



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL
CONTENIDO EN HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN
MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA DE
GALICIA Y CANTÁBRICO, ANTES Y DESPUÉS
DEL VERTIDO DEL B/T PRESTIGE**



José Antonio Soriano Sanz
2009



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO
EN HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE
LA COSTA DE GALICIA Y CANTÁBRICO, ANTES Y
DESPUÉS DEL VERTIDO DEL B/T PRESTIGE**

José Antonio Soriano Sanz

2009



**EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO EN
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN
MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA DE GALICIA Y CANTÁBRICO,
ANTES Y DESPUÉS DEL VERTIDO DEL B/T PRESTIGE**

Memoria presentada por
José Antonio Soriano Sanz
para optar al
Grado de Doctor en Química

A Coruña, Mayo de 2009



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira s/n. 15071 A Coruña. España. Telf. 981167000. Fax 981167065

Dra. Dña. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, Catedrática y Directora del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña,

AUTORIZA a D. JOSÉ ANTONIO SORIANO SANZ a presentar el trabajo titulado "EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO EN HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA DE GALICIA Y CANTÁBRICO, ANTES Y DESPUÉS DEL VERTIDO DEL B/T PRESTIGE" para optar al grado de Doctor en Química.

A Coruña, Mayo de 2009

Dra. Dña. Soledad Muniategui Lorenzo



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira s/n. 15071 A Coruña. España. Telf. 981167000. Fax 981167065

Dra. Dña. LUCÍA VIÑAS DIÉGUEZ, Investigadora Titular de OPIS del Instituto Español de Oceanografía, **Dra. Dña. ESTHER FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ** y **Dr. D. DARÍO PRADA RODRÍGUEZ**, Catedráticos del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO EN HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA DE GALICIA Y CANTÁBRICO, ANTES Y DESPUÉS DEL VERTIDO DEL B/T PRESTIGE”, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña y en el Centro Oceanográfico de Vigo del Instituto Español de Oceanografía.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, Mayo de 2009.

Dra. Dña. Lucía Viñas Diéguez

Dra. Dña. Esther Fernández Fernández

Dr. D Darío Prada Rodríguez

PREAMBULO

El Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP), integrado en el Departamento de Química Analítica Aplicada de la Universidade de A Coruña, desarrolla sus actividades de investigación en las instalaciones de la Facultad de Ciencias y del Instituto Universitario de Medio Ambiente de dicha Universidad.

Las líneas de investigación de este grupo QANAP abarca varias especialidades y una de ellas es la que se refiere a la “Caracterización y monitorización de contaminantes prioritarios en muestras de interés ambiental” en donde está encuadrado el Medio Marino.

En relación con el Instituto Español de Oceanografía (IEO) y, concretamente el Programa de Contaminación Marina del Centro de Vigo, es notoria su gran experiencia y la extraordinaria calidad en los trabajos de investigación relacionados con el mar.

Es por ello que ambas instituciones, y teniendo en cuenta las muchas coincidencias que se dan en sus investigaciones, han acordado llevar a cabo trabajos coordinados, en proyectos, convenios, etc., relacionados con temas marinos.

Aparte de resultados importantes alcanzados fruto de esos proyectos y convenios, surgió el planteamiento de esta Tesis doctoral que hoy ve luz y que ha sido realizada por D. José Antonio Soriano Sanz, del IEO, y dirigida por doctores del Instituto Español de Oceanografía y del Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada de la Universidade de A Coruña.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. Darío Prada, la Dra. Lucía Viñas y la Dra. Esther Fernández, por brindarme la oportunidad de llegar hasta aquí y por su apoyo y dedicación a este trabajo.

Además quiero dar las gracias a las siguientes entidades y personas que contribuyeron en el trabajo que aquí se presenta. Gracias,

Al Instituto Español de Oceanografía (IEO) y al Instituto Universitario de M. Ambiente de A Coruña por la concesión de diferentes becas y contratos que me han permitido realizar este trabajo, así como al Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña.

A la Dra. Soledad Muniategui por su dedicación e interés mostrado en este trabajo que, sin duda, ha hecho posible que hoy esté finalizado.

Al Prof. Dr. Joan Albaigés del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB-CSIC), por su colaboración en la realización de este trabajo.

Respecto al IEO, especialmente a Juan José González, principal responsable de que haya realizado este estudio y al que agradezco su inestimable orientación, apoyo y ayuda en todo momento, no sólo en lo profesional, si no, lo que es más importante, en lo personal. Muchas gracias.

A M^a Ángeles Franco y Lucía Viñas, por haber tenido la suerte de trabajar con ellas, por su profesionalidad y por la confianza que me dieron desde un principio. Este trabajo, también es vuestro. A M^a Ángeles, también le agradezco las horas compartidas en el laboratorio en los comienzos de este trabajo.

A todos mis compañeros del laboratorio por los buenos ratos pasados y por su inestimable ayuda sin la que este trabajo tampoco hubiese sido posible, en especial a Jessy, Sara y Cristina que más estrechamente colaboraron conmigo en el tratamiento de las muestras, pero sin olvidar a Inma, Loli, Rosi, Marisol, Xoana y otros tantos, que aunque más indirectamente, también colaboraron en este trabajo. También quiero agradecer a Venicio y muy especialmente a Bruno su especial dedicación en la recogida de muestras y su valiosa información sobre ésta.

También agradezco a Amelia González-Quijano que me haya facilitado el tiempo necesario para concluir este trabajo.

A Sara Rubio y M^a Jesús Santos por proporcionarme la primera oportunidad de introducirme en la investigación.

Quiero agradecer también muy especialmente a Isabel Herráez, la oportunidad que me dio, lo mucho que aprendí y la confianza que depositó en mí y que apenas tuve tiempo de corresponder. Muchas gracias

A mi familia menos próxima, a Maribel y amigos en general, aunque sin relación directa con este trabajo, les agradezco vuestro interés por éste y los buenos momentos que he pasado con vosotros, que también es importante.

A Javier Rubio por sus recortes de prensa y por sus ánimos con la tesis.

No me quiero olvidar tampoco de personas con las que desde hace tiempo no comparto momentos como éste y en especial de mi tío Miguel de Luco, que hoy me hubiera gustado que estuviese aquí.

A mi hermana M^a Ángeles, Mario y mis sobrinos (Sara y Álvaro) con los que tan buenos momentos he pasado y que tanto cariño les tengo.

Finalmente, quiero agradecer a mis padres el cómo viven y han vivido para sus hijos y nietos y el haberme inculcado el sentido de esfuerzo, responsabilidad y sacrificio. Sin ellos, este trabajo nunca hubiera sido posible.

Y como no a Ana, por ser como eres y por tener la suerte de compartir mi vida contigo y a mis hijos Carlos y Laura que me ayudan a valorar lo realmente importante en la vida.

<u>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</u>	3
1.1. EL MEDIO AMBIENTE MARINO. ANTECEDENTES	3
1.2. GENERALIDADES SOBRE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)	5
1.2.1. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS	5
1.2.2. PROCEDENCIA, MODOS DE INTRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO DE LOS PAHs	7
1.2.2.1. Fuentes de los PAHs en el medio marino	7
1.2.2.2. Vías de entrada al medio marino	18
1.2.2.3. Compartimentos marinos en los que se acumulan	19
1.2.2.3.1. Sedimentos marinos	19
1.2.2.3.2. Agua marina	22
1.2.3. BIOACUMULACIÓN EN ORGANISMOS MARINOS	24
1.2.3.1. Bioacumulación en moluscos: <i>Mytilus galloprovincialis</i>	26
1.2.3.2. Bioacumulación de hidrocarburos asociados a vertidos accidentales	27
1.2.3.3. Capacidad selectiva de biotransformación del mejillón silvestre	29
1.2.3.4. Bioacumulación de PAHs en mejillón silvestre en función de su exposición a distintos compartimentos de la columna de agua	30
1.2.4. TOXICIDAD	32
1.2.4.1. Efectos Carcinogénicos	33
1.2.5. LEGISLACIÓN	38
1.2.5.1. Acuerdos internacionales adoptados para la protección del Medio ambiente marino	38
1.2.5.2. Legislación comunitaria y nacional	40
1.3. CARACTERÍSTICAS DEL VERTIDO DEL B/T “PRESTIGE”	46
1.3.1. BREVE DESCRIPCIÓN DEL ACCIDENTE	46
1.3.2. CARACTERÍSTICAS DEL FUEL DEL PRESTIGE	47
1.3.3. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL FUEL DEL PRESTIGE	49
1.3.4. EFECTOS TÓXICOS DEL FUEL VERTIDO POR EL PRESTIGE	54
1.4. BIBLIOGRAFÍA	58
<u>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</u>	75
<u>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL</u>	79

3.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE BIOTA MARINA	79
3.1.1. SELECCIÓN DE LA ESPECIE	79
3.1.2. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES Y DE LA ÉPOCA DE MUESTREO	80
3.1.3. OBTENCIÓN, TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS	81
3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)	83
3.2.1. EXTRACCIÓN DE PAHs	83
3.2.2. ELIMINACIÓN DE DISOLVENTE	90
3.2.3. PURIFICACIÓN DE LOS PAHs	92
3.2.4. APLICACIÓN DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PAHs	95
3.3. REACTIVOS QUÍMICOS, PATRONES CERTIFICADOS, MATERIALES DE REFERENCIA, APARATOS E INSTRUMENTACIÓN	96
3.3.1. REACTIVOS QUÍMICOS	96
3.3.2. PATRONES CERTIFICADOS	97
3.3.3. MATERIALES DE REFERENCIA	
3.3.4. APARATOS E INSTRUMENTACIÓN	
3.4. MÉTODO PROPUESTO PARA EL ANÁLISIS DE PAHs EN MEJILLÓN	98
3.4.1. CALIBRACIÓN Y PATRONES	101
3.4.2. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MÉTODO ANALÍTICO	103
3.4.2.1. Precisión	103
3.4.2.2. Exactitud	105
3.5. CONTROL DE CALIDAD EXTERNO: EJERCICIOS DE INTERCALIBRACIÓN	106
3.5.1. EJERCICIOS DE INTERCALIBRACIÓN	107
3.6. BIBLIOGRAFÍA	110
<u>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	
4.1. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA ATLÁNTICO-CANTÁBRICA ESPAÑOLA	119
4.1.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO	119

