La columna utilizada es C18 apolar (columna Kinetex 3.5 μm XB-C18 100 Å waters, con 150 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro) y el volumen de inyección fue de 10 μl . Las condiciones instrumentales optimizadas se exponen en las Tablas 4 y 5.



Figura 3. Equipo UHPLC-MS-MS utilizado para análisis de PPCP. El cromatógrafo (Waters) está acoplado a un detector de masa de triple cuadrupolo

Tabla 4. Condiciones cromatográficas UHPLC Waters

Tiempo (min)	Flujo total (mL/min)	%A	%B
0	0.3	80	20
1	0.3	80	20
3	0.3	60	40
5	0.3	30	70
6	0.3	20	80
10	0.3	20	80
13	0.3	80	20
18	0.3	80	20

Tabla 5. Condiciones cromatográficas MS-MS Waters

Parámetros	Valor
Modo de Ionización	ESI+
Capilaridad (Kv)	4.0
Cono (v)	30
Temperatura de desolvatación (°C)	450
Desolvatación del gas de origen (L/hr)	500
Cono (L/hr)	1
Energía de Colisión MS (v)	3
Energía de Ion 1	0.5
Energía de Ion 2	0.5

Se utilizó el modo SCAN para obtener los iones precursores (m/z) de los fármacos estudiados, así como el Tiempo de Retención (TR) (Anexo 5). Posterior a este proceso mediante la optimización del método SIR-DAU se buscaron los iones hijos (m/z) de cada fármaco buscando la confirmación de la presencia de estos en las muestras ambientales (Anexo 6). Se utilizó el modo MRM para la confirmación de los compuestos objetivos.

Análisis de PAH por Cromatografía líquida de alta presión con detector de fluorescencia

La determinación de PAHs se realizó mediante cromatografía líquida de alta presión con un detector de fluorescencia (UHPLC-FT) utilizando un equipo Shimadzu Nexera X2 (Figura 5). La columna utilizada corresponde a una de sílice C-18 apolar (Shim-pack XR-ODS III, 2,0 mm x 200 mm) configurada a 38°C. Se inyectaron 10 µl de cada muestra. Las fases móviles utilizadas fueron Acetonitrilo y Agua milli-Q en gradiente. Para la determinación de los PAHs se utilizaron 3 canales de detección (Tabla 6).



Figura 4. UHPLC Shimadzu Nexera X2

Tabla 6. Condiciones cromatográficas UHPLC-FT

Columna	Fases móviles	Tiempo (min)	Proporción inicial	Canales de detección
Sílice C-18 (Shim-pack XR-ODS III, 2,0 mm x 200 mm)	Acetonitrilo: Agua MilliQ	50 por muestra	60-30	Ch1 EX: 270 nm, EM: 380 nm Ch2 EX: 270 nm, EM: 390 nm Ch3 EX: 370 nm, EM: 460 nm

RESULTADOS

Identificación de PPCPs

En las figuras 5-7 se observan los cromatogramas correspondientes a los iones hijos (m/z) detectados de cada compuesto para las muestras. Los círculos negros se utilizaron para indicar y resaltar los iones encontrados del compuesto en cuestión, tanto en estándar, como en las muestras. Para facilitar la comprensión de las figuras se separaron por letras, por ejemplo, las letras “A)” señalan los cromatogramas de los iones hijos (m/z) de cada fármaco, estando el Paracetamol en la figura 5 A), Ácido Mefenámico en la figura 6 A) y Fluoxetina en a figura 7 A). El resto de las letras utilizadas para cada figura corresponden a los iones hijos encontrados en las muestras por cada compuesto. El único fármaco identificado en todas las muestras analizadas fue el Paracetamol, encontrándose además el ion hijo (m/z) 90 de este fármaco. En la Tabla 7, dónde se reportan los fármacos encontrados por muestras, se destaca la presencia de los mismos fármacos (Paracetamol, Fluoxetina) para las muestras de ballena azul, aun cuando las muestras obtenidas en distintos sectores (la muestra F9 se recolectó en chañaral de Aceituno, región de Antofagasta, mientras que la muestra ONR-E2F1B se recolectó en el Golfo de Corcovado, regiones de los Lagos-Aysén). Las muestras LM1 y F9 se diluyeron 90%, utilizando el 10% para la identificación de los compuestos.

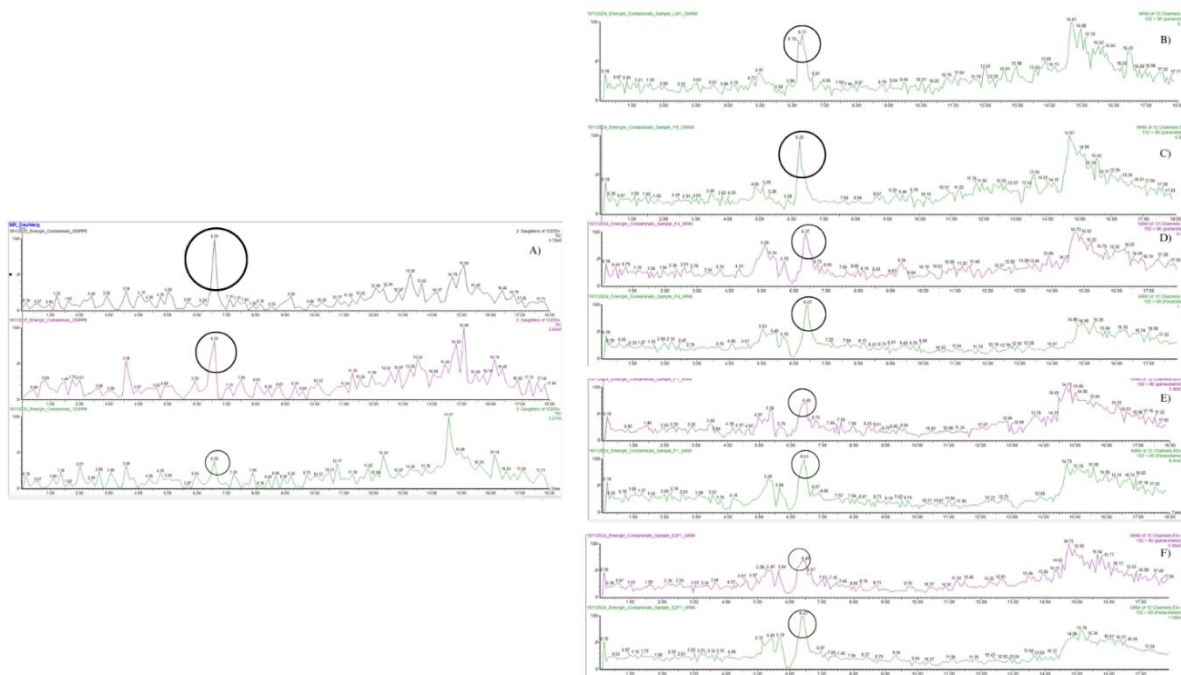


Figura 5. A) Iones hijos (m/z) identificados en estándar de Paracetamol. Iones hijos (m/z) de Paracetamol presentes en muestras B) LM1-(LMC) 10%, C) F9 (B. azul) 10%, D) F4 (B.fin), E) F1 (B.jorobada), F) ONR-E2F1B. Los círculos negros señalan los iones en cuestión para cada compuesto identificado.

