

Toma de muestras y análisis químico de Sustancias Prioritarias en el Estuario del Guadiana y zona costera adyacente (Proyecto DIMEAGUA).

J. Díez¹, J. Ruiz¹, J. Camino¹, C. Izquierdo², L. Archilla¹, F.Sempere²

1. *Certio medio ambiente, S.L. Dpto. de Calidad Ambiental. Calle Baza, Parcela 6-i, Albolote. Granada. España.*
2. *Dirección General de Prevención y Calidad Ambiental. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Avda. Manuel Siurot, 50. 41071. Sevilla. España.*

1. INTRODUCCIÓN

La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, que establece el marco comunitario de actuación en política de aguas, establece en sus artículos 4 y 16 la obligación de aplicar medidas orientadas a la reducción progresiva de vertidos, emisiones y pérdidas de sustancias prioritarias; e interrumpir o suprimir gradualmente las mismas en sustancias prioritarias peligrosas. Como desarrollo del mencionado artículo 16, se publica la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas, con el fin de establecer las NCA para las sustancias prioritarias y otras, que a su vez, se complementó posteriormente con la Directiva 2009/90/CE de la Comisión, de 31 de julio de 2009, por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas. Todo este marco normativo, se incorpora a la legislación nacional española mediante la publicación del Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

Dentro de este ámbito, se iniciaron por parte de la empresa Certio medio ambiente, S.L. los trabajos de toma de muestras de agua y sedimento, y la determinación del contenido de los diversos contaminantes en masas de aguas de transición y costeras del estuario del Guadiana; con el objetivo de establecer las condiciones de referencia y evaluación de dichas masas, así como la posible correlación entre los resultados de aguas y sedimentos, y tener la posibilidad hacer uso de los sedimentos como marcadores de la calidad de las masas de agua para determinadas sustancias prioritarias, según establece el artículo 7 del Real Decreto 60/2011, de 21 de enero.

Los principales objetivos de los trabajos realizados, han sido la determinación del estado químico (sustancias prioritarias) de aguas en el Estuario del Guadiana y zona costera adyacente, así como tratar de establecer valores de referencia en sedimentos.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Descripción de los trabajos de muestreo

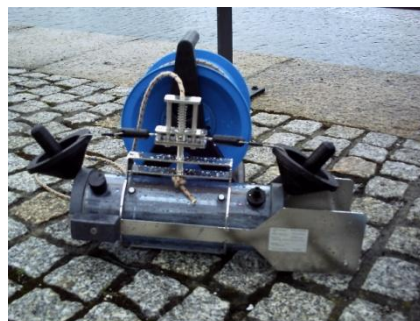
Los trabajos de campo fueron desarrollados entre Septiembre de 2010 y Junio de 2011, mediante la toma de muestras en 16 estaciones repartidas en las 6 masas de agua definidas en el estuario del río Guadiana y su zona costera.

En aguas de transición (12 estaciones de muestreo), se tomaron 6 muestras en marea creciente y 6 en vaciante, mientras que los 4 puntos situados en aguas costeras se muestrearon de modo independiente al estado de las mareas, así como los sedimentos. El número de campañas de muestreo en aguas fue 12 y en sedimentos 3.

Tanto para la ejecución de los muestreos, como para el proceso de analítica, se aplicaron procedimientos e instrucciones internos de Certio medio ambiente, S.L.

Muestreo de aguas

En cada uno de los puntos de muestreo se tomaron 3 alícuotas en función del parámetro a analizar, material del recipiente y conservante (ver tabla 1), utilizando para ello un botella muestreadora tipo Van Dorn. La toma de muestras fue simple, procurando recogerla a 0,5 m de profundidad en el centro del cauce.

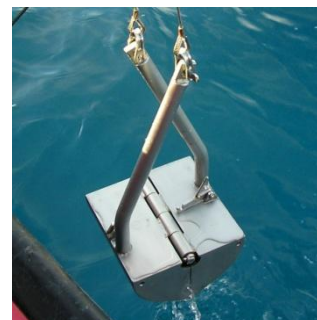


Las muestras recogidas fueron introducidas en neveras de refrigeración para proceder a su transporte a laboratorio, controlando la temperatura interna y condiciones de transporte y almacenamiento para asegurar su adecuada conservación hasta su análisis.