4.1.2. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs ANTES DEL VERTIDO DEL PRESTIGE. CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO DE REFERENCIA	124
4.1.2.1. Costa Cantábrica	124
4.1.2.1.1. Distribución de los PAHs	125
4.1.2.1.2. Relaciones Isoméricas	131
4.1.2.1.3. Estudio del caso de Navia	137
4.1.2.2. Costa de Galicia	142
4.1.2.2.1. Distribución de los PAHs	143
4.1.2.2.2. Relaciones Isoméricas	148
4.1.2.3. Comparación de los niveles de PAHs con otros estudios	152
4.1.2.4. Comparación de los niveles de PAHs con criterios de evaluación establecidos por OSPAR	155
4.1.3. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (FEBRERO-ABRIL 2003)	163
4.1.3.1. Costa Cantábrica	165
4.1.3.1.1. Distribución de los PAHs	166
4.1.3.1.2. Relaciones Isoméricas	175
4.1.3.2. Costa de Galicia	180
4.1.3.2.1. Distribución de los PAHs	182
4.1.3.2.2. Relaciones Isoméricas	187
4.1.4. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (JUNIO 2003)	192
4.1.4.1. Costa Cantábrica	192
4.1.4.1.1. Distribución de los PAHs	195
4.1.4.1.2. Relaciones Isoméricas	199
4.1.4.2. Costa de Galicia	203
4.1.4.2.1. Distribución de los PAHs	204
4.1.4.2.2. Relaciones Isoméricas	208
4.1.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (NOVIEMBRE 2003)	212
4.1.5.1. Costa Cantábrica	212

4.1.5.1.1. Distribución de los PAHs	213
4.1.5.1.2. Relaciones Isoméricas	217
4.1.5.2. Costa de Galicia	222
4.1.5.2.1. Distribución de los PAHs	223
4.1.5.2.2. Relaciones Isoméricas	226
4.1.6. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (NOVIEMBRE 2004)	231
4.1.6.1. Costa Cantábrica	231
4.1.6.1.1. Distribución de los PAHs	232
4.1.6.1.2. Relaciones Isoméricas	235
4.1.6.2. Costa de Galicia	240
4.1.6.2.1. Distribución de los PAHs	241
4.1.6.2.2. Relaciones Isoméricas	245
4.1.6.3. Comparación de los niveles de PAHs en Noviembre de 2004 con los criterios de evaluación establecidos por OSPAR	247
4.1.7. COMPARACIÓN DE NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE CON LOS ENCONTRADOS DESPUÉS DE OTROS VERTIDOS ACCIDENTALES	251
4.1.8. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PAHs ANTES Y DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE	257
4.1.8.1. Costa Cantábrica	257
4.1.8.1.1. Pravia	258
4.1.8.1.2. Avilés	259
4.1.8.1.3. Gijón	260
4.1.8.1.4. Castro-Urdiales	261
4.1.8.1.5. Bilbao-Azcorri	262
4.1.8.1.6. Laredo	263
4.1.8.1.7. Igueldo	264
4.1.8.2. Costa de Galicia	266
4.1.8.2.1. Sta. M ^a de Oia	266
4.1.8.2.2. Cabo Home	267
4.1.8.2.3. Corrubedo	267
4.1.8.2.4. Punta Insua	269
4.1.8.2.5. Muxía	269
4.1.8.2.6. Corme	270
4.1.8.2.7. Caion	271

4.1.8.2.8. Coruña-Torre	272
4.2. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE ZONAS ESPECIALMENTE AFECTADAS POR EL VERTIDO: ISLAS CÍES, AGUIÑO, FINISTERRE Y CORME	273
4.2.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO	273
4.2.2. MEJILLÓN DE FINISTERRE	274
4.2.2.1. Niveles y distribución de los PAHs	274
4.2.2.2. Relaciones Isoméricas	278
4.2.3. MEJILLÓN DE AGUIÑO	279
4.2.3.1. Niveles y distribución de los PAHs	279
4.2.3.2. Relaciones Isoméricas	282
4.2.4. MEJILLÓN DE ISLAS CÍES	283
4.2.4.1. Niveles y distribución de los PAHs	283
4.2.4.2. Relaciones Isoméricas	287
4.2.5. ESTUDIO DEL CASO DE CORME. COMPARACIÓN NIVELES ENTRE MEJILLÓN DE ROCA Y MEJILLÓN DE BATEA. DISTRIBUCIÓN POR PROFUNDIDAD	288
4.3. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE PAHs EN PLANCTON MARINO DE LA COSTA ATLÁNTICO-CANTÁBRICA	292
4.3.1. INTRODUCCIÓN	292
4.3.2. METODOLOGÍA	293
4.3.3. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE LOS PAHs	293
4.4. BIBLIOGRAFÍA	300
<u>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</u>	315
<u>ANEXOS</u>	321

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. EL MEDIO AMBIENTE MARINO. ANTECEDENTES

La protección del medio marino constituye una preocupación creciente en el ámbito científico y social. El estudio continuo de las condiciones ambientales marinas, es generalmente, una de las tareas que todos los países deben cumplir para poder prevenir y adoptar las medidas necesarias para reducir la contaminación. Además, en última instancia, las consecuencias pueden tener un alcance global, en sus distintas facetas (repercusión sobre los sistemas acuáticos y la biodiversidad, efectos sobre el ciclo del agua y la climatología, etc.).

Nuestras costas soportan una importante actividad urbana e industrial por lo que se ven continuamente amenazadas por diversos procesos contaminantes, figurando entre los más preocupantes, aunque no los únicos, las mareas negras por vertidos de hidrocarburos. La vertiente atlántica soporta un intenso tráfico de buques petroleros lo que implica un alto riesgo de vertidos crónicos y/o accidentales que requieren un continuo seguimiento. En el mundo, los vertidos accidentales como el del producido por el B/T Prestige en Noviembre de 2002, representan un porcentaje muy pequeño respecto al total de fuentes de contaminación marina por hidrocarburos (**Albaigés, 2007; Ruiz, 2004**), sin embargo en el área afectada, se originan graves consecuencias para la vida acuática, al liberarse grandes cantidades de petróleo y sus derivados, en un periodo de tiempo muy corto, por lo que requieren una atención especial.

A pesar de ello, los datos existentes de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en el medio marino español son escasos y limitados a zonas y épocas concretas, existiendo pocos datos de evolución temporal de estos contaminantes.

Entre los contaminantes estudiados habitualmente en programas de vigilancia de la contaminación marina, figuran los PAHs que son compuestos caracterizados por la presencia en su estructura de dos o más anillos bencénicos fusionados. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en el medio acuático como resultado de numerosas actividades humanas, aunque también tienen un origen natural. Estos contaminantes también han adquirido una notable importancia debido a su persistencia en el medio y a que muchos de ellos son potentes tóxicos, mutágenos y teratógenos para los organismos acuáticos e incluso para el hombre (**IARC, 1987**), lo que los llevó a ser considerados contaminantes prioritarios por la Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Unión Europea (Directiva 2000/60/EC) (Tabla 1.1). Además, este grupo de compuestos presentan habitualmente una concentración elevada en zonas sometidas a mayor presión humana por lo que son unos excelentes marcadores de contaminación.

Tabla 1.1 Hidrocarburos Aromáticos policíclicos establecidos como contaminantes prioritarios

PAH	Acrónimo	Prioritario EPA	Contaminante Prioritario UE (2000/60/EC)
Naftaleno	Naf	X	X ³
Acenafteno	Ace	X	-
Acenaftileno	Aci	X	-
Fluoreno	Fl	X	-
Fenantreno	Fen ¹	X	-
Antraceno	Ant ¹	X	X ³
Fluoranteno	Fluo ¹	X	X ²
Pireno	Pir ¹	X	-
Benzo(a)Antraceno	BaA ¹	X	-
Criseno	Cris ¹	X	-
Benzo(e)Pireno	BeP ¹	-	-
Benzo(b)Fluoranteno	BbF ¹	X	X
Benzo(k)Fluoranteno	BkF ¹	X	X
Benzo(a)Pireno	BaP ¹	X	X
Benzo(ghi)Perileno	BghiP ¹	X	X
Dibenzo(a,h)Antraceno	dBahA ¹	X	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	In123cdP ¹	X	X

¹Compuestos estudiados en este trabajo.

²El Fluoranteno figura en la lista únicamente como indicador de otros PAHs más peligrosos

³Estas sustancias están sujetas a estudio para su identificación como posibles sustancias prioritarias

En Noviembre de 2002, el petrolero Prestige que transportaba 77000 toneladas de fuel pesado, ocasionaba una catástrofe medioambiental sin precedentes en las costas españolas, siendo afectadas en mayor o menor medida, más de 700 playas desde el río Miño al Bidasoa y más de un millón de metros cuadrados de zonas rocosas sólo en Galicia, afectando también a las costas de Portugal y de Francia.

Dentro de las acciones llevadas a cabo por el Instituto Español de Oceanografía (IEO) para evaluar el impacto del vertido producido por el Prestige en el ecosistema marino, se realizaron estudios periódicos de concentraciones de PAHs en mejillón silvestre a lo largo de la costa de Galicia y Cantábrica. Los muestreos se realizaban en los mismos puntos que son estudiados habitualmente dentro del programa de contaminación marina del IEO, de modo que los valores obtenidos pudiesen ser comparados con datos previos al vertido.

1.2. GENERALIDADES SOBRE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLÍCLICOS.

1.2.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Los Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), son un grupo de compuestos orgánicos formados por carbono e hidrógeno que se configuran en estructuras aromáticas con dos o más anillos fusionados y que pueden existir en varias disposiciones isoméricas. Históricamente el principal estímulo para la investigación de la química de estos compuestos fue el descubrimiento de los colorantes de quinina, de gran importancia comercial e industrial y el antiguo interés de los químicos en el concepto de aromaticidad. Posteriormente se impulsó con el descubrimiento en los años 30 de las propiedades carcinogénicas de BaP, dBahA y otros poliaromáticos, lo cual fue muy importante en la ciencia biomédica, debido a que fue la primera indicación de una enfermedad no causada por un microorganismo, si no por moléculas relativamente simples. Como consecuencia de estos factores históricos, la investigación en la química poliaromática ha estado predominada por un grupo reducido de moléculas, principalmente PAHs alternantes de bajo peso molecular de hasta ocho anillos aromáticos.

A continuación en la Figura 1.1 y en la Tabla 1.2 se detallan los compuestos que se estudiarán en esta Tesis, incluyendo sus características fisico-químicas, fórmulas y sus pesos moleculares.