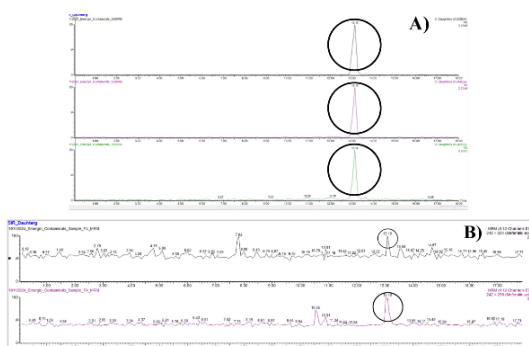


Figura 6. A) Iones hijos (m/z) identificados en estándar de Ácido Mefenámico. B) Iones hijos (m/z) en muestra F4 (B.fin). Los círculos negros señalan los iones en cuestión para cada compuesto identificado.

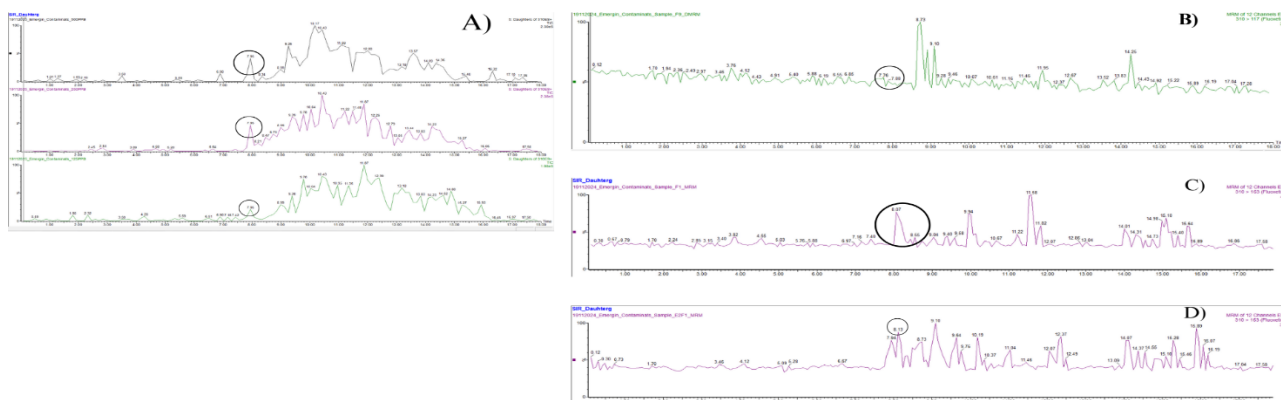


Figura 7. A) Iones hijos (m/z) identificados en estándar de Fluoxetina. Iones hijos (m/z) de Fluoxetina presentes en muestras B) F9 (B. azul) 10%, C) F1 (B.jorobada), D) ONR-E2F1B. Los círculos negros señalan los iones en cuestión para cada compuesto identificado.

Tabla 7. PPCPs encontrados por muestra junto con la especie correspondiente a cada una.

Muestras	Especie	PPCPs
LM1 (LMC)	<i>Otaria byronia</i>	Paracetamol
F1 (B.jorobada)	<i>Megaptera novaeangliae</i>	Paracetamol-Fluoxetina
F9 (B.azul) ONR-E2F1B	<i>Balaenoptera musculus</i>	Paracetamol-Fluoxetina
F4 (B.fin)	<i>Balaenoptera physalus</i>	Paracetamol-Ácido Mefenámico

Identificación y Cuantificación de PAHs

En la tabla 8 se muestran los PAHs detectados y cuantificados por muestra, en dónde se indica los PAHs encontrados por muestra, la especie que corresponde a cada muestra y el contenido total de los 6 PAHs obtenidos en ng/g peso seco para cada muestra. De los 16 PAHs de interés por su peligro según la EPA se encontraron 6. En esta tabla se aprecia la

presencia mayoritaria de compuestos de bajo peso molecular (LMW) entre los cuales se encuentran el Naftaleno junto al Acenafteno y el Fenantreno, y de los compuestos de mayor peso molecular (HMW) se encuentran el Criseno, Fluoranteno y Pireno. Se realizaron curvas de calibración para cada compuesto para corroborar la linealidad de esta y asegurar con respaldo las concentraciones (Anexos 8-13).

Es destacable la presencia del Naftaleno de bajo peso molecular y el Pireno de alto peso molecular presentes en cada una de las muestras analizadas. En cuanto a la cuantificación, se obtuvo un rango de $\sum 6$ PAHs 57.1-104.1 ng/g (Tabla 8). En todas las muestras resulta un mayor aporte de PAHs de bajo peso molecular respecto a las de alto peso molecular.

Tabla 8. PAHs identificados en muestras según especie y contenido de $\sum 6$ PAHs

Muestras	Especies	PAHs	$\sum 6$ PAHs (ng/g)
LM1 (LMC)	<i>Otaria byronia</i>	Naftaleno, Acenafteno, Pireno	72.9
F1 (B. jorobada)	<i>Megaptera novaeangliae</i>	Naftaleno, Acenafteno, Fenantreno, Pireno	82.4
F9 (B.azul) ONR-E2F1B (B.azul)	<i>Balaenoptera musculus</i>	Naftaleno, Pireno Naftaleno, Acenafteno, Fenantreno, Pireno	57.1 104.1
F4 (B.fin)	<i>Balaenoptera physalus</i>	Naftaleno, Fenantreno, Pireno, Criseno	58.8

Tabla 9. Índice LMW/HMW (ng/g) de muestras

Muestras	Índice LMW/HMW (ng/g)	Origen
LM1 (LMC)	15.95	Petrogénico
F1 (B.jorobada)	13.21	Petrogénico
F9 (B.azul)	8.21	Petrogénico
F4 (B.fin)	2.77	Petrogénico
ONR-E2F1B (B.azul)	3.18	Petrogénico

Discusión y Conclusión

En esta tesis se investigó la presencia de contaminantes y polutantes en fecas de ballenas fin (*Balaenoptera physalus*), azul (*Balaenoptera musculus*), jorobada (*Megaptera novaeangliae*) y lobo marino sudamericano (*Otaria byronia*), frente a Chañaral de Aceituno, Cobquecura y Golfo de Corcovado en donde se identificaron 3 PPCPs y 6 PAHs, cuantificando además 6 de los 16 PAHs señalados como dañinos por la EPA. Los PPCPs identificados fueron Paracetamol, Fluoxetina y Ácido Mefenámico, y para los PAHs objetivos Naftaleno, Acenafteno, Criseno, Pireno, Naftaleno y Fluoranteno.