Muestreo de sedimentos

El método empleado para su recogida fue el uso de la draga muestreadora de fondo según Van Veen.

Se tomaron dos alícuotas diferentes, con el fin de separar los sedimentos destinados al análisis de compuestos volátiles y el resto de parámetros. Estas últimas, fueron tamizadas en Laboratorio para la obtención de la fracción inferior a 630 μm .



Posteriormente, ante la necesidad de realizar los mismos análisis sobre la fracción $<63\mu\text{m}$, se llevó a cabo una campaña adicional, donde se pudo obtener cantidad suficiente de dicha fracción para realizar la analítica de determinadas sustancias en base a los resultados obtenidos en campañas anteriores. La fracción $<63\mu\text{m}$ no pudo obtenerse en las masas de agua costeras debido a su gruesa granulometría.

2.2. Metodología analítica

La totalidad de las sustancias requeridas fueron analizadas mediante procedimientos internos validados de análisis del Laboratorio de ensayos Certio medio ambiente, S.L., acreditado por ENAC conforme a la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

2.3. Medios Materiales empleados

Equipos de toma de muestras	Equipos de Laboratorio
<ul style="list-style-type: none"> - Embarcación a motor - GPS de posicionamiento - Refrigeradores portátiles - Conservantes - Envases de vidrio topacio y polietileno - Botella hidrográfica (tipo Van Dorn) - Sonda de conductividad / temperatura - Termómetros de máx - mín - Muestreador de fondo según Van Veen (Draga) 	<p>Material para ensayo de compuestos orgánicos semivolátiles</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromatógrafo de gases Agilent 7890. - Espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Agilent 7000B. - Agitador multiposicional OVAN - Sistema Gerstel TDU CIS 4 con tomamuestras autom MPS 2. <p>Material para ensayo de compuestos orgánicos volátiles</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromatógrafo de gases Thermo Trace GC Ultra. - Espectrómetro masas de simple cuadrupolo Thermo DSQ-II - Automuestreador para volatiles Tekmar Solatek72 - Concentrador de purga y trampa Tekmar Stratum <p>Material para ensayo de compuestos orgánicos no volátiles</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromatógrafo de líquidos Perkin Elmer serie 200, compuesto de: Dos bombas binarias, autosampler, desgasificador, termostizador de columnas y mixer on-line. - Espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Applied Biosystem API 2000. - Interfase electro-spray (ESI) Applied Biosystem TurboIonSpray. - Rotavapor BUCHI, modelo R-124. - Material para ensayo de Metales - Digestor de microondas CEM MARS 5 - ICP MS Agilent 7700 cx

3. RESULTADOS

Se muestran a continuación los resultados obtenidos por matrices:

3.1. Aguas Costeras

En masas de agua costeras (400016 “Pluma del Guadiana”, 400017 “Isla Cristina”) no se han superado las NCA en ninguno de los puntos, aunque sí han sido detectadas las siguientes sustancias:

Parámetro	Masa de agua	Pluma del Guadiana	Isla Cristina
Hexaclorociclohexano (suma de isómeros)		✓	--
Suma Benzo (g,h,i)perileno+Indeno (1,2,3-cd)pireno		✓	--
Cadmio disuelto		✓	✓
Plomo disuelto		✓	--
Níquel disuelto		✓	--

Parámetro \ Masa de agua	Pluma del Guadiana	Isla Cristina
<i>Tributilestaño</i>	--	✓

Tabla 1. Sustancias detectadas en masas de agua costeras

3.2. Aguas de Transición

Se muestran en la siguiente tabla las sustancias detectadas por masa de aguas de transición (400021 “Puerto de la Laja”, 400020 “Sanlúcar de Guadiana”, 400019 “Marismas de Isla Cristina”, 400018 “Desembocadura del Guadiana”):