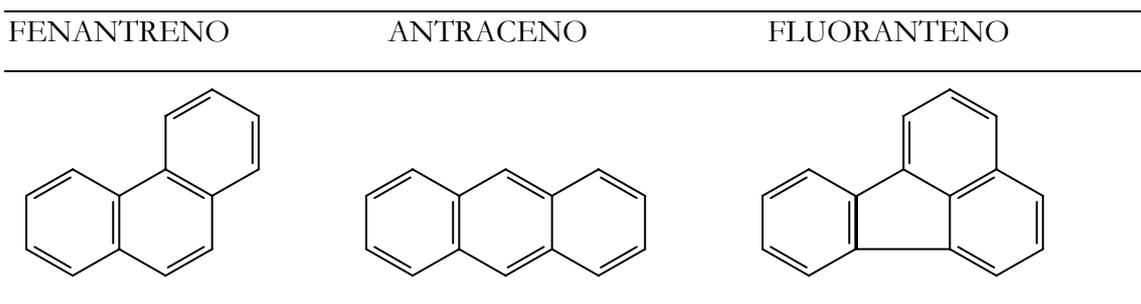
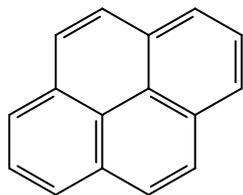
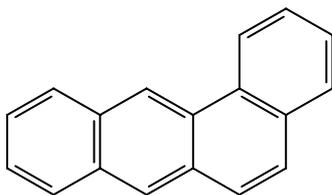


Figura 1.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos estudiados en este trabajo (continúa)

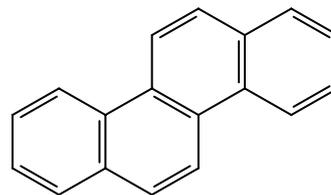
PIRENO



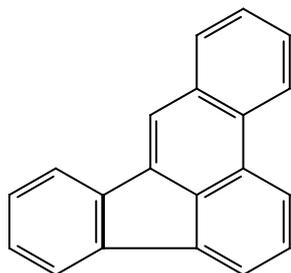
B(a) ANTRACENO



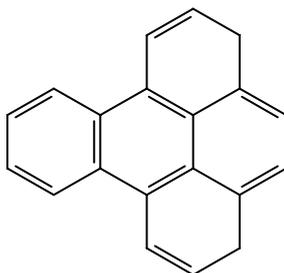
CRISENO



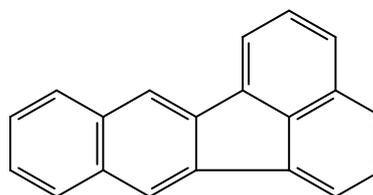
B(b) FLUORANTENO



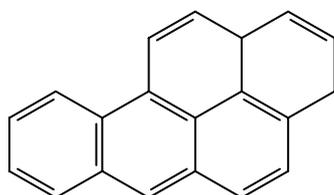
B(e) PIRENO



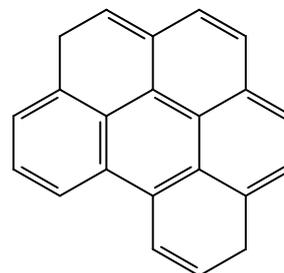
B(k) FLUORANTENO



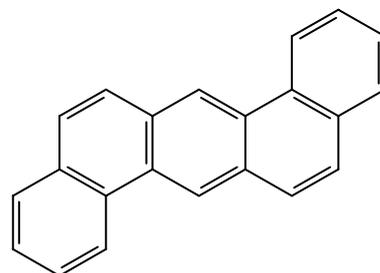
B(a) PIRENO



B(g,h,i) PERILENO



DIBENZO(a,h) ANTRACENO



INDENO (1,2,3-cd)PIRENO

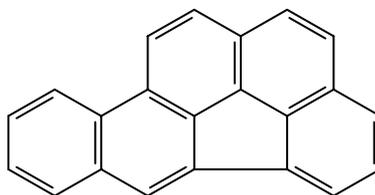
**Figura 1.1.** Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos estudiados en este trabajo

Tabla 1.2. Propiedades fisico-químicas de los PAHs estudiados en este trabajo

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular g/mol	Punto de Fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor mPA	Solubilidad µg/L
Fen	C ₁₄ H ₁₀	178.2	101	340	90.7	1050-1290
Ant	C ₁₄ H ₁₀	178.2	216	342	25.0	41-75
Fluo	C ₁₆ H ₁₀	202.6	111	375		201-265
Pir	C ₁₆ H ₁₀	202.6	150	393	91.3×10 ⁻⁶	132-145
BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.3	158	400	14.7×10 ⁻³	10-14
Cris	C ₁₈ H ₁₂	228.3	255	448	2.08×10 ⁻⁴	1.9-6
BbF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	168	481		2.4
BeP	C ₂₀ H ₁₂	252.3	179	493	739×10 ⁻⁹	2.4-6.3
BkF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	216	481	2.8×10 ⁻⁹	0.7-0.8
BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.3	178	495	372×10 ⁻⁹	1.8-4.8
BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	278	542	13.5×10 ⁻⁹	0.3-5.52
dBahA	C ₂₂ H ₁₄	278.4	266	524	1.85×10 ⁻⁹	0.6-5.0
In123cdP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	164	534		0.19-2.6

(Baumard et al., 1998a ; Kennish, M.J., 1996 Maagd et al., 1998; Neff, J. 2002; Peña et al., 2003)

1.2.2. PROCEDENCIA, MODOS DE INTRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO DE LOS PAHs.

1.2.2.1. Fuentes de los PAHs en el medio marino

Aunque una parte de PAHs presentes en el medio marino tienen su origen en procesos naturales, la fuente principal son las actividades del hombre, las cuales han contribuido al incremento general de las concentraciones en los últimos 100 años (**Fernández et al., 2000**).

Entre las fuentes naturales mayoritarias se incluyen:

- Transformación** relativamente rápida (de días a años) de determinados **compuestos orgánicos** en suelos y sedimentos (PAHs diagénicos). Bajo condiciones anóxicas o en condiciones de hipoxia, ciertos compuestos como quinonas y fenoles entre otros, pueden ser reducidos a PAHs. La diagénesis de materia orgánica es la principal fuente de hidrocarburos como Perileno (Per) y Reteno (Ret). El primero aunque también

procede de fuentes antropogénicas (**Gogou et al., 2000**), es un PAH dominante en muestras de turba (**Pereira et al., 1999**). El Ret es un derivado del ácido abiético que es un diterpenoide constituyente común de las plantas, especialmente de resina de coníferas en climas templados (**Gogou et al., 2000**). Los PAHs generados por diagénesis por adecuados precursores biogénicos tienen una composición simple, por lo que pueden distinguirse de PAHs petrogénicos y pirolíticos mediante los métodos analíticos apropiados (**Neff, 2002**).

- b) **Biosíntesis** directa por organismos (PAHs biogénicos). Existe una amplia variedad de compuestos aromáticos que son sintetizados por organismos, particularmente bacterias, hongos y algunos insectos, no obstante esta fuente no es cuantitativamente importante.
- c) **Los incendios forestales**, con o sin intervención del hombre, son una fuente de hidrocarburos aromáticos que ha sido ampliamente descrita (**Freeman et al., 1990; Pereira et al., 1999; Ribes et al., 2003; Viñas-Diéguez et al., 2006**). En zonas rurales poco urbanizadas e industrializadas pueden ser la principal fuente (**Yunker et al., 2002**) y en otras zonas su contribución al total de emisiones también puede ser importante. Un inventario de fuentes de PAHs realizado en Québec en 1990, mostraba que los incendios forestales representaban un 12% del total (**Institute M.L., 1997**).

Los compuestos así formados, se asocian habitualmente a materia particulada, llegando al mar por deposición atmosférica y por escorrentía superficial. Se ha descrito que la concentración de PAHs en suelos está fuertemente influenciada por las cenizas resultantes de la combustión de madera (**Kim et al., 2004**).

En general, los niveles descritos en sedimentos y cenizas asociados a incendios forestales son bajos y en términos de composición individual el Fen aparece como compuesto dominante entre los PAHs no sustituidos (**Olivella et al., 2006; Vila-Escale et al., 2007**), aunque según las especies quemadas también predominan Pir y Fluo (**Medeiros & Simoneit, 2008**). La relación 1,7 dimetilfenantreno/2,6 dimetilfenantreno también se ha utilizado como un indicador de la contribución relativa de PAHs procedentes de combustión de madera y por uso de combustibles fósiles, ya que el 1,7 dimetilfenantreno es un PAH emitido fundamentalmente tras combustión de madera blanda como pino (**Benner et al., 1995**). Otras relaciones isoméricas descritas en la literatura para incendios forestales/combustión de madera son BaA/Cris: 0.79 ± 0.13 ; BbF/BkF: 0.92 ± 0.16 ; BaP/BeP: 0.81 ± 0.04 ;

In123cdP/BghiP: 0.28 ± 0.05 (**Dickhut et al., 2000**). Por último también se han descrito rápidas formaciones de Ret durante la combustión de madera de pino después de intensos incendios forestales (**Gogou et al., 2000**).

- d) **Fugas naturales de petróleo**, ya que los PAHs se encuentran de forma natural en los combustibles fósiles (el crudo de petróleo o el carbón), como resultado de una lenta transformación biogénica (millones de años) de materia orgánica a temperaturas moderadas (100-300°C) para formar combustibles fósiles (PAHs petrogénicos). Las concentraciones suelen ser bajas (alrededor del 1%) y, en todo caso, dependen en gran medida del origen del crudo. Este proceso de formación favorece la formación de alquilderivados, de forma que los PAHs no sustituidos tienen una concentración relativa más baja. En condiciones naturales, la contribución de PAHs al medio por los combustibles fósiles es muy pequeña ya que la mayoría de los yacimientos de petróleo están atrapados bajo profundas capas de roca, haciendo imposible su intercambio con la superficie. Hay algunas masas de petróleo que están cerca de la superficie y son capaces de liberar PAHs tanto a la atmósfera como a los sistemas acuáticos cercanos. No obstante, estos depósitos son muy pequeños en número, y de forma global su contribución apenas es significativa en relación a la totalidad de los hidrocarburos liberados al medio.
- e) **Erupciones volcánicas**, puesto que las elevadas temperaturas que se alcanzan en los magmas volcánicos hacen posible la formación de PAHs, fundamentalmente de elevado peso molecular. Se ha descrito la presencia de PAHs de elevado peso molecular en lodo de la isla de Vulcano utilizado con fines terapéuticos (**Culotta et al., 2007**).

Más importante resultan los PAHs que se forman durante la combustión incompleta de petróleo y de sus derivados, pero también en la de todo tipo de materia orgánica, como carbón, madera, tabaco o vegetación en general. Su formación se produce por un proceso de pirolisis de compuestos orgánicos a elevada temperatura (700°C).