Los contenidos obtenidos de PPCPs en los estudios de Weltring et al. 2012 y Gesquiere et al. 2014 en *Cebus capuccinus* y *Papio cynocephalus* respectivamente reportaron contenidos de 18-210.6 (ng/g peso seco) para el primero y 0.25-5 (ng/g peso seco) para el segundo. En el estudio de Andrew et al. (2023) en fecas de orca (*Orcinus orca*) reportando contenidos entre 0.06-45.2 (ng/g peso seco) para 21 PPCPs en el ambiente marino. Sobre los que ellos encontraron se encuentran algunos de los 7 que son objetivos en este estudio, comparando identificaciones se encuentra la coincidencia en la presencia del antidepresivo Fluoxetina, mientras que otro antidepresivo como Sertralina no se logró identificar en las muestras fecales analizadas en el presente trabajo.

Los PAHs encontrados en las fecas se encontraron en un rango entre $\sum 6$ PAHs 57.1-104.1 (ng/g peso seco) en el rango de lo reportado (Guangshui et al. 2021) en fecas de aves marinas donde se encontraron contenidos entre 9-340 (ng/g peso seco) en Svalbarg, Noruega. Mientras que sería inferior a los valores reportados por Nishgaki et al. 2013, dónde analizaron muestras fecales del molusco bivalvo *Mactra quadrangularis* y el poliqueto *Marphysa sanguinea* en llanuras mareales de Yoro (Chiba, Japón) y reportaron contenidos de 350 y 977 (ng/g peso seco) respectivamente. Tiene sentido que los contenidos sean mayores considerando que los dos organismos son filtradores y que las muestras recolectadas fueron tomadas cercanas a la costa. Nuestros valores están muy por debajo de los contenidos reportados recientemente por de Souza Dias da Silva et al. 2024, entre 130000-440000 (ng/g peso seco) en fecas de Tortuga marinas en la costa de Pernambuco, al norte de Brasil. Este estudio se realizó en el lugar cuando ocurrió un

derrame de petróleo, lo que significa una fuente significativa de PAHs y otros compuestos. Tanto lo mencionado para PPCPs como para PAHs se muestran más a detalle en el Anexo 3.

Dentro de los grupos estudiados, los PAHs se clasificaron en dos grupos según su peso molecular. Las características de cada uno respectivamente son que los que poseen alto peso molecular muestran baja biodegradación y persistencia en sedimentos de manera prolongada (Sheikh Fakhradini *et al.* 2019). Por el contrario, los de bajo peso molecular muestran mayor volatilidad, más solubilidad, y son más propensos a la biodegradación en el agua (Benson *et al.* 2020).

Los contaminantes encontrados podrían estar llegando a los mamíferos marinos principalmente mediante la dieta de estos, sus presas podrían estar bioacumulando estos compuestos. Teniendo en cuenta estudios en peces y krill sobre la presencia y concentración de distintos grupos de contaminantes en diferentes tejidos. Por ejemplo, se han informado contenidos entre 0.006-68.9 (ng/g peso seco) en *Euphausia superba* para pesticidas organoclorados (OCPs) (Xie *et al.* 2022), éteres de polibromodifenilos (PBDEs), dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e bifenilos policlorados (PCBs) (Galbán-Malagón *et al.* 2018), mientras que para peces se han informado contenidos entre 13-1040 (ng/g peso seco) para PPCPs (Nag *et al.* 2018), 0.004-3970 (ng/g peso seco) en *Cyprinus carpio* e *Cynoglossus bilineatus* para PAHs (Pirsaheb *et al.* 2020) y concentraciones entre 0.47-490.000 (ng/mL) para PPCPs (Nozaki *et al.* 2023) (Anexo 1) Al igual que estudios realizados en Ballenas barbadas en donde al igual que el anterior caso se reportan presencia y concentraciones de distintos grupos de contaminantes como por ejemplo éteres de polibromodifenilos (PBDEs), DDTs, HCB, bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), en muestras de tejido de grasa con contenidos entre 6.0-1093.9 ng/g peso seco para Ballena azul (*Balaenoptera musculus*) (Muñoz-Amanz *et al.* 2019; Tartu *et al.* 2020; Cheng *et al.* 2024) y 233-341 para B.fin (*Balaenoptera physalus*) (Tartu *et al.* 2020) y PFAS en barbas de Mistictetos con contenidos entre 0.02-60.5 ng/g peso seco (Savoca *et al.* 2024) (Anexo 2).

Existe la posibilidad de que las ballenas estén almacenando y adquiriendo estos contaminantes durante el proceso de alimentación en el que filtran grandes volúmenes de agua por sus barbas del orden de cientos de m³ tanto para ballena azul, como para fin.

En conjunto con lo planteado anteriormente, es importante considerar características físico-químicas de los compuestos estudiados como la vida media (tiempo que tarde en disminuir a la mitad de su concentración un compuesto). La vida media de los PPCPs encontrados poseen una vida media, cercana a 4 días (Yamamoto *et al.* 2009; Patel *et al.* 2019), en contraste con los PAHs encontrados para los cuales se han reportado vidas medias entre 31.9 (Criseno) (Zhang *et al.* 2009) hasta 3.777 (Pireno) Tansel *et al.* 2011) días. Esto se debe por la composición química de los PAHs, siendo anillos de benzeno fusionados, lo que les otorga una mayor estabilidad química (Boehm. 1964)

Otro aspecto físico químico a considerar es el coeficiente de partición octanol-agua o log Kow (indica hidrofobicidad o afinidad de una sustancia disuelta en agua hacia lípidos (grasa)). El paracetamol se encontró en todas las muestras analizadas a pesar de poseer un log Kow sumamente bajo (0.46), mientras que el Ácido Mefenámico y la Fluoxetina poseen log Kow elevados, 4.2 y 4.05 respectivamente por lo que se esperaría que su tendencia sería adherirse a partículas o acumularse en el sedimento. Al poseer los tres compuestos tiempos de vida media bajos y encontrarse en fecas esto podría sugerir que su aporte al medio es constante. A diferencia de los PAHs que poseen log Kow altos (3.30-5.73) indicando que su tendencia sería a adherirse a partículas y organismos, al igual que estar presentes en el sedimento. Cuando existen perturbaciones físicas, como tormentas marinas, olas, u otros fenómenos físicos, los sedimentos contaminados pueden volverse una fuente de contaminación al quedar sus partículas en la columna de agua (Tepe & Boyd. 2002).