Parámetro \ Masa de agua	Puerto de la Laja	Sanlúcar de Guadiana	Desembocadura del Guadiana	Marismas de Isla Cristina
<i>Alacloro</i>	✓	✓	--	--
<i>Cadmio disuelto</i>	--	--	✓	✓
<i>Clorpirifos</i>	--	--	--	✓
<i>Dieldrín</i>	✓	✓	✓	✓
<i>Diurón</i>	✓	✓	--	✓
<i>Endosulfan alfa + Endosulfan beta</i>	✓	✓	--	✓
<i>Hexaclorociclohexano (suma de isómeros)</i>	✓	✓	--	--
<i>Níquel disuelto</i>	✓	--	✓	✓
<i>Plomo disuelto</i>	✓	✓	✓	✓
<i>Suma Benzo (g,h,i)perileno+ Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>	--	✓	✓	✓
<i>Tributilestaño</i>	--	✓	✓	✓

Tabla 2. Sustancias detectadas en masas de agua de transición

Como puede observarse en la tabla 3, en alguna ocasión, se ha superado la NCA-CMA (concentración máxima admisible) para las sustancias *Endosulfan* y *Tributilestaño* (Marismas de Isla Cristina). El *Tributilestaño* ha sido detectado durante todo el periodo de muestreo (septiembre a junio), mientras que *Endosulfan* ha aparecido sólo entre los meses de septiembre a febrero.

Las concentraciones obtenidas para el resto de sustancias detectadas, han sido siempre <NCA-CMA. Es importante destacar que *Benzo (g,h,i) perileno + indeno (1,2,3-cd) pireno* se ha detectado en varias estaciones de muestreo durante todas las campañas y el *hexaclorociclohexano*, sólo durante los meses de enero a febrero. Por lo que respecta a las demás sustancias, éstas se han detectado puntualmente en varias estaciones de muestreo, no encontrándose tendencias significativas.

3.3. Sedimentos

Como ya se ha mencionado, se llevaron a cabo 3 campañas de muestreo en sedimentos. En las dos primeras se realizaron las determinaciones analíticas sobre la fracción <630µm, mientras que en la tercera se analizó la <63µm salvo en las masas de agua costeras.

Parámetro	Masa de agua	Puerto de la Laja	Sanlúcar de Guadiana	Marismas Isla Cristina	Desemboc. Guadiana	Isla Cristina	Pluma Guadiana
<i>Suma Benzo(b)fluoranteno - Benzo(k)fluoranteno</i>		--	✓	--	--	--	✓
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Fluoranteno</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Benzo (a) pireno</i>		✓	--	✓	✓	✓	✓
<i>DDT Total</i>		✓	✓	✓	✓	--	✓
<i>Cadmio</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Plomo</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Níquel</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Mercurio</i>		✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Tributilestaño</i>		--	--	--	✓	--	--

Tabla 3. Sustancias detectadas en sedimentos

Determinadas sustancias, como el *Tributilestaño* y el *Benzo(b)fluoranteno -Benzo(k)fluoranteno*, tan solo han sido detectadas en estaciones puntuales, mientras que el resto han aparecido de manera generalizada en todas las masas de agua.

4. DISCUSIÓN

4.1. Dificultades técnicas encontradas en las técnicas analíticas

Los requerimientos para los métodos de ensayo necesarios para el control de las sustancias prioritarias descritas el *Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas*, incluyen la necesidad de obtener un límite de cuantificación (en adelante LC) igual o inferior al 30 % del valor de la Norma de Calidad Ambiental (en adelante NCA). Este LC debe ser calculado conforme a los requisitos descritos en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, en cuya aplicación es necesario calcular el LC como “la menor cantidad medible con una exactitud y precisión adecuadas”.