Entre las principales fuentes antrópicas destacan:

- a) **Tráfico**, el transporte por carretera, así como de otro tipo de vehículos a motor que usen combustibles fósiles, representa una importante fuente de emisión de PAHs ya que además de los constituyentes de éstos, las temperaturas de un motor de combustión son lo suficientemente altas para convertir una fracción del combustible en PAHs vía pirólisis. Se ha estimado que los vehículos de motor representan más de 1/3 del total de emisiones de PAHs a la atmósfera en los Estados Unidos. La cantidad emitida por los vehículos depende de muchos factores aunque fundamentalmente del tipo de motor y de la edad del vehículo/motor (**Devos et al., 2006; Zielinska et al., 2004**). Otros factores que influyen son los hábitos de conducción ocasionados por la topografía, la calidad de las vías o la temperatura externa (**Bryselbout et al., 2000**). Debido al tráfico rodado, y como consecuencia del desgaste de los neumáticos, el polvo de la carretera también es una fuente adicional de PAHs (**Van Metre et al., 2000**).

Estos compuestos emitidos a la atmósfera por los vehículos se distribuyen entre la fase gaseosa y particulada en función de la presión de vapor del compuesto, cantidad de materia particulada existente y temperatura (**Zielinska et al., 2004**). Posteriormente son degradados fotoquímicamente o depositados sobre las superficies de las calles, donde entran a formar parte de la escorrentía superficial.

En general los compuestos predominantes que se liberan en los gases de escape de los vehículos de gasolina y diesel, son los compuestos de bajo peso molecular (2-4 anillos) y fundamentalmente el Naf y sus derivados (**Devos et al., 2006; Khalili et al., 1995; Marr et al., 1999**) aunque también otros como Fen, Fluo y Pir (**Pohjola et al., 2004**). En menor proporción también se emiten compuestos de mayor peso molecular en fase particulada como BaP, BbF, BghiP e In123cdP, más abundantes en vehículos de gasolina (**Devos et al., 2006; Miguel et al., 1998; Zielinska et al., 2004**).

En cuanto a niveles en organismos expuestos al tráfico de vehículos, hay pocos estudios. Plantas expuestas a esta fuente mostraron que el incremento del tráfico no era el principal factor que afectaba a la deposición en las hojas, si no que estaba más relacionado con las propiedades del vehículo y los ciclos de conducción (velocidad, encendido en caliente o en frío, tipos de desplazamiento, etc.) mostrándose niveles más bajos en plantas expuestas a autopistas que a carreteras rurales (**Crépineau et**

al., 2004). Fen y Fluo eran los componentes mayoritarios en plantas cercanas a una autopista y un aeropuerto aunque con niveles mucho mayores en el primer caso. Por otro lado en suelos cercanos a estos, Fluo y BbF eran los compuestos mayoritarios (**Crépineau & Rychen, 2003**). Las diferencias en el perfil de distribución en suelos y plantas podía ser debido a diferentes mecanismos de degradación (mayor fotodegradación en el caso de plantas) y por las distintas propiedades de deposición, ya que los compuestos encontrados en las plantas se encuentran principalmente en fase gas, fácilmente adsorbidos por éstas, mientras que los PAHs depositados en suelos, eran compuestos de más anillos, principalmente en fase particulada y fácilmente eliminadas de las hojas por la lluvia o el viento. En otro estudio, fueron muestreadas plantas en alturas crecientes en la pendiente de la principal autopista francesa obteniéndose relaciones de Naf frente a Fen, Fluo y Pir crecientes con la altura. Esto sugiere que los PAHs emitidos se reparten en la atmósfera antes de la absorción en las hojas de las plantas. En suelos, PAHs de bajo peso molecular mostraban un aumento con la altura en la pendiente mientras que los de elevado peso molecular era al contrario (**Bryselbout et al., 2000**).

También se han descrito diferentes relaciones isoméricas para PAHs en partículas emitidas por automóviles como son; BaA/Cris: 0.53 ± 0.06 ; BbF/BkF: 1.26 ± 0.19 ; BaP/BeP: 0.88 ± 0.19 ; IP/BghiP: 0.33 ± 0.06 (**Dickhut et al., 2000**). También (**Simcik et al., 1999**) han descrito la relación BaP/BghiP entre 0.3 y 0.4 para motores de gasolina y entre 0.46-0.81 para motores diesel. Por último, para estudiar la influencia del tráfico en el perfil de distribución de los hidrocarburos en la atmósfera es común utilizar el BeP como referencia. Su relativa estabilidad asegura que las diferencias de perfil observadas son debidas a mayor o menor aportación del tráfico y no a pérdidas debido a reacciones atmosféricas (**Lim et al., 1999**). Por ello también se ha descrito una relación alta entre BghiP/BeP como indicador de una importante contribución del tráfico (**Lohmann et al., 2000**).

- b) **Las plantas de producción de aluminio**, representan un proceso industrial históricamente asociado con emisiones y vertidos de PAHs. Altas concentraciones de hidrocarburos han sido descritas en descargas de plantas de producción de aluminio en Noruega (**Naes et al., 1997 y 1998**) relacionadas con la tecnología Söderberg. El aluminio metálico se obtiene por reducción electrolítica de alúmina pura (Al_2O_3) disuelta en un baño de criolita fundida (Na_3AlF_6) que actúa como electrolito. El proceso se lleva a cabo en grandes celdas revestidas de carbono (que actúa como

cátodo) conocidas como cubas electrolíticas. Los electrodos de carbono sumergidos en el electrolito y que actúan como ánodo se consumen durante el proceso y es necesario un aporte continuo suministrado generalmente por una pasta que es mezcla de coque de petróleo y brea de alquitrán mineral. Además de las temperaturas elevadas necesarias en la fundición de la alúmina, al menos seis PAHs carcinogénicos se han encontrado en la brea utilizada en el proceso de reducción de aluminio, por lo que resulta una fuente importante de contaminación para el medio acuático.

Se han descrito concentraciones de PAHs superiores a 8000 µg/kg p.h. en mejillón expuesto a la descarga de una fundición de aluminio en el lago Leven (U.K.) pasando a concentraciones por debajo de los 500 µg/kg p.h. después del cierre de la planta. El perfil de distribución estaba dominado por componentes de cinco anillos (igual que en el agua de descarga) que representaban más del 50%, con el BbF como componente mayoritario, manteniéndose varios meses después del cierre (**McIntosh et al., 2004**).

En una campaña de monitorización de PAHs en 6 plantas noruegas de producción de Aluminio se observó como componentes mayoritarios en las descargas al agua y al aire, Fen, Fluo, Pir en la fase disuelta y éstos más B(bjk)F en la fase particulada (**Ospar Comisión, 2002**).

También se han descrito relaciones isoméricas para PAHs en partículas emitidas por fundiciones de aluminio como son; BaA/Cris: 0.60 ± 0.06 ; BbF/BkF: 2.69 ± 0.20 ; BaP/BeP: 0.81 ± 0.04 ; In123cdP/BghiP: 1.03 ± 0.15 (**Dickhut et al., 2000**).

- c) **Industria del hierro y acero:** las emisiones proceden fundamentalmente de los procesos térmicos que usan carbón y coque, es decir, plantas de sinterización, plantas de coque y hornos. Los PAHs formados en los procesos de combustión dependen de varios factores, como tipo de combustible, proceso de manufactura o los dispositivos utilizados para el control de las emisiones, no obstante, el primer factor es el más importante. En la literatura, se han descrito relaciones entre ciertos componentes que resultan útiles para distinguir entre las diferentes fuentes. Nuevamente, el BeP es usado como PAH de referencia debido a su estabilidad química y su presencia asociada casi exclusivamente a partículas, por lo que estas relaciones son a menudo normalizadas frente al BeP (**Daisey et al, 1986**). En un estudio reciente sobre perfiles de emisión de PAHs en este tipo de industrias se clasificaron tres tipos en función de la fuente de energía utilizada. Un primer tipo, con carbón como combustible, los

PAHs indicadores resultaron ser BaA, BkF y BghiP; un segundo caso usando fuel pesado, los PAHs indicadores eran BaP, Ace, Aci, mientras que en el último caso utilizando horno eléctrico los PAHs indicadores eran Coroneno (Cor), Pir y Benzo(b)Criseno (BbCris) (el Naf fue excluido debido a que su concentración era mucho mayor que la del resto) (Yang et al., 2002).

- d) **Plantas de generación de energía:** Muchas plantas de generación de calor y electricidad (centrales térmicas) queman combustibles fósiles y producen como subproductos residuos líquidos, sólidos y gaseosos que son ricos en PAHs. Estas fuentes, liberan PAHs al medio ambiente por la formación de éstos durante el proceso industrial o bien a través de la pirólisis de los combustibles mencionados para producir energía. Estos PAHs no se degradan en la atmósfera, sino que son adsorbidos sobre las partículas suspendidas en el aire, entrando en los medios acuáticos y terrestres por deposición atmosférica. Los compuestos característicos de la combustión de carbón en estas plantas son Fl, Fen y Fluo, aunque también se emiten otros como Aci, Ace, Pir y Cris (Calvo-Revuelta et al., 1999).
- e) **Incineradoras de residuos industriales y municipales.** La incineración es una valiosa forma de eliminar y reducir residuos pero el principal inconveniente de este proceso es la emisión de compuestos tóxicos, incluyendo los PAHs. Estos residuos pueden introducirse al medio marino por tres vías: los gases de chimenea, los residuos sólidos (cenizas) y las aguas residuales de las incineradoras. Se han descrito en la literatura concentraciones entre cientos y miles de microgramos de PAHs por kilogramo de cenizas, sin embargo hay bastantes diferencias entre los PAHs considerados como mayoritarios. Se han descrito como compuestos mayoritarios Fen, Fluo y Pir en unos casos; el BjF y el BghiP en otros. Por otro lado, en cenizas degradadas, aparecen Naf y Fen como los más abundantes más en concordancia con los predominantes en los gases de chimenea (Johansson & Van Bavel, 2003; Zhou et al., 2005). Se han descrito también que las emisiones de incineradoras presentan una relación In123cdP/BghiP cercanas a uno (Dickhut et al., 2000).
- f) **Combustión doméstica:** está bien documentado que la combustión de sólidos, especialmente madera y otro tipo de biomasa, en hornos pequeños y plantas de combustión de tamaño medio, ocasionan emisiones relativamente altas de estos compuestos, debido a las deficientes condiciones de combustión en instalaciones anticuadas. Esto, también puede crear problemas de contaminación de aire a nivel local, en zonas de alta densidad de población, especialmente en invierno. Se han

identificado como componentes principales en extractos de hollín domésticos, hidrocarburos de cinco y seis anillos aromáticos, con BbF y BeP como mayoritarios (**Wornat et al., 2001**). Los compuestos de bajo peso molecular, naftalenos, antracenos y fenantrenos son demasiado volátiles para condensar en las partículas de hollín. Aunque las cantidades encontradas presentan una gran variabilidad, los extractos de hollín presentan una composición similar en relación con órdenes de abundancia de ciertas familias de isómeros:

Fluo > Pir

Cris > Trif > BaA

BbF > BeP > BaP > BkF

BghiP > In123cdP

Estudios de la contribución de la combustión doméstica como fuente de PAHs a la atmósfera en U.K. mostraban como Fen, Fl, Fluo y Pir representaban más del 75% del total (**Lohmann et al., 2000**).