Proyecciones a futuro

Lo encontrado en este estudio demuestra la necesidad de comprender los efectos y las posibles bioacumulaciones y, por ende, biomagnificación en las tramas tróficas tanto para PPCPs como para PAHs. Esta preocupación surge desde el peligro que representan. Sería

positivo integrar otras herramientas que complementen lo obtenido analizando otras muestras, en particular de las presas de estos mamíferos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Adams, E., Neves, B. B., Prola, L. D. T., de Liz, M. V., Martins, L. R. R., Ramsdorf, W. A., & de Freitas, A. M. (2021). Ecotoxicity and genotoxicity assessment of losartan after UV/H₂O₂ and UVC/photolysis treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23812–23821. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11420-9>
- Adhikari, S., Kumar, R., Driver, E. M., Perleberg, T. D., Yanez, A., Johnston, B., & Halden, R. U. (2022). Mass trends of parabens, triclocarban and triclosan in Arizona wastewater collected after the 2017 FDA ban on antimicrobials and during the COVID-19 pandemic. *Water research*, 222, 118894. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118894>
- Agunbiade, F. O., & Moodley, B. (2016). Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 36–46. <https://doi.org/10.1002/etc.3144>
- Almeda, R., Wambaugh, Z., Wang, Z., Hyatt, C., Liu, Z., & Buskey, E. J. (2013). Interactions between Zooplankton and Crude Oil: Toxic Effects and Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *PLoS ONE*, 8(6), 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0067212>
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K. S., & Subedi, B. (2017). A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 137, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>

- Benson, N. U., Fred-Ahmadu, O. H., Ekett, S. I., Basil, M. O., Adebowale, A. D., Adewale, A. G., & Ayejuyo, O. O. (2020). Occurrence, depth distribution and risk assessment of PAHs and PCBs in sediment cores of Lagos lagoon, Nigeria. *Regional Studies in Marine Science*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101335>
- Bertin, A., Inostroza, P. A., & Quiñones, R. A. (2011). Estrogen pollution in a highly productive ecosystem off central-south Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 62(7), 1530–1537. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.002>
- Boehm, P. D. (1964). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In *Environmental forensics* (pp. 313-337). Academic Press.
- Boxall, A. B., Johnson, P., Smith, E. J., Sinclair, C. J., Stutt, E., & Levy, L. S. (2006). Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(6), 2288–2297. <https://doi.org/10.1021/jf053041t>
- Boxall, A. B. A., Rudd, M. A., Brooks, B. W., Caldwell, D. J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J. P., Verslycke, T., Ankley, G. T., Beazley, K. F., Belanger, S. E., Berninger, J. P., Carriquiriborde, P., Coors, A., DeLeo, P. C., Dyer, S. D., Ericson, J. F., ... Van Der Kraak, G. (2012). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives*, 120(9), 1221–1229.
- Castillo-Ilabaca, C., Gutiérrez, M. H., Aranda, M., Henríquez-Aedo, K., Pereira, A., Salamanca, M., Galand, P. E., Jessen, G. L., & Pantoja-Gutiérrez, S. (2024). PAH contamination in coastal surface sediments and associated bacterial communities. *Scientific Reports*, 14(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-78905-2>
- Cheng, J.-O., Wang, P.-L., Chou, L.-C., Chang, C.-W., Wang, H. V., Yang, W.-C., & Ko, F.-C. (2024). Investigation of organic contaminants in the blubber of a blue whale (*Balaenoptera musculus*) first stranded on the coast of Taiwan. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(16), 23638–23646. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32647-w>
- Cortés, J. M., Larsson, E., & Jönsson, J. Å. (2013). Study of the uptake of non-steroid anti-inflammatory drugs in wheat and soybean after application of sewage sludge as a

fertilizer. *The Science of the total environment*, 449, 385–389.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.061>

-Duan, X., Shen, G., Yang, H., Tian, J., Wei, F., Gong, J., & Zhang, J. J. (2016). Dietary intake polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and associated cancer risk in a cohort of Chinese urban adults: Inter- and intra-individual variability. *Chemosphere*, 144, 2469–2475. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.019>

-de Souza Dias da Silva, M. F., Zanardi-Lamardo, E., Valcarcel Rojas, L. A., de Araújo, M. E., de Oliveira Alves, M. D., & Chimendes da Silva Neves, V. (2024). Traces of oil in sea turtle feces. *Marine Pollution Bulletin*, 200.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116088>

-EBSCO CAM Review Board. (2024). Krill oil as a dietary supplement. *Salem Press Encyclopedia of Health*.

-Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., & Lambropoulou, D. A. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, 505, 905–926.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>

-Fontes, M. K., Gusso-Choueri, P. K., Maranhão, L. A., Abessa, D. M. de S., Mazur, W. A., de Campos, B. G., Guimarães, L. L., de Toledo, M. S., Lebre, D., Marques, J. R., Felício, A. A., Cesar, A., Almeida, E. A., & Pereira, C. D. S. (2018). A tiered approach to assess effects of diclofenac on the brown mussel *Perna*: A contribution to characterize the hazard. *Water Research*, 132, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.077>

-Galbán-Malagón, C. J., Hernán, G., Abad, E., & Dachs, J. (2018). Persistent organic pollutants in krill from the Bellingshausen, South Scotia, and Weddell Seas. *Science of the Total Environment*, 610–611, 1487–1495.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.108>

-Gesquiere, L. R., Ziegler, T. E., Chen, P. A., Epstein, K. A., Alberts, S. C., & Altmann, J. (2014). Measuring fecal testosterone in females and fecal estrogens in males: Comparison of RIA and LC/MS/MS methods for wild baboons (*Papio cynocephalus*). *General & Comparative Endocrinology*, 204, 141–149.
<https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2014.04.021>

- Habibullah-Al-Mamun, M., Ahmed, M. K., Islam, M. S., Tokumura, M., & Masunaga, S. (2019). Seasonal-spatial distributions, congener profile, and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBS) in the surficial sediments from the coastal area of Bangladesh. *Soil & Sediment Contamination*, 28(1), 28–50. <https://doi.org/10.1080/15320383.2018.1528575>
- Hamid, N., Junaid, M., Wang, Y., Pu, S.-Y., Jia, P.-P., & Pei, D.-S. (2021). Chronic exposure to PPCPs mixture at environmentally relevant concentrations (ERCs) altered carbohydrate and lipid metabolism through gut and liver toxicity in zebrafish. *Environmental Pollution*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116494>
- Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
- Hong, W.-J., Jia, H., Li, Y.-F., Li, W.-L., Sverko, E., Minh, N. H., Sinha, R. K., Moon, H.-B., Nakata, H., Chi, K. H., & Kannan, K. (2020). Soil concentrations and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in five Asian countries. *Science of the Total Environment*, 711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135223>
- Inigo Everson. (2000). *Krill: Biology, Ecology and Fisheries* (Vol. 00006). Wiley-Blackwell.
- Inostroza, P. A., Elgueta, S., Krauss, M., Brack, W., & Backhaus, T. (2024). A multi-scenario risk assessment strategy applied to mixtures of chemicals of emerging concern in the River Aconcagua basin in Central Chile. *Science of the Total Environment*, 921. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171054>
- Jennifer E. Balmer, Hayley Hung, Yong Yu, Robert J. Letcher, & Derek C.G. Muir. (2019). Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerging Contaminants*, 5(128–142), 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.04.002>
- Joon-Woo Kim, Ishibashi, H., Yamauchi, R., Ichikawa, N., Takao, Y., Hirano, M., Koga, M., & Arizono, K. (2009). Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*). *Journal of Toxicological Sciences*, 34(2), 227–232. <https://doi.org/10.2131/jts.34.227>