Las Normas de Calidad Ambiental establecidas, y por tanto los límites de cuantificación exigidos son excesivamente bajos, ya que para su establecimiento se han empleado lógicamente datos toxicológicos de las sustancias en lugar de datos analíticos o técnicos. Esto determina que en numerosos casos los límites establecidos no puedan ser alcanzados con los métodos actuales, lo que hace necesario el desarrollo de

nueva metodología analítica, que por una parte se puedan analizar un mayor número de sustancias de diferentes familias, y por otra posea límites de detección mucho más bajos [1,2]. Esto es especialmente notable para compuestos como *cloroalcanos, polibromodifeniléteres, mercurio, cadmio, tributilestano, hexaclorobutadieno, triclorobenceno* y *algunos compuestos aromáticos policíclicos*.

Las sustancias prioritarias incluidas en la DMA que deben ser analizadas las podemos clasificar en tres grupos: (1) metales (cadmio, plomo, mercurio y níquel); (2) volátiles (benceno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, diclorometano, naftaleno, tetracloroetano, tricloroetano y triclorobenceno); (3) y el resto como compuestos orgánicos semi-volátiles y no volátiles. Para el análisis de los metales, la técnica actual más apropiada es ICP-MS, excepto para el mercurio que para alcanzar el límite de cuantificación necesario se debe de emplear fluorescencia atómica con trampa de oro. Para el análisis de los compuestos volátiles incluidos en el grupo (2) existen dos buenas opciones: la mejor sería extracción y concentración por purga y trampa y posterior análisis por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (PT-GC-MS), y como alternativa se puede emplear la técnica de extracción el espacio en cabeza dinámico (DHS), seguida de la Cromatografía de Gases y espectrometría de masas, para la detección y cuantificación. Para el análisis de especies semivolátiles y no volátiles, no existe una única metodología que permita el análisis de todas las sustancias, y menos a los LC requeridos. Se deberán emplear diferentes técnicas cromatográficas, y métodos de extracción y pre-concentración apropiados en función del tipo y las propiedades de la sustancia a determinar.

4.2. Dificultades técnicas para el establecimiento de normas de calidad ambiental en sedimentos

El establecimiento de las NCA en sedimentos y biota sin realizar previamente un profundo estudio de la información toxicológica y analítica disponible, conllevaría la imposición de unas Normas erróneas y no válidas, que puedan causar un grave perjuicio económico, social y medioambiental a la zona, tanto por ser demasiado restrictivas, como por ser demasiado laxas.

El empleo de factores de correlación, como los coeficientes de reparto, entraña un gran riesgo, pues al tener en cuenta que el recipiente final de los contaminantes es el sedimento se supone que éste es homogéneo y presenta las mismas propiedades. Por ejemplo, en el caso de los orgánicos, la distribución se rige por el coeficiente de reparto carbono/agua, por lo que la concentración final de la sustancia en el sedimento dependerá del contenido en carbono orgánico de éste, lo cual no se contempla a la hora de emplear la metodología de coeficientes de reparto. Lo mismo ocurre con los inorgánicos, que se absorberán en mayor o menor medida en función de las propiedades físico-químicas del suelo, por ejemplo en función de su capacidad de intercambio iónico, y de otros factores como son también el contenido en carbono orgánico, ya que muchos metales disueltos, pueden precipitar en el lecho al ser adsorbidos en los coloides formados por la materia orgánica.

Por estos motivos, y concienciado por la dificultad de su establecimiento, el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino ha puesto en marcha el proyecto “*DEFINICIÓN DE NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL EN SEDIMENTO Y BIOTA DE LAS SUSTANCIAS PRIORITARIAS Y OTROS*”

CONTAMINANTES DE LA DIRECTIVA 2008/105/CE”, cuyo objetivo es la propuesta de las NCA en sedimento y biota conforme a los requisitos contemplados en el artículo 3 de la Directiva 2008/105/CE.

Para este propósito, sería conveniente la realización de un estudio más exhaustivo de los valores de fondo de las sustancias cuyo análisis sea más recomendado en la matriz sedimento que en la matriz agua. Así como promover estudios para la obtención de suficientes datos toxicológicos sobre el efecto de las sustancias recogidas en la DMA en los sedimentos marinos y en las comunidades bentónicas.