- g) **Madera tratada con creosota**, que es el nombre usado para describir una mezcla de unos 200 compuestos químicos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos aromáticos. En zonas de clima templado y cálido, las emisiones de PAHs procedentes del tratamiento de la madera con creosota y alquitrán pueden ser significativas, de hecho España censó en el año 2000, hasta 53000 m³ de madera creosotada. Los vertidos que ocasionalmente se producen en estas plantas de conservación de la madera, pueden ser vías de entrada potencial a las masas de agua. Con el término creosota, se incluyen la creosota de madera, la creosota del alquitrán del carbón, el alquitrán del carbón, y la brea de alquitrán del carbón. La composición química es compleja formando parte de ella alquitranes ácidos (fenol, cresol, xileol, etc en un 5% aproximadamente), básicos (piridinas, quinolinas, acridinas, etc, en otro 5% aproximadamente) y neutros (Ant, benceno, Cris, etc. en un 90% aproximadamente). Durante años, esta sustancia ha sido utilizada como agente de impermeabilización en hogares, traviesas de ferrocarril, postes del tendido eléctrico y telefónico, cercas etc., sin embargo, su uso se ha visto reducido con la entrada en vigor de la Directiva 2001/90/CE y su transposición a la legislación española, por la cual no puede usarse

para el tratamiento de la madera. El BaP es el principal compuesto utilizado en la caracterización de la madera creosotada, no obstante en los análisis deben incluirse (norma EN-1014) otros PAHs (Naf, Fen, Fluo) ya que si bien el BaP es habitualmente buen indicador de la presencia de esta familia de compuestos, no siempre es representativo de la presencia de creosota. Se han descrito concentraciones hasta 1930ppm de BaP en traviesas de ferrocarril en Suiza (**Kohler et al., 2000**) y emisiones de distintos PAHs como Fen, Ace, Naf, Ant y Fl.

Se han realizado estudios de fotodegradación de los componentes de la creosota, comprobando la escasa reactividad del Naf en contraste con la fotorreactividad de Ace y Fl a pesar de su estructura de dos anillos aromáticos. Se ha comprobado que la forma de la molécula es un factor más importante que el peso molecular, siendo el Fen más resistente que el Ant, de estructura lineal (**Lehto, et al., 2000**).

En cuanto a bioacumulación en organismos marinos, se ha mostrado el Ant, BkF y Fl como principales componentes encontrados en tejido de un oligoqueto expuesto a sedimentos contaminados con creosota (**Hyötyläinen & Oikari 2004**).

- h) **Pintura de barcos, astilleros y estructuras marinas sumergidas:** se ha identificado como fuente de PAHs en ciertas áreas, las pinturas de barco basadas en preparaciones de brea, a pesar de que en muchos países europeos se han dejado de usar este tipo de sistemas y en otros sólo se puede usar en determinadas condiciones.
- i) **Material dragado:** durante el dragado de sedimentos contaminados, los contaminantes se movilizan y pueden pasar de nuevo a la columna de agua y a la biota. (**Bothner et al., 1998**).
- j) **Plataformas petrolíferas en mar abierto:** el agua que producen estas instalaciones contiene PAHs y naftalenos (**Soler et al., 1989**).
- k) **Navegación y vertidos accidentales de petróleo,** que son consecuencia inevitable del transporte de crudo de petróleo y productos petrolíferos refinados por el mar. Aunque el número de vertidos importantes ocurridos cada año ha descendido desde la década de los 70, vertidos y descargas operacionales constituyen una importante entrada de hidrocarburos al medio marino (**Law & Hellou, 1999**).

A continuación se muestran en las Tablas 1.3 y 1.4 distintas relaciones entre PAHs indicativas de distintas fuentes recogidas en la literatura.

Tabla 1.3. Relaciones/origen en derivados de petróleo (no combustionados)

Relación	Keroseno ^e	Diesel ^e	Crudo de petróleo	Fuel oil	Aceite lubricante	Carbón	Asfalto
Ant/Fen+Ant	0.04	0.04-0.14	0.07 ^e			0.07-0.33 ^e	
Fen/Ant				50 ^c			
Fluo/Fluo+ Pir	0.46	0.10-0.42	0.15-0.29 ^e		0.29 ^e		
Fluo/Pir			0.64 ^c	0.9 ^c			
BaA/BaA +Cris	0.35	0.11-0.59	0.06-0.18 ^e		0.10 ^e		
BaA/Cris							0.50 ^e
In123cdP/In123cdP + BghiP	0.48	0.22-0.58	0.09 ^e		0.12 ^e		0.52-0.54 ^e
BaP/BghiP			2.8 ^c				

^d Dickhut et al, 2000 ; ^e Maher & Aislabie, 1992; ^e Yunker et al., 2002

Tabla 1.4. Relaciones/origen en muestras procedentes de combustión

	Motores gasolina	Motores Diesel	Carbón	Madera	Incendios forestales	Industria del Acero	Fundición de Aluminio	Emisiones de refinera	Incineradoras
Ant/Fen+Ant	0.11 ^d	0.06-0.16 ^e	0.08 ^e	0.15-0.23 ^e					
Fen/Ant	-			2.14-11.17 ^c		1.5-10 ^c		3.24-18.24 ^c	
Fluo/Fluo+ Pir	0.35-0.51 ^{a,e}	0.28-0.50 ^e	0.72 ^e	0.45-0.57 ^e	0.61 ^e				
Fluo/Pir	0.49 ^c			0.7-1.37 ^c	0.63-0.99 ^e	0.89-2.64 ^c			0.37 ^c
BaA/BaA +Cris	0.44-0.49 ^e	0.27-0.49 ^e	0.39-0.57 ^{a,c}	0.37-0.57 ^{a,c}	0.23 ^e				
BaA/Cris			1.05-1.17 ^d	0.58-0.92 ^d			0.54-0.66 ^d		
BeP/BeP+BaP			0.22-0.38 ^a	0.30-0.46 ^a					
BaP/BeP			1.45-1.51 ^d	1.33-1.71 ^d			0.77-0.85 ^d		
In123cdP/In123cdP + BghiP	0.09-0.22 ^e	0.25-0.45 ^e	0.44-0.68 ^{a,c}	0.55-0.71 ^{a,c}	0.70 ^e				
In123cdP/BghiP			1.06-1.12 ^d	0.23-0.33 ^d			0.88-1.18 ^d		
BaP/BghiP	0.3-0.4 ^b	0.46-0.81 ^b		1.2-5 ^c	0.56 ^c	0.22-1.16 ^c		0.34-1.16 ^c	0.24 ^c
BbF/BkF			3.53-3.83 ^d	0.76-1.08 ^d			2.49-2.89 ^d		

^d Dickhut et al, 2000 ; ^e Maher & Aislabie, 1992; ^a Sicre et al., 1987; ^b Simcik et al, 1999; ^c Yunker et al., 2002

En estudios de contaminación marina por PAHs, se hace especial énfasis, en la discriminación entre origen petrogénico y pirolítico. Se hace uso de distintas relaciones isoméricas entre distintos hidrocarburos aromáticos o relaciones entre hidrocarburos de bajo y alto peso molecular que se resumen en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Valores característicos de índices moleculares discriminantes entre origen pirolítico y petrogénico de los PAHs

Relaciones Isoméricas	Origen petrogénico	Origen pirolítico	Referencias
Fen/Ant	>15	<10	Baumard et al., 1998a,b
Ant/(Ant+Fen)	<0.10	>0.10	Yunker et al., 2002
Cris/BaA	>1	<1	Soclo et al., 2000
BaA/(BaA+Cris) ⁴	<0.20	>0.35	Yunker et al., 2002
Fluo/Pir	<1	>1	Sicre et al., 1987; Baumard et al., 1998b
Fluo/(Fluo+Pir)	<0.5	>0.5	Budzinski et al., 1997
	<0.40	>0.5	Yunker et al., 2002 ¹
BeP/BaP	>5	<2	Broyelle, 1997
In123cdP/(In123cdP+BghiP) ²	0.20	>0.50 (biomasa y carbón)	Yunker et al., 2002 ²
LPAHs/HPAHs ³	Alto	Bajo	Soclo et al., 2000

¹Combustión de petróleo [Fluo/Fluo+Pir]: 0.40-0.50

²Combustión de petróleo [In123cdP/In123cdP+BghiP]: 0.20-0.50

³LPAHs/HPAHs: suma de (Fen,Ant,Fluo y Pir)/suma de (BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, In123cdP, dBahA y BghiP)

⁴Combustión de petróleo [BaA/(BaA+Cris)]: 0.20-0.35

1.2.2.2. Vías de entrada al medio marino

Los PAHs llegan al medio ambiente marino por vía atmosférica y acuática. Cuando estos compuestos son emitidos al aire, algunos están en fase gaseosa, otros adsorbidos a partículas, mientras que los semivolátiles están en parte, en forma gaseosa y en parte adsorbidos a partículas, dependiendo de la temperatura y la concentración de éstas. Normalmente en el gas de chimenea de instalaciones de combustión, los PAHs de 2-3 anillos aromáticos están en forma gaseosa, mientras que los que contienen más anillos bencénicos son o bien semivolátiles o están totalmente adsorbidos a las partículas de hollín. Posteriormente se transfieren desde la atmósfera al suelo o al agua superficial tanto por deposición seca como por sedimentación de las partículas y, dependiendo de la temperatura, se puede producir reemisión desde el suelo. La movilidad de estos compuestos en el suelo está determinada por el transporte acuático.

Los PAHs son poco solubles en agua y se adsorben fuertemente a las partículas, aunque los compuestos de bajo peso molecular (con 3 o menos anillos) son más solubles que los de alto peso molecular (4 o más anillos). Los compuestos de menor peso molecular también se adsorben más débilmente a las partículas que los de alto peso molecular. Por tanto, la movilidad de los PAHs en corrientes de agua está muy determinada por el transporte de partículas, y como resultado final las partículas se sedimentan en el mar.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son degradables fotoquímica y biológicamente. Las vidas medias de los diferentes componentes varían considerablemente, de semanas a años, dependiendo de las circunstancias y medio que los rodee. Los PAHs unidos a partículas son menos degradables que los volátiles o los solubles en agua. Debido a la baja tasa de degradación, la menor volatilidad y la fuerte adsorción a partículas, los que poseen un elevado peso molecular tienden a acumularse en los sedimentos. Su naturaleza lipofílica los hace disponibles para la ingesta y acumulación por organismos acuáticos.