- Keerthanan, S., Vithanage, M., Jayasinghe, C., & Biswas, J. K. (2021). Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment: Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(12), 1221–1258. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753634>
- Keyte, I. J., Harrison, R. M., & Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons--a review. *Chemical Society reviews*, 42(24), 9333–9391. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Khanverdilu, S., Talebi-Ghane, E., Heshmati, A., & Mehri, F. (2021). The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mother milk: A global systematic review, meta-analysis and health risk assessment of infants. *Saudi journal of biological sciences*, 28(12), 6869–6875. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.07.066>
- Madikizela, L. M., Ncube, S., & Chimuka, L. (2018). Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: A review. *The Science of the total environment*, 636, 477–486. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.297>
- Masri, S., Li, L., Dang, A., Chung, J. H., Chen, J.-C., Fan, Z.-H. (Tina), & Wu, J. (2018). Source characterization and exposure modeling of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in Southern California. *Atmospheric Environment*, 177, 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.014>
- Mastandrea, C., & e-libro, C. (2005). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos: riesgos para la salud y marcadores biológicos*.
- Mackay, D., & Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution*, 110(3), 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00162-7)
- Mezzelani, M., Gorbi, S., Da Ros, Z., Fattorini, D., d’Errico, G., Milan, M., Bargelloni, L., & Regoli, F. (2016). Ecotoxicological potential of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in marine organisms: Bioavailability, biomarkers and natural occurrence in *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Environmental Research*, 121, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.03.005>
- Motawi, T. K., Ahmed, S. A., El-Boghdady, N. A., Metwally, N. S., & Nasr, N. N. (2019). Protective effects of betanin against paracetamol and diclofenac induced

neurotoxicity and endocrine disruption in rats. *Biomarkers*, 24(7), 645–651.
<https://doi.org/10.1080/1354750X.2019.1642958>

-Muñoz, Lily, Pavez, Guido, Quiñones, Renato A, Oliva, Doris, Santos, Macarena, & Sepúlveda, Maritza. (2013). Diet plasticity of the South American sea lion in Chile: stable isotope evidence. *Revista de biología marina y oceanografía*, 48(3), 613-622.
<https://dx.doi.org/10.4067/S0718-19572013000300017>

-Muñoz-Arnanz, J., Chirife, A. D., Galletti Vernazzani, B., Cabrera, E., Sironi, M., Millán, J., Attard, C. R. M., & Jiménez, B. (2019). First assessment of persistent organic pollutant contamination in blubber of Chilean blue whales from Isla de Chiloé, southern Chile. *The Science of the total environment*, 650(Pt 1), 1521–1528.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.070>

-Na, G., Liang, Y., Li, R., Gao, H., & Jin, S. (2021). Flux of Polynuclear Aromatic Compounds (PAHs) from the Atmosphere and from Reindeer/Bird Feces to Arctic Soils in Ny-Ålesund (Svalbard). *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 81(1), 166–181. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00851-1>

-Nag, S. K., Das Sarkar, S., & Manna, S. K. (2018). Triclosan - an antibacterial compound in water, sediment and fish of River Gomti, India. *International Journal of Environmental Health Research*, 28(5), 461–470. <https://doi.org/10.1080/09603123.2018.1487044>

-Ncube, S., Madikizela, L., Cukrowska, E., & Chimuka, L. (2018). Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. *Trends in Analytical Chemistry*, 99, 101–116.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.007>

-Nishigaki, A., Muramatsu, A., Onozato, M., & Ohshima, S. (2013). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the fecal Materials of *Macraa veneriformis* and Excrement of *Marphysa sanguinea*. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(2), 151–160.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2012.762797>

-Nozaki, K., Tanoue, R., Kunisue, T., Tue, N. M., Fujii, S., Sudo, N., Nakayama, K., Tanabe, S., Nomiyama, K., Tuyen, L. H., Viet, P. H., Isobe, T., Sudaryanto, A.,

- Subramanian, A., Bulbule, K. A., Parthasarathy, P., & Kondo, M. (2023). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface water and fish from three Asian countries: Species-specific bioaccumulation and potential ecological risks. *Science of the Total Environment*, 866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161258>
- Odendaal, C., Seaman, M. T., Kemp, G., Patterton, H. E., & Patterton, H.-G. (2015). An LC-MS/MS based survey of contaminants of emerging concern in drinking water in South Africa. *South African Journal of Science*, 160. <https://doi.org/10.17159/sajs.2015/20140401>
- Ohoru, C. R., Adeniji, A. O., Okoh, A. I., & Okoh, O. O. (2019). Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(17). <https://doi.org/10.3390/ijerph16173026>
- Pirsaheb, M., Irandost, M., Asadi, F., Fakhri, Y., & Asadi, A. (2020). Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish: a review and meta-analysis. *Toxin Reviews*, 39(3), 205–213. <https://doi.org/10.1080/15569543.2018.1522643>
- Phonsiri, V., Choi, S., Nguyen, C. *et al.* Monitoring occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. *SN Appl. Sci.* 1, 798 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0774-z>
- Pozo, K., Perra, G., Menchi, V., Urrutia, R., Parra, O., Rudolph, A., & Focardi, S. (2011). Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 62(7), 1572–1576. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.037>
- Reque, R., Carneiro, R. D., Ramsdorf, W. A., Martins, L. R., de Freitas, A. M., Yamamoto, F. Y., & Guiloski, I. C. (2021). Ecotoxicity of losartan potassium in aquatic organisms of different trophic levels. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 87. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2021.103727>
- Richardson, K., Steffen, W., Lucht, W., Bendtsen, J., Cornell, S. E., Donges, J. F., Drüke, M., Fetzer, I., Bala, G., Bloh, W. von, Feulner, G., Fiedler, S., Gerten, D., Gleeson, T.,

Hofmann, M., Huiskamp, W., Kummu, M., Mohan, C., Nogués-Bravo, D., & Petri, S. (2023). Earth beyond six of nine planetary boundaries. *Science Advances*, 9(37), 1–16. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adh2458>

-Ross, A. R. S., Liao, X., & Brown, T. M. (2023). Simultaneous determination of steroid hormones and pharmaceuticals in killer whale (*Orcinus orca*) faecal samples by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Conservation Physiology*, 11(1), 1–14. <https://doi.org/10.1093/conphys/coad081>

-Roveri, V., Guimarães, L. L., Toma, W., & Correia, A. T. (2022). Occurrence, ecological risk assessment and prioritization of pharmaceuticals and abuse drugs in estuarine waters along the São Paulo coast, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(59), 89712–89726. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21945-w>

-Sarrazin, L., Diana, C., Wafo, E., Pichard, L. V., Schembri, T., & Monod, J. (2006). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 29(1), 69–85. <https://doi.org/10.1080/10826070500362987>

-Savoca, M. S., Goldbogen, J. A., Robuck, A. R., Cashman, M. A., Cantwell, M. G., Agvent, L. C., Lohmann, R., Wiley, D. N., Rice, R., Todd, S., Hunter, N. E., & Robbins, J. (2024). Whale Baleen To Monitor Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Marine Environments. *Environmental Science and Technology Letters*, 11(8), 862–870. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.4c00409>

-Sewor, C., Eliason, S., Jaakkola, J. J. K., & Amegah, A. K. (2024). Dietary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Consumption and Risk of Adverse Birth Outcomes: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 132(1), 016002-1-016002-13. <https://doi.org/10.1289/EHP12922>

-Sheikh Fakhradini, S., Moore, F., Keshavarzi, B., & Lahijanzadeh, A. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment of Hoor Al-Azim wetland, Iran: a focus on source apportionment, environmental risk assessment, and sediment-water

partitioning. *Environmental Monitoring and Assessment: An International Journal Devoted to Progress in the Use of Monitoring Data in Assessing Environmental Risks to Man and the Environment*, 191(4). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7360-0>

-Shimada, K., Nohchi, M., Yang, X., Chen, X., Meng, F., Sugiyama, T., Miura, K., Hatakeyama, S., Takami, A., Sato, K., Kato, S., & Kajii, Y. (2020). Degradation of PAHs during long-range transport based on simultaneous measurements at Tuoji Island, China, and at Fukue Island and Cape Hedo, Japan. *Environmental Pollution*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113906>

-Tartu, S., Fisk, A. T., Götsch, A., Kovacs, K. M., Lydersen, C., & Routti, H. (2020). First assessment of pollutant exposure in two balaenopterid whale populations sampled in the Svalbard Archipelago, Norway. *Science of the Total Environment*, 718. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137327>

-Tasho, R. P., & Cho, J. Y. (2016). Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review. *Science of the Total Environment*, 563, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.140>

-Thomaidis, N. S., Asimakopoulos, A. G., & Bletsou, A. A. (2012). Emerging contaminants: A tutorial mini-review. *Global Nest Journal*, 14(1), 72–79. <https://doi.org/10.30955/gnj.000823>

-Tepe, Y. and Boyd, C.E. (2002), Sediment Quality in Arkansas Bait Minnow Ponds. *Journal of the World Aquaculture Society*, 33: 221-232. <https://doi.org/10.1111/j.1749-7345.2002.tb00499.x>

-Weltring, A., Schaebs, F. S., Perry, S. E., & Deschner, T. (2012). Simultaneous measurement of endogenous steroid hormones and their metabolites with LC–MS/MS in faeces of a New World primate species, *Cebus capucinus*. *Physiology & Behavior*, 105(2), 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2011.09.004>

-WHO (World Health Organization). 2003. Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Geneva, Switzerland. <https://www.who.int/docs/default-source/wash->

documents/wash-chemicals/polynuclear-aromatic-hydrocarbons-background-document.pdf.

-Wydro, U., Wołejko, E., Luarasi, L., Puto, K., Tarasevičienė, Ž., & Jabłońska-Trypuć, A. (2024). A Review on Pharmaceuticals and Personal Care Products Residues in the Aquatic Environment and Possibilities for Their Remediation. *Sustainability* (2071-1050), 16(1), 169. <https://doi.org/10.3390/su16010169>

-Xie, J., Tao, L., Wu, Q., Bian, Z., Wang, M., Li, Y., Zhu, G., & Lin, T. (2022). Bioaccumulation of organochlorine pesticides in Antarctic krill (*Euphausia superba*): Profile, influencing factors, and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128115>

-Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *The Science of the total environment*, 596-597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

-Zhang, Y., Yuan, L., He, S., Tao, H., Xie, W., Zhang, X., Ren, X., Jiang, T., Li, L., & Zhu, Z. (2022). Contemporary Research Progress on the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 19(5), 2790. <https://doi.org/10.3390/ijerph19052790>

-Ziylan, Y. A., Santos, D., Flores, E. M. M., & Ince, N. H. (2022). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): Environmental and public health risks. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 41(4), 1–26. <https://doi.org/10.1002/ep.13821>

-Zoveidadianpour, Z., Doustshenas, B., Savari, A., Alava, J. J., & Karimi Organi, F. (2023). Environmental and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Musa estuary (northwest of Persian Gulf), Iran. *Journal of Sea Research*, 191. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2023.102335>

Anexos

Organismos objetivos	Contaminantes objetivos	Muestras analizadas	Concentración (ng/g, lw), (ng/mL)	Referencias
Krill (<i>Euphausia superba</i>)	PBDEs, PCDDs/Fs, PCBs	Contenido lipídico	0.00618-95.2 (ng/g)	Galbán-Malagón <i>et al.</i> (2018)
Peces	PPCPs	Tejidos	13–1040 ng/g	Nag <i>et al.</i> 2018
<i>Cyprinus Carpio</i> y <i>Cynoglossus Bilineatus</i> (Peces)	PAHs	No especifica	0.004-3970 (ng/g)	Pirsaheb <i>et al.</i> 2020
Krill (<i>Euphausia superba</i>)	OCPs	Tejidos musculares y de caparazón	13.0-42.4 en musculo y 3.8-68.9 en caparazón (ng/g)	Xie <i>et al.</i> (2022)
Peces	PPCPs	Plasma	0.47-490.000 (ng/mL)	Nozaki <i>et al.</i> 2023

Anexo 1 Estudios de Contaminantes Emergentes y Polutantes en Krill y peces.

Krill principal componente de la dieta de las ballenas estudiadas

Contaminantes objetivos	Organismo objetivo	Muestras analizadas	Concentración (ng/g, lw)	Referencia
PBDEs, DDTs, HCB, PCBs	Ballena azul (<i>Balaenoptera musculus</i>)	Muestra de tejido de grasa	17.4-149	Muñoz-Arnanz <i>et al.</i> (2019)
PBDEs, PAHs, DDTs, HCB, PCBs	Ballena azul (<i>Balaenoptera musculus</i>) y Ballena fin (<i>Balaenoptera physalus</i>)	Muestra de tejido de grasa	127-208 233-341	Tartu <i>et al.</i> (2020)
PBDEs, PAHs, DDT, HCB, PCBs	Ballena azul (<i>Balaenoptera musculus</i>)	Muestra de tejido de grasa	6.0-1093.9	Cheng <i>et al.</i> (2024)
PFAS	Misticetos	Barbas de ballenas	0.02-60.5	Savoca <i>et al.</i> (2024)

Anexo 2 Estudios de Contaminantes Emergentes y Polutantes en muestras de

Ballenas barbadas

Organismo estudiado (Fecas)	ΣPAHs (ng/g peso seco)	PPCPs (ng/g peso seco)	Referencia
<i>Cebus capucinus</i>	No aplica	18-210.6	Weltring <i>et al.</i> 2012
<i>Papio cynocephalus</i>	No aplica	0.25-5	(Gesquiere <i>et al.</i> 2014)
<i>Orcinus orca</i>	No aplica	0,06 y 45,2	(Andrew <i>et al.</i> 2023)
<i>Mactra quadrangularis</i>	350	No aplica	(Nishigaki <i>et al.</i> 2013)

<i>Marphysa sanguinea</i>	977	No aplica	(Nishigaki <i>et al.</i> 2013)
Aves marinas	9-340	No aplica	(Guangshui <i>et al.</i> 2021)
Tortugas marinas	130000-440000	No aplica	(de Souza Dias da Silva <i>et al.</i> 2024)

Anexo 3 Estudios de PPCPs y PAHs en fecas de Organismos. “no aplica” se refiere a que no se estudió ese grupo.

Especie	Presas principales	Referencia
Ballena fin (<i>B.physalus</i>)	Pequeños peces, calamares, crustáceos (Krill, copépodos)	ChileASP (2019) Ballena fin
Ballena azul (<i>B.musculus</i>)	Krill (<i>Euphausia superba</i>)	Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura (SERNAPESCA)
Ballena jorobada (<i>M.novaeangliae</i>)	En hemisferio norte, Capelán (<i>Mallotus villosus</i>), Anchoveta (<i>Engraulis mordax</i>), Bacalao (<i>Gadus morhua</i>). En hemisferio sur: Krill (<i>Euphausia superba</i>)	Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura (SERNAPESCA)
Lobo marino común (<i>O. byronia</i>)	<i>Strangomera Bentincki</i> y <i>Thyrsites atun</i>	Muñoz <i>et al.</i> 2013

Anexo 4 Dietas de especies estudiadas junto con sus referencias

Mix Fármacos 75-875 ppb (ng/mL)			
Fármacos	Ion precursor (m/z)	Iones Productos (m/z)	Tiempo Retención (min)
Paracetamol	152	69/93/110	6.59
Enalapril	377	130/160/234	7.6
Fluoxetina	310	117/163	7.95
Sertralina	307	129/158/160	7.92
Losartán Potásico	423	180/192/206/207	9.42
Ácido Mefenámico	242	180/209/224	13.15

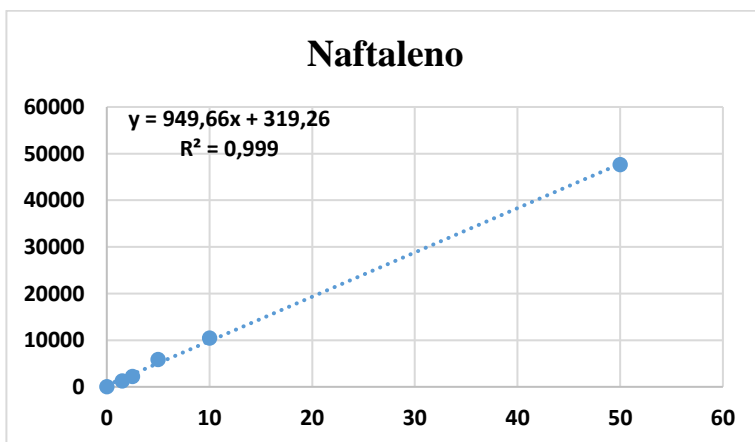
Anexo 5 Identificación Fármacos modo SCAN

Fármaco	Iones (m/z)
Paracetamol	69-90
Ácido Mefenámico	209-224
Fluoxetina	117-163

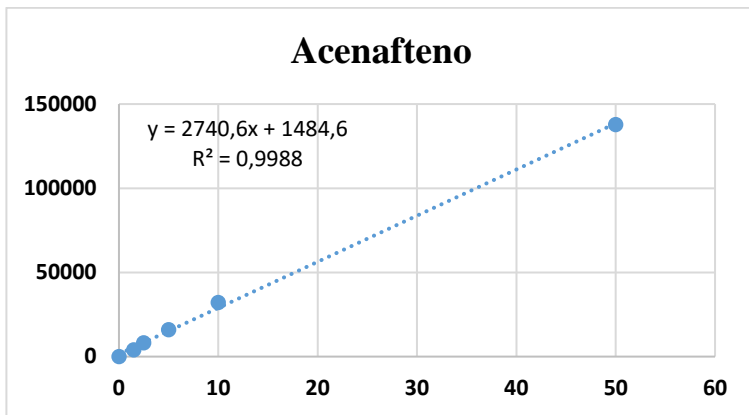
Anexo 6 Identificación iones hijos Fármacos modo SIR-DAU

Mix PAHs 1.5 ppb (ng/mL)			
PAHs	Tiempo Retención (min)	Área	Canal de Fluorescencia
Naftaleno	10.656	1246	1
Acenafteno	14.770	3972	1
Fenantreno	15.736	20904	1
Fluoranteno	19.108	5240	3
Pireno	20.518	129478	1
Criseno	24.573	120719	1

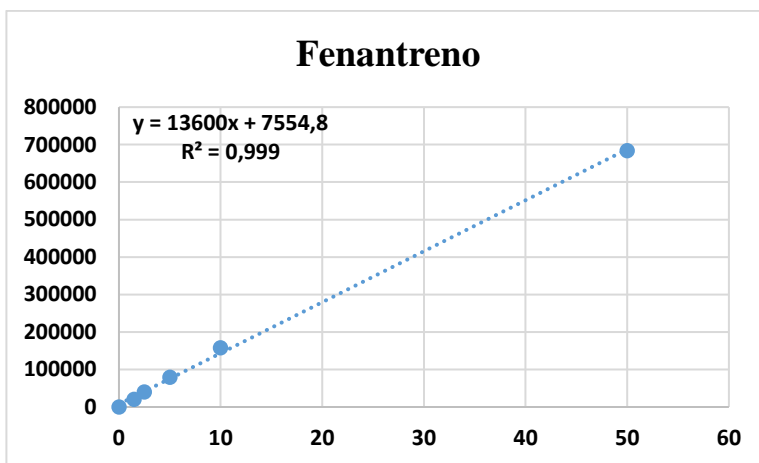
Anexo 7 Identificación PAHs estándar MIX 1.5 ppb.



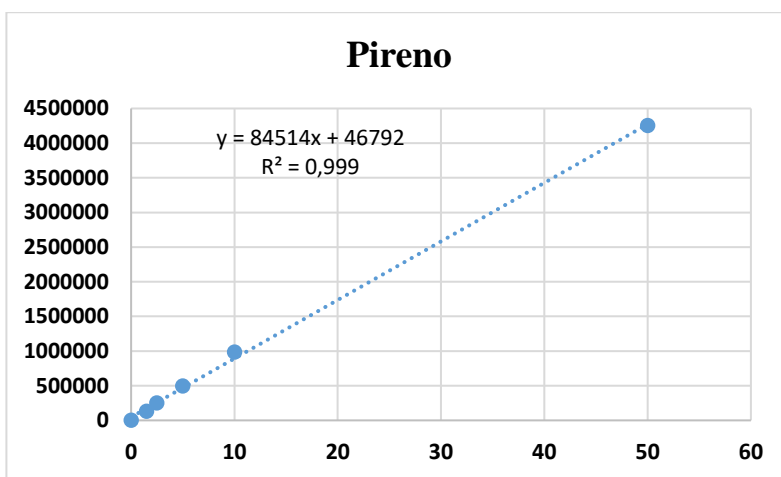
Anexo 8 Curva de Calibración de PAH Naftaleno



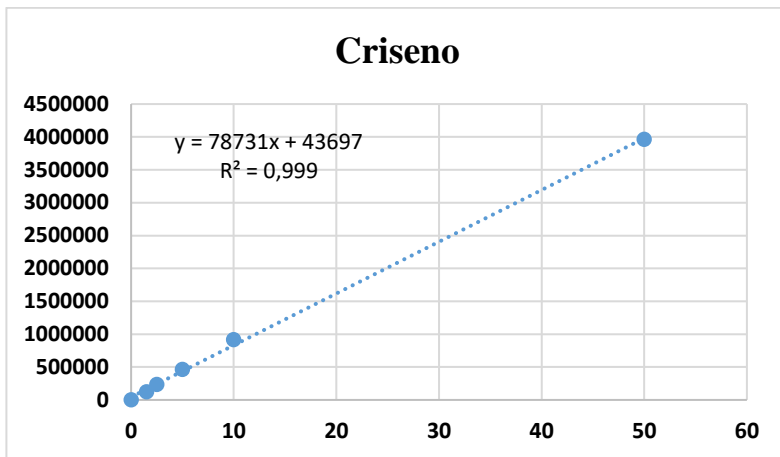
Anexo 9 Curva de Calibración PAH Acenafteno



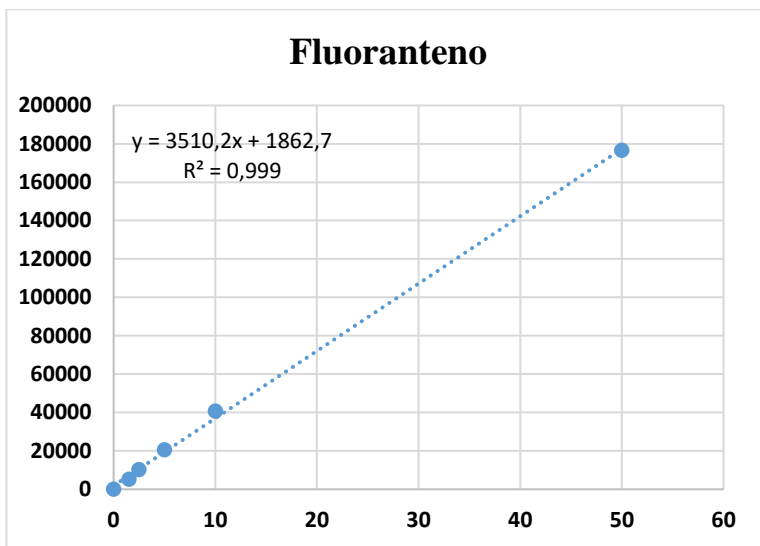
Anexo 10 Curva de Calibración PAH Fenantreno



Anexo 11 Curva de Calibración PAH Pireno



Anexo 12 Curva de Calibración PAH Criseno



Anexo 13 Curva de Calibración PAH Fluoranteno

Especie	Volumen Agua filtrada (m3 y litros)	Referencias
<i>Balaenoptera physalus</i>	71 m3 o 71.000 litros	Goldbogen <i>et al.</i> 2007
<i>Balaenoptera musculus</i>	291,3 m3 o 291.700 litros	Goldbogen <i>et al.</i> 2011

Anexo 14 Volumen de Agua filtrada por Especie de Ballena junto con su referencia.

PPCP/PAH	Vida media (días)	Log Kow	Matriz	Referencia
----------	-------------------	---------	--------	------------

Ac. Mefenámico (PPCP)	3.6	4.2	Sedimento marino	3) Yamamoto <i>et al</i> (2009)
Fluoxetina (PPCP)	2.5	4.05	Agua y sedimento de río	5) Patel <i>et al</i> (2019)
Paracetamol (PPCP)	1.9	0.46	Sedimento marino	3) Yamamoto <i>et al</i> (2009)
Acenafteno (PAH)	38,5	3.92	Sedimento marino	2) Zhang <i>et al</i> (2000)
Criseno (PAH)	31,9	5.73	Sedimento marino	2) Zhang <i>et al</i> (2000)
Fluoranteno (PAH)	5.4/157	5.16	Agua de mar/Sedimento marino	4) Tansel <i>et al</i> (2011)
Naftaleno (PAH)	760	3.30	Suelo	1) Wild <i>et al</i> (1991)
Fenantreno (PAH)	2080	4.46	Suelo	1) Wild <i>et al</i> (1991)
Pireno (PAH)	106.8/ 3777	4.88	Agua de mar/ Sedimento marino	4) Tansel <i>et al</i> (2011)

Anexo 15 Vida media y Log Kow de PPCPs y PAHs analizados. Números indican las citas. Estas se encuentran al final de anexos con los números correspondientes

Referencias Anexo 4

-ChileASP (2019) Ballena fin. En: Áreas Silvestres Protegidas de Chile. <http://www.chileasp.cl> (último acceso 24-09-24). Fuente: <https://chileasp.cl/images/pdfs/BALLENA%20FIN.pdf>

-Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura (SERNAPESCA). Revisado el 24-09-24. Link: https://www.sernapesca.cl/files/importacion/rescateyconservacion/fichasespecies_conservacion/grandes_cetaceos/ballena_azul.pdf

-Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura. SERNAPESCA. Revisado el 24-09-24. Link: https://www.sernapesca.cl/files/importacion/rescateyconservacion/fichasespecies_conservacion/grandes_cetaceos/ballena_jorobada.pdf

-Muñoz, Lily, Pavez, Guido, Quiñones, Renato A, Oliva, Doris, Santos, Macarena, & Sepúlveda, Maritza. (2013). Diet plasticity of the South American sea lion in Chile: stable

isotope evidence. *Revista de biología marina y oceanografía*, 48(3), 613-622.
<https://dx.doi.org/10.4067/S0718-19572013000300017>

Referencias Anexo 14

-Goldbogen, J. A., Calambokidis, J., Schorr, G., Oleson, E., Potvin, J., Pyenson, N. D., & Shadwick, R. E. (2011). Mechanics, hydrodynamics and energetics of blue whale lunge feeding: Efficiency dependence on krill density. *Journal of Experimental Biology*, 214(1), 131–146. <https://doi.org/10.1242/jeb.048157>

-Goldbogen, J. A., Pyenson, N. D., & Shadwick, R. E. (2007). Big gulps require high drag for fin whale lunge feeding. *Marine Ecology Progress Series*, 349, 289–301.

Referencias Anexo 15

Vida media

- 1) Wild, S.R., Berrow, M.L., Jones, K.C. (1991). The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended agricultural soils. *Environ. Pollut.* 72(2), 141–157
- 2) Zhang, Y., Hong, H.-S., Wu, R. S. S., Poon, K.-F., & Lam, M. H. W. (2000). Field study on desorption rates of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated marine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(10), 2431–2435. <https://doi.org/10.1002/etc.5620191006>
- 3) Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., & Sekizawa, J. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research*, 43(2), 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>
- 4) Tansel, B., Fuentes, C., Sanchez, M., Predoi, K., & Acevedo, M. (2011). Persistence profile of polyaromatic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: Effect of water temperature and sediment–water partitioning characteristics. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2659–2665. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.026>

- 5) Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., Jr., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>

Log Kow

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 931, Naphthalene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Naphthalene>

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 995, Phenanthrene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenanthrene>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 3386, Fluoxetine. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluoxetine>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 4044, Mefenamic Acid. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mefenamic-Acid>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 6734, Acenaphthene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acenaphthene>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 9154, Fluoranthene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluoranthene>

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 9171, Chrysene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chrysene>.

-National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 31423, Pyrene. Retrieved December 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyrene>.

Figura 4 extraída de: <https://www.cromtek.cl/producto/cromatografo-liquido-de-ultra-alto-desempeno-shimadzu-nexera-x2/> derechos de imagen perteneciente a © **Cromtek**