4.3. Estado actual de la metodología analítica para la determinación de sustancias prioritarias según la DMA.

Los compuestos semivolátiles y no volátiles pertenecen a muy diversas familias, en ocasiones cada una de ellas exige ser analizada mediante un método exclusivo, como por ejemplo el tributilestano [3,4,5,6]; o las parafinas cloradas C₁₀₋₁₃ [7,8]. Para el resto de las sustancias se han propuesto métodos multi-residuo mediante diferentes técnicas. Y aunque muchos de ellos son métodos normalizados o normas internacionales, ninguno de ellos permita analizar todos conjuntamente, ya que las familias a las que pertenecen las sustancias a analizar tienen propiedades fisicoquímicas muy diferentes. Por estas razones los resultados óptimos se obtienen mediante el empleo de diferentes técnicas.

En el caso de los metales, el mercurio es el que presenta las mayores dificultades. No pudiéndose alcanzar los LC requeridos empleando las metodologías actualmente más sensibles disponibles para su análisis: ICP-MS y CV-AFS (cold-vapor atomic fluorescence spectroscopy).

Para algunos de estos compuestos la técnica más adecuada es la cromatografía de gases (pesticidas, PBDE, alquilfenoles), para otros (p.ej. HAP) es recomendable el uso de la cromatografía de líquidos, y en determinados casos es necesario además, realizar una derivatización previa (tributilestano), lo que convierte el análisis de estas sustancias en una operación tediosa y de elevado costo que implica el uso de numerosos y diferentes tratamientos de muestra, así como el empleo de varios instrumentos de medida para poder realizar el análisis completo de una muestra. Con respecto a otros métodos encontrados en bibliografía, no se han encontrado métodos que previamente hayan validado estas sustancias en los límites de cuantificación requeridos. En el mejor de los casos presentan límites de detección (LD) cercanos, lo cual no es válido para los requerimientos de la DMA, que establece que el LC sea validado según la ISO/IEC 17025, y debe tener una incertidumbre de medida como máximo del 50%. Ninguna de las metodologías propuestas cumple con estos requisitos [9-17]. Todos los métodos anteriormente referenciados, obtienen buenos resultados, pero poseen dos grandes limitaciones: Ninguno de ellos permite analizar todos los compuestos orgánicos semivolátiles incluidos en la WFD, y los límites de cuantificación de buena parte de los compuestos, no alcanzan los valores requeridos en la normativa.

Por estos motivos, para estas sustancias no es posible de manera práctica alcanzar los LC requeridos por la DMA tanto en sedimento como en agua.

5. CONCLUSIONES

Teniendo presente el estudio bibliográfico realizado y los resultados obtenidos, se propone realizar el seguimiento de las distintas sustancias prioritarias, en el estuario del Guadiana, únicamente en aquellas matrices en las que hayan sido detectadas, así como en base al valor del coeficiente de reparto.

Propuesta de análisis en aguas: *Cadmio disuelto, Clorpirifos, Hexaclorociclohexano, Dieldrín, Plomo disuelto, Endrín, Níquel disuelto, Diurón, Benzo (g,h,i) perileno + indeno (1,2,3-cd)pireno, Endosulfan y Tributilestaño*

Propuesta de análisis en sedimentos: *Cadmio, Endosulfan, Cloroalcanos (C10-C13), Fluoranteno, Clorpirifos, Hexaclorociclohexano, Clorfenvinfos, Plomo, Pentaclorofenol, Níquel, Dieldrín, Mercurio, Endrín, Níquel, DDT total, Benzo (g,h,i) perileno + indeno (1,2,3-cd)pireno, Diurón, Benzo (a) pireno, Benzo (b) fluoranteno + Benzo (k) fluornateno, Tributilestaño, Hexaclorobutadieno y Triclorobenceno.*

En definitiva, se propone el control de las sustancias prioritarias detectadas en cada matriz durante las campañas llevadas a cabo en el ámbito del proyecto DIMEAGUA y según las recomendaciones establecidas en la bibliografía consultada. Se recomienda igualmente, analizar aquellas sustancias para las que no se alcanza la NCA en aguas y podrían encontrarse en los sedimentos, tal es el caso de *Mercurio, Cloroalcanos, Hexaclorobutadieno y Triclorobenceno.*