1.2.2.3. Compartimentos marinos en los que se acumulan

1.2.2.3.1. Sedimentos marinos

Los PAHs debido a su elevada hidrofobicidad, presentan alta afinidad por las partículas, por ello los sedimentos son el depósito final de una gran parte de los hidrocarburos que llegan al mar. Una de las formas de evaluar las distribuciones espaciales de los componentes químicos en el medio marino es estudiar la fase sedimentaria superior que representa las aportaciones más recientes de tales sustancias a dicho medio. Esta estrategia permite identificar áreas que muestran contenidos variables de contaminantes y permite la interpretación de los mismos en términos de grados relativos de contaminación y localización de fuentes.

Estos contaminantes se acumulan, generalmente, en sedimentos de grano fino por presentar mayor área superficial por unidad de peso. En el caso de los PAHs está acentuado por su hidrofobicidad y reparto con las partículas con carbono orgánico. Los sedimentos de grano fino y fangos son característicos de estuarios y constituyen el hábitat de numerosas especies. En la Tabla 1.6, se muestran algunos ejemplos de niveles de PAHs en sedimentos marinos.

Tabla 1.6. Niveles representativos de PAHs en sedimentos marino

Localización	Niveles	Referencia
Ría de Vigo	ΣPAH_{13} = 28-2500 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Viñas-Diéguez et al., 2002
Inglaterra y Gales	ΣPAH_{13} = 25-37110 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Woodhead et al., 1999
San Francisco, California	ΣPAH_{12} = 22-4400 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Pereira et al., 1999
Korea	ΣPAH_{24} = 207-2670 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Yim et al., 2005
Mar Caspio, Azerbayán	ΣPAH_{36} = 280-3000 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Tolosa et al., 2004
Túnez	ΣPAH_{12} = 80-428 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Trabelsi & Driss, 2005
Mar Mediterráneo	ΣPAH_{15} = 30-878 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Baumard et al., 1998a
Costa francesa	ΣPAH_{18} = 46-3388 ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) (antes del Erika)	Tronczynski, et al., 2004
Mar Báltico	ΣPAH_{13} = 64-5161 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$	Pikkarainen, 2004b
NE Costa atlántica	ΣPAH = 25-125 Oskar "Background"	OSPAR, 2000
Sedimentos marinos y estuáricos	ΣPAH : 4022 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ Efectos de bajo rango ("ERL")	Long et al., 1995

Cuando se dan actividades humanas tales como vertidos, navegación, etc. en las proximidades de los estuarios, se pueden acumular contaminantes tales como los PAHs en los sedimentos a niveles muy superiores a los de zonas prístinas.

A continuación en la Tabla 1.7, se muestran niveles de característicos de PAHs después de vertidos accidentales de petróleo en el medio marino.

Tabla 1.7. Niveles característicos de PAHs después de vertidos accidentales de petróleo

Localización	Niveles después de vertidos accidentales	
	AMOCO CADIZ	
Francia	THC _{máx} (1978): 94.7 g/kg p.s. THC _{máx} (1991): 1.61 g/kg p.s.	Mille et al., 1998
	EXXON VALDES	
Prince William Sound, Alaska	ΣPAH ₃₆ = 66-389 μg/kg p.s. 1 año después del vertido	Burns et al., 1997
	ΣPAH ₃₉ = 177 μg/kg p.s. (valor medio) 10 años después del vertido	Page et al., 2002
	HAVEN	
Génova, Italia	ΣPAH ₇ = 110-44 × 10 ³ (μg/kg p.s.)	Lé Dreau et al., 2000
	MAR EGEO	
Galicia	ΣPAH ₁₂ =7-690 (hasta 16200 μg/kg p.s.)	Pastor et al., 2001
	SEA PRINCE	
Corea	ΣPAH ₁₃ = 19.7-812 (μg/kg p.s.)	Yim et al., 2002
	ERIKA	
Costa Francesa/ Erika	ΣPAH ₁₈ = 20-5159 (μg/kg p.s.)	Tronczynski et al., 2004
	BALTIC CARRIER	
Costa Danesa	ΣPAH _{S15} : 48-2160 μg/kg p.s. 11 días después del vertido	Pécseli et al., 2002
	ΣPAH _{S15} : 33-698 μg/kg p.s. 3 meses después del vertido	
	ΣPAH _{S15} : 46-612 μg/kg p.s. 9 meses después del vertido	
	PRESTIGE	
Costa Atlántico-Cantábrica	ΣPAH ₁₃ = 0.9-422 μg/kg p.s. Diciembre 2002-Septiembre 2003	Franco et al., 2006
Playas Nemiña y O Rostro/ Prestige	ΣPAH= 0.02-0.57 μg/kg Enero 2004	Bernabéu et al., 2006

(Baumard et al., 1998a) considera valores de ΣPAH₁₂<100 μg/kg p.s. como indicativo de baja contaminación mientras que valores mayores de 1000 μg/kg p.s. a áreas industrializadas y puertos contaminados de forma crónica. Sin embargo estos parámetros son cuestionables en áreas con fuentes significativas de PAHs de origen petrogénico al no tenerse en cuenta los homólogos alquilados (Tolosa et al., 2004).

1.2.2.3.2. Agua marina

La determinación de contaminantes en agua no es habitual en el seguimiento de la contaminación marina, ya que las concentraciones, especialmente de contaminantes orgánicos, suelen ser muy bajas y además no reflejan una distribución espacial real. Sin embargo es más habitual analizar agua después de vertidos accidentales puesto que la composición y concentración de la fracción soluble puede determinar el primer impacto del producto vertido en los organismos marinos.

En la Tabla 1.8 se muestran niveles representativos de hidrocarburos en aguas costeras así como concentraciones típicas encontradas en la microcapa superficial (milímetro superior de la superficie del agua) de especial importancia debido al enriquecimiento en PAHs asociados a esta capa. (Guitart et al., 2007a; Liu & Dickhut, 1997).

Los resultados se presentan como hidrocarburos totales dispersos /disueltos (THC) usando Fluorescencia-UV o como sumas de hidrocarburos individuales utilizando GC-MS. Aunque la primera técnica está siendo reemplazada por métodos más específicos sigue siendo utilizada habitualmente por su simplicidad, sensibilidad, fácil aplicación, y con fines comparativos con otros vertidos, dada su amplia aplicación en el pasado.

Tabla 1.8. Niveles representativos de PAHs en agua

Localización	Niveles	Referencia
Canal San Sebastian, Brasil	THC: 0.35-2.50	Zanardi, 1999
Costa Francesa	$\Sigma\text{PAH}_{17} = 0.8\text{-}3.7 \mu\text{g/L}$ antes vertido Erika	SEDERIKA, 2002
Estuario río Sena (Francia)	$\Sigma\text{PAH}_{12} = 1\text{-}25 \text{ ng/L}$	Fernandes et al., 1997
Inglatera y Gales	$\Sigma\text{PAH}_{15} = \text{LD-}0.26 \mu\text{g/L}$, plataforma continental $\Sigma\text{PAH}_{15} = \text{LD-}10.72 \mu\text{g/L}$, estuario	Law et al., 1997
Costa danesa	$\Sigma\text{PAH}_{15} = 33\text{-}76.7 \text{ ng/L}$	Pécseli, 2002
Mar Báltico	$\Sigma\text{PAH}_{15} = 2.5\text{-}21.3 \text{ ng/L}$, aguas superficiales	Witt, 1995
Mar Mediterráneo (Barcelona y Banyuls-sur-Mer)	Barcelona: SML $\Sigma\text{PAH}_{15} = 24.0\text{-}61.9 \text{ ng/L}$ B-sur-Mer : SML $\Sigma\text{PAH}_{15} = 5.2\text{-}36.4 \text{ ng/L}$ Barcelona: SSW $\Sigma\text{PAH}_{15} = 5.1\text{-}29.0 \text{ ng/L}$ B-sur-Mer : SML $\Sigma\text{PAH}_{15} = 5.3\text{-}18.7 \text{ ng/L}$	^a Guitart et al., 2007a
Costa de Italia	SML $\Sigma\text{PAH}_{15} = 1.2\text{-}157 \mu\text{g/L}$ SSW $\Sigma\text{PAH}_{15} = 1.3\text{-}8.60 \mu\text{g/L}$	Cincinelli et al., 2001

^a(PAHs disueltos y particulados); SML: Microcapa superficial; SSW: Agua por debajo de superficie

A continuación también se muestran en la Tabla 1.9, concentraciones de PAHs en zonas costeras después de vertidos accidentales de petróleo.

Tabla 1.9. Niveles representativos de PAHs en agua después de vertidos accidentales

Localización	Niveles después de vertidos accidentales	Referencias
EXXON VALDES		
Bahía Prince William, Alaska	Σ PAH= 10-29.3 ng/L	Neff & Stubblefield, 1995
MAR EGEO		
Rías de Ferrol y Coruña	^a THC: 11-257 μ g/L equivalentes fuel	González et al., 1997
NORTH CAPE		
Rhode Islands, USA	Σ PAH=13.7-49.7 μ g/L, 4 días después del vertido Σ PAH=18.6-22.9 μ g/L, 7 días después del vertido Σ PAH=0.3 μ g/L, 32 días después del vertido	Reddy & Quinn, 2001
ERIKA		
Francia	Σ PAH ₁₇ = 0.6-20.9 μ g/L	SEDERIKA, 2002
BALTIC CARRIER		
Grondsund, Dinamarca	Σ PAH ₁₅ =0.53-1.45 μ g/L, Abril 2001 Σ PAH ₁₅ =0.19-0.41 μ g/L, Junio 2001 Σ PAH ₁₄ =2.8-8.3 ng/L, aguas superficiales (1992-1998)	Pécseli et al., 2002 Witt & Matthäus, 2001
PRESTIGE		
Costa Alántico- Cantábrica	Σ PAH ₁₆ = 0.06-2.09 μ g/L, Diciembre 2002 THC: 0.09-4.84 μ g/L equivalentes criseno Σ PAH ₁₆ = 0.02-1.50 μ g/L, Febrero 2003 Σ PAH ₁₆ = 0.02-1.62 μ g/L, Septiembre 2003	González et al., 2006a
Costa de Galicia	Σ PAH ₂₇ = 0.02-0.26 μ g/L, Febrero 2004	Grueiro-Noche, 2008
Costa Cantábrica	Σ PAH ₂₇ = 0.03-1.0 μ g/L, Febrero 2004 Σ PAH ₂₇ = 0.05-9.0 μ g/L, Septiembre 2004 Σ PAH ₂₇ = 0.05-9.7 μ g/L, Febrero 2005 Σ PAH ₂₇ = 0.03-0.24 μ g/L, Septiembre 2005 Σ PAH ₂₇ = 0.22-1.00 μ g/L, Febrero 2006	Grueiro-Noche, 2008
Ría de Muros, Galicia	2.07×10^3 μ g/L equivalentes criseno (29/11/2002) 0.18-1.43 μ g/L equiv. criseno (Abril-2003)	Nieto et al., 2006
Atlántico y Cantábrico y zona hundimiento-Prestige	Marzo 2003 THC: <0.5-2 μ g/L equivalentes de criseno	Alvarez-Salgado et al., 2006
Zona hundimiento-Prestige	Octubre 2006 THC _{máx} : 38 μ g/L equivalentes criseno	Viñas et al., 2007
A Coruña	^a THC _{máx} : 140 μ g/L equivalentes fuel	Bode et al., 2006
VERTIDO RÍA DE VIGO-AGOSTO 2004		
Vertido ría de Vigo, Agosto 2004	^a THC _{máx} : 353 μ g/L equivalentes fuel (1 día después del vertido) ^a THC _{máx} : 12 μ g/L equivalentes fuel, dos semanas después del vertido	Franco et al., 2004

^a Habitualmente la concentración en equivalentes de fuel suele ser cuanto menos un orden de magnitud mayor debido a que en un patron de fuel no solamente hay hidrocarburos aromáticos

1.2.2. BIOACUMULACIÓN EN ORGANISMOS MARINOS

La bioacumulación se define como la incorporación y retención de una sustancia externa en el interior de un organismo, resultado del balance entre la entrada y la salida de dicha sustancia, debido a la interacción de distintos procesos. Si la fuente de contaminación es sólo el agua, es más apropiado hablar de bioconcentración, aunque se suele usar el término bioacumulación independientemente de la fuente.

La **biodisponibilidad**, es decir, la susceptibilidad de un compuesto para ser incorporado por un organismo, y la **fisiología** del organismo son las principales variables que determinan el grado de acumulación y retención de contaminantes en invertebrados y en peces de ecosistemas marinos.

En cuanto a la fracción biodisponible de los hidrocarburos a los organismos marinos, las características físico-químicas de los compuestos (carácter hidrofóbico), el tipo de sedimento (tamaño de partícula y contenido en materia orgánica), la materia orgánica disuelta en el agua y las características biológicas del organismo (hábitat, alimentación) son los factores con mayor influencia.

Los PAHs más biodisponibles son los que se encuentran disueltos en agua, mientras que los adsorbidos o complejados a materia orgánica disuelta o particulada en la columna de agua y en los sedimentos son generalmente menos biodisponibles a los organismos marinos. Esto es debido a que la incorporación de hidrocarburos particulados necesita de una fase intermedia en la que se produce su paso a la fracción disuelta y posterior inclusión en la fase lipídica del organismo (**Pruell et al., 1987**).

La biodisponibilidad de los PAHs varía de acuerdo a su origen (**Murray et al., 1991**). Se ha observado que los hidrocarburos del petróleo son más fácilmente acumulables por los organismos que los que se generan por combustión de materia orgánica (**McElroy et al., 1989; McGroddy & Farrington 1995**). Los PAHs “petrogénicos” se introducen directamente en el ambiente marino en forma disuelta, coloidal o asociados a partículas en suspensión, mientras que los “pirolíticos” están fuertemente asociados a partículas de fuentes pirolíticas (**Benlahcen et al., 1997**).

Por otro lado entre los factores fisiológicos que influyen en la cantidad de PAHs en un organismo se encuentran el contenido lipídico y la tasas de ingesta y eliminación (difusión, metabolismo y excreción).

La acumulación de contaminantes, ocurre cuando la tasa de ingesta es mayor que la tasa de eliminación. La tasa de ingesta está gobernada externamente por la biodisponibilidad de los PAHs del ambiente circundante, la cual está relacionada con la hidrofobicidad. El coeficiente de partición octanol-agua K_{OW} es usado a menudo para expresar la hidrofobicidad, este coeficiente es una medida de la afinidad química del contaminante por el octanol (usado como sustituto de los lípidos del organismo) frente al agua. La solubilidad de los PAHs disminuye al aumentar K_{OW} , por lo que los PAHs de bajo peso molecular, dos-tres anillos, son relativamente más solubles que los compuestos de elevado peso molecular que tienen una fuerte tendencia a ligarse a partículas y materia orgánica disuelta (**Baussant et al., 2001a y b**). Normalmente el coeficiente K_{OW} alcanza valores muy altos para la mayoría de contaminantes hidrófobos, incluyendo los hidrocarburos, por lo que se suele usar con más frecuencia el logaritmo del K_{OW} ($\log K_{OW}$). La bioconcentración de PAHs de una solución acuosa por organismos marinos es directamente proporcional al $\log K_{OW}$ (**Neff, 2002**). La bioacumulación de PAHs a través de sedimentos y alimentos implica un paso intermedio, por lo que la biodisponibilidad de PAHs en estos compartimentos es menor que la de los PAHs en agua (**Baumard et al., 1999a**).

Por otro lado, la ingesta está influenciada internamente por factores biológicos, como tamaño del organismo, tasa de respiración, tasa de crecimiento, muchos de ellos intrínsecos a las especies, interdependientes entre sí y a menudo influenciados por factores ambientales como pH, temperatura, O_2 y salinidad.

La eliminación puede producirse por difusión cuando la concentración en el exterior es menor que la concentración presente en el tejido. Esta eliminación pasiva puede ser rápida para PAHs de bajo peso molecular pero muy lenta para PAHs con alto K_{OW} y bajas solubilidades (**Meador et al., 1995**). Sin embargo la mayoría de los organismos marinos, son capaces de metabolizar determinados PAHs mediante reacciones enzimáticas que transforman los compuestos hidrofóbicos en metabolitos más polares y solubles que pueden ser excretados más fácilmente por medios activos o pasivos. El llamado sistema MFO (oxidasas de función mixta) se ha localizado tanto en vertebrados como en invertebrados, y cuando es inducido por la exposición a PAHs u otros contaminantes orgánicos polares se aumenta la actividad en el hígado y otros tejidos. El sistema está constituido por monooxigenasas ligadas al citocromo P-450, término que se atribuye a una cadena de transporte de electrones que tiene por aceptor final al citocromo P-450. El

mejillón silvestre tiene una actividad MFO muy baja por lo que la eliminación de los hidrocarburos bioacumulados tiene lugar principalmente por equilibrio pasivo con el medio externo.

El efecto de la metabolización, es el aumento de la tasa de eliminación que también puede verse influenciada por factores ambientales como temperatura y salinidad, factores fisiológicos como estado reproductivo, edad, sexo así como la ruta de ingestión o la hidrofobicidad.

1.2.3.1. Bioacumulación en moluscos: *Mytilus galloprovincialis*

Todos los moluscos pueden acumular en mayor o menor medida contaminantes disueltos en agua y algunos además, pueden acumular contaminantes del sedimento. La acumulación de agua puede ser a partir de las formas disueltas (fundamentalmente a partir de las branquias u otros órganos permeables en contacto con ella) o particulada (por ingestión), mientras que la acumulación del sedimento puede ser por contacto directo, ingestión de partículas o por disolución previa de los contaminantes en el agua intersticial. La importancia relativa del sedimento o el agua en la incorporación de contaminantes en los moluscos depende de su hábitat y tipo de alimentación.

En el caso de los moluscos bivalvos filtradores que no ingieren sedimento ni se alimentan de especies incrustantes, la incorporación de contaminantes se realiza fundamentalmente a partir del agua, bien en fase disuelta o particulada. La presencia de contaminantes en el sedimento tiene un menor efecto sobre estas especies, salvo en caso de resuspensión del mismo.

El mejillón silvestre es un molusco bivalvo sésil de sustrato duro que se encuentra en la zona intermareal y primeros metros de la zona sublitoral. Se alimenta de fitoplancton, filtrando agua y reteniendo partículas de materia orgánica en suspensión existentes en el agua.

La velocidad de filtración, es decir, la cantidad de agua que atraviesa las branquias por unidad de tiempo guarda relación con el tamaño del mejillón (los mejillones grandes filtran mucho más que los pequeños en términos absolutos, y mucho menos que estos en proporción al peso del animal), con la temperatura (a mayor temperatura mayor filtración) e incluso con la cantidad de alimento que tiene el agua, pues el mejillón y los bivalvos en general, pueden regular dentro de ciertos límites, la cantidad de alimento que ingieren, aumentando la velocidad de filtración cuando hay poco alimento disponible y disminuyéndola cuando el alimento es muy abundante. El mejillón silvestre puede alcanzar

velocidades de filtración de hasta 4 litros a la hora (**Boehm et al., 1996**). En la filtración no se retienen todas las partículas que lleva el agua, sino que se produce una cierta selección. En primer lugar las partículas muy pequeñas (menores de $3\mu\text{m}$) pueden atravesar los poros de las branquias sin ser retenidas, y las muy grandes (de más de $80\mu\text{m}$ de longitud y de $15\mu\text{m}$ de anchura) o muy pesadas, son rechazadas y expulsadas de nuevo al exterior.

De este modo, el mejillón es capaz de incorporar y acumular en sus tejidos hidrocarburos en concentraciones considerablemente superiores a las del agua en la que se encuentra, alcanzando factores de concentración muy altos (**Baumard, 1998b y c; Baumard, 1999b, Baussant et al., 2001a y b; Farrington et al., 1982; Murray et al., 1991; Neff, 2002**).

La incorporación de hidrocarburos en el mejillón tiene lugar fundamentalmente en forma disuelta, a través de las branquias o el manto, por lo que su biodisponibilidad viene determinada fundamentalmente por su solubilidad en agua, siendo más biodisponibles los hidrocarburos más solubles (**Neff, 2002**). Sin embargo el mejillón puede incorporar hidrocarburos en forma particulada, tanto asociados a partículas en suspensión, como formando agregados lipídicos. **Tronczynski et al. 2004**, encontraron que los mejillones afectados por el vertido del Erika acumularon una gran cantidad de PAH ingiriendo directamente partículas de fuel.

El metabolismo de los hidrocarburos en el mejillón es muy limitada, como ocurre en la mayoría de los moluscos bivalvos, por lo que la eliminación de hidrocarburos se debe fundamentalmente a procesos de difusión pasiva o excreción (**Meador et al., 1995**).

1.2.3.2. Bioacumulación de hidrocarburos asociados a vertidos accidentales

En el caso de hidrocarburos procedentes de un vertido, la exposición del mejillón silvestre varía de forma importante en función de la fase del vertido. La exposición del mejillón de roca es poco importante en un primer momento, cuando el vertido se encuentra en su totalidad en la columna de agua, sin embargo, aumenta cuando el vertido llega a la costa y se deposita en grandes cantidades sobre la zona intermareal.

En la primera fase del vertido, el mejillón silvestre está expuesto principalmente a los hidrocarburos de menor peso molecular y mayor solubilidad en agua, Fen y Ant entre los estudiados en este trabajo. Se han encontrado factores de bioconcentración para el Fen hasta 880-1020 (**Neff, 2002**). El tiempo necesario para llegar al equilibrio entre el agua y el mejillón es proporcional al K_{ow} (**Baussant et al., 2001a y b**) pudiéndose alcanzar para el caso del Fen en varios días (**Bjork & Gilek, 1996**). La eliminación de estos hidrocarburos

tiene lugar en pocos días y los tiempos de vida media son proporcionales al K_{OW} , oscilando desde horas hasta los 14 días para el caso del Fen (**Bjork & Gilek, 1996**). La eliminación no tiene lugar a una tasa constante si no que tiene lugar de forma rápida al principio y más lentamente al cabo de pocos días (**Rantamäki, 1997**) lo que ha sido comprobado con mejillón afectado por el vertido del Prestige (**Nieto et al., 2006**). La teoría más aceptada es la existencia de dos compartimentos, uno de eliminación rápida que correspondería con PAHs ligados débilmente y otro de eliminación más lenta con PAHs ligados fuertemente. Además de la hidrofobicidad del hidrocarburo, el tipo de exposición también afecta a la eliminación de hidrocarburos de bajo peso molecular en el mejillón. Los mejillones sujetos a exposiciones crónicas, muestran menores tasas de eliminación (**Farrington et al., 1982; Meador et al., 1995; Neff, 2002**) ya que la duración de la exposición puede afectar al reparto entre los dos compartimentos, de modo que la proporción de hidrocarburos acumulados en el compartimento de eliminación lenta aumenta con el tiempo de exposición, implicando una menor tasa de eliminación global.

Cuando el vertido llega a la costa, una parte importante de los hidrocarburos más volátiles y solubles se han perdido y el vertido está enriquecido en compuestos de mayor peso molecular y menor solubilidad. En este fuel, permanecen los PAH que no se evaporan y que apenas han sufrido pérdidas por disolución. Predominan PAHs de peso molecular medio (Pir, Fluo, Cris y BaA) aunque también se pueden encontrar cantidades moderadas de PAHs de mayor tamaño como los benzopirenos o benzofluorantenos. Los factores de bioconcentración de estos hidrocarburos son mucho mayores que los de los PAHs de menor tamaño y el tiempo necesario para alcanzar la situación de equilibrio se sitúa entre los 20 y 40 días para la mayoría de PAHs de 3 a 5 anillos aromáticos (**Pruell et al., 1986**).

En la última fase del vertido la contaminación se limita al sedimento, y se pueden encontrar PAHs de elevado peso molecular asociados a partículas y a la materia orgánica. En esta fase se recuperan las condiciones anteriores al vertido, en lo que se refiere a concentración de hidrocarburos en la columna de agua. En mejillones expuestos a vertidos como en el caso del Mar Egeo (**Porte et al., 2000**) o del Erika (**Tronczynsky et al., 2004**) se comprobó como después de varios meses de disminución de la cantidad de hidrocarburos en el mejillón, la concentración de PAHs aumentó repentinamente, lo cual se asoció a la resuspensión de sedimento debido a temporales aumentando así la concentración de PAHs en el agua. Se estima, que una vez desaparecida la fuente de PAHs, el mejillón podría tardar entre 1 y 6 meses en eliminar los PAHs acumulados, siempre y cuando no se produzcan nuevos episodios de contaminación (**Bocquené et al., 2004**).

1.2.3.3. Capacidad selectiva de biotransformación del mejillón silvestre

Aunque la capacidad de metabolización del mejillón es poco importante, se ha comprobado que algunos de los PAHs más importantes entre los que se encuentran los más cancerígenos y peligrosos para el hombre, como los benzopirenos, pueden ser metabolizados.

La escasa correlación entre las concentraciones de hidrocarburos de bajo peso molecular como Fen y Ant entre mejillón y sedimento (siempre que este no sea la fuente de contaminación) respecto a otros hidrocarburos de mayor peso molecular, puede explicarse por su mayor solubilidad y biodisponibilidad a los organismos marinos. Sin embargo, también se han observado bajos niveles de correlación con determinados PAHs de alto peso molecular que se encuentran principalmente asociados a partículas.

La comparación de concentraciones individuales de PAHs en sedimentos y mejillón silvestre ha permitido demostrar una biotransformación preferencial de BaP frente al BeP. Cuando se compara la acumulación dos compuestos isómeros como el BeP y el BaP, se observa que el BeP se acumula en mejillón silvestre hasta 5 veces más que su isómero estructural. La relación BeP/BaP (concentración de BeP dividida por la concentración de BaP) es siempre mayor en el tejido de mejillón que en el sedimento adyacente, además la relación BeP/BaP presenta en mejillón una variación estacional no descrita en sedimentos (**Baumard et al., 1999b**). Anteriormente se habían descrito también resultados que evidenciaban una mayor bioacumulación de BbF respecto a su isómero BkF (**Pruell et al., 1986**), observándose también diferencias apreciables en las tasas de depuración y en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, mayores en el primer caso.

Las dos principales rutas de biotransformación metabólica que pueden ser consideradas son biotransformación química y enzimática. Existen evidencias de activación metabólica enzimática vía formación de un epóxido, dihidro diol y dihidrodiol epoxido en una región “bahía”, (ambos PAHs tienen al menos una región “valle” donde llevar a cabo la biotransformación) cuyo primer paso estaría la formación de un radical catiónico formado por la pérdida de un electrón de una molécula de PAH, y dado que el BaP tiene un hidrógeno sólo (un hidrógeno unido a un carbono que no tiene un C-H adyacente) y el BeP no lo presenta, parece mas fácil la formación del radical catiónico en el BaP (**Baumard et al., 1998a**).

Según estos resultados, parece claro que el mejillón es capaz de metabolizar algunos isómeros de PAHs de peso molecular medio y elevado, y que estas transformaciones

afectan a la cantidad de PAHs acumulados y a la relación entre isómeros en el tejido del mejillón y a la velocidad de depuración.

1.2.3.4. Bioacumulación de PAHs en mejillón silvestre en función de su exposición a distintos compartimentos de la columna de agua

El mejillón silvestre está expuesto principalmente a la contaminación presente en la columna de agua, sin embargo dentro de ésta se pueden considerar tres fases distintas, la disuelta, la coloidal y la fase particulada. El reparto de compuestos hidrofóbicos entre estas tres fases está gobernada de acuerdo a sus propiedades físico-químicas (solubilidad, K_{OW} y masa molecular) (**Schwarzenbach et al., 2003**), por lo que la distribución de PAHs varía entre estos compartimentos. La exposición del mejillón a contaminantes de diferentes compartimentos ambientales dará lugar a diferente contenido en el tejido del organismo. Se pueden distinguir fundamentalmente cuatro casos:

- Un primer caso ocurre cuando el mejillón silvestre localizado en la interfase agua-aire (0-1 metro de la superficie) está rodeado de agua con una turbidez baja (SPM: materia particulada suspendida $< 1\text{mg/l}$). En estas condiciones el mejillón está principalmente expuesto a la fracción disuelta de los contaminantes, es decir, a los hidrocarburos de menor peso molecular y más solubles en agua. Los hidrocarburos penta y hexaaromáticos son hasta 5 veces menos acumulados que los triaromáticos (**Baumard, 1999a**)
- Un segundo caso se presenta cuando el mejillón silvestre está localizado en grandes puertos, muelles o malecones sin contacto con el sedimento y donde la presencia de petróleo en la superficie del agua puede, en ocasiones, apreciarse visualmente por difracción de la luz. En este caso los organismos están principalmente expuestos a hidrocarburos del petróleo, acumulando preferentemente Fen (el más soluble de los PAHs estudiados) pero también hidrocarburos tetraaromáticos, que están presentes de forma abundante en el petróleo.
- Hay que destacar en estos casos la importancia de la microcapa superficial, definida operacionalmente como el milímetro superior de la superficie del agua (1-1000 μm), y que juega un papel fundamental en el transporte y transformación de contaminantes en el medio marino (**Gesamp, 1995**). Diversos estudios, han

demostrado un alto grado de enriquecimiento en PAHs, especialmente en componentes particulados en áreas costeras densamente urbanizadas e industrializadas, así como un predominio de fuentes petrogénicas y pirolíticas en la fracción disuelta y particulada respectivamente. (Cincinelli et al., 2001; Guitart et al., 2007a; Liu & Dickhut, 1997). Este enriquecimiento se ha observado también después de vertidos accidentales de petróleo (Guitart et al., 2007b).

- Un tercer caso es el de mejillón en contacto o con estrecha relación con la superficie del sedimento. Aunque la turbidez sea baja, el mejillón está expuesto a una fracción importante de partículas resuspendidas del sedimento además de la fracción soluble de los hidrocarburos. En este caso (aunque no hay una buena correlación con el log K_{ow}) los hidrocarburos de menor peso molecular siguen todavía siendo los acumulados en mayor extensión que los de alto peso molecular.
- Un último caso ocurre cuando el mejillón silvestre está localizado en aguas con turbidez alta, con lo que estarían expuestos a la fracción particulada. En este caso no hay acumulación preferencial por los PAHs más solubles y el contenido en PAHs refleja el contenido del sedimento.

Se ha observado como otros factores, como eventos tormentosos, también pueden influir en el contenido de PAHs del mejillón silvestre (Baumard et al, 2001). Comparando mejillón recogido en el mismo punto y en la misma época del año, tras un periodo de calma (sin viento durante varios días) y por el contrario tras un evento tormentoso, éste mostraba un contenido de PAHs 1.4 veces mayor después de una tormenta que en tiempo de calma y con un perfil de PAHs también diferente. Después de un periodo de calma, el mejillón acumula preferentemente hidrocarburos de bajo peso molecular y más solubles. Después de una tormenta, se produce una resuspensión de partículas y los bivalvos quedan expuestos a la contaminación adsorbida en estas partículas.

1.2.4. TOXICIDAD

Los efectos negativos de los contaminantes químicos en el medio marino perjudican en mayor o menor medida en función de las concentraciones existentes en el medio y éstos pueden agruparse en daños para el hombre (al consumir productos del mar) y daños para la biota marina.

Aunque la toxicidad aguda de muchos PAHs en animales de experimentación suele ser baja, los niveles de estos compuestos son habitualmente objeto de estudio en el medio ambiente marino por sus efectos tóxicos a medio y largo plazo. Como consecuencia de sus diferentes propiedades fisico-químicas, en concreto su solubilidad, el comportamiento en el ambiente acuático de los PAHs de bajo y alto peso molecular es muy diferente (**Law & Klungsoyr, 2000**). Los PAHs de bajo