La fracción granulométrica recomendable para realizar las determinaciones analíticas en sedimentos, es la fracción <63µm a excepción de aquellas estaciones de muestreo situadas en la zona costera, donde la granulometría del sedimento no hace viable la obtención de dicha fracción, por lo que la <630µm sería la más adecuada.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lepom, P., Brown, B., Hanke, G., Loss, R., Quevauviller, P., and Wollgast, J. (2009) Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Framework Directive. *Journal of Chromatography A*. 1216: 302-315.
- [2] Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., and Lepot, B. (2005) Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *Trends in Analytical Chemistry*. 24(2): 117-127.
- [3] Environmental Protection Agency. (2003) EPA method 8323 rev 0, Determination of organotins by micro-liquid chromatography-electrospray ion trap mass spectrometry.
- [4] Nagase, M. (1990) Gas chromatographic determination of Di- and Tributyltin compounds in seawater using simultaneous hydride-formation and extraction. *Analytical Sciences*. 6: 851-855.
- [5] Shiojia, H., Tsunoia, S., Harinob, H., And Tanakaa, M., (2004) Liquid-phase microextraction of tributyl and triphenyltin coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison between 4-fluorophenyl and ethyl derivatizations. *Journal of Chromatography A*. 1048(1): 81-88.

- [6] Compañó, R., Granados, M., Leal, C., and Prat M. D. (1995) Liquid chromatography determination of triphenyltin and tributyl tin using fluorimetric detection. *AnalyticaChimicaActa*. 314(3): 175-182.
- [7] Castell, P., Santos, F. J., and Galceran, M.T. (2003) Solid-phase microextraction for the analysis of short-chain chlorinated paraffins in water samples. *Journal of Chromatography A*. 984: 1-8.
- [8] Castells, P., Santos, F. J., and Galceran, M.T. (2004) Solid-phase extraction versus solid-phase microextraction for the determination of chlorinated paraffins in water using gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1025: 157-162.
- [9] Nakamura, S., and Daishima, S. (2005) Simultaneous determination of 64 pesticides in river water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *AnalyticalBioanalyticalChemistry*. 382: 99-107.
- [10] Pérez-Carrera, E., León León V. M., Gómez Parra, A., and González-Mazo, E. (2007) Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. 1170: 82-90.
- [11] Huertas, C., Morillo, J., Usero, J., and Gracia-Manarillo, I. Validation of stir bar sorptive extraction for the determination of 24 substances from European Water Framework Directive in estuarine and sea water. *Talanta*. 72: 1149-1156.
- [12] Sánchez-Avila, J., Quintana, J., Ventura, F., Tauler, R., Duarte, C. M., and Lacorte, S. Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: An effective tool for determining persistent organic pollutants and nonylphenol in coastal Waters in compliance with existing Directives. *Marine PollutionBulletin*. 60: 103-112.
- [13] Llorca-Porcel J., Martínez-Sánchez, G., Álvarez, B., Cobollo, M.A., and Valor, I. (2006) Analysis of nine polybrominated diphenyl ethers in water samples by means of stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *AnalyticaChimicaActa* 569: 113-118.
- [14] Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., and Fernández, L. A. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*. 1174: 40-49.
- [15] Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C., and Grenier-Loustalot, M. F. (2009) Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from European Water Framework Directive by GC-MS and LC-FLD-MS/MS in surface water. *Talanta*. 79: 712-722.
- [16] Serôdio, and P., Nogueira, J. M. F. (2004). Multi-residue screening of endocrine disruptors chemical in water samples by stir bar sorptive extraction-liquid desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry detection. *AnalyticaChimicaActa*. 517: 21-32.
- [17] Llorca-Porcel J., Martínez-Soriano, E., and Valor, I. (2009) Stir bar sorptive extraction for the analysis of short-chain chlorinated paraffins in water. *Journal of SeparationScience*. 32: 1425-1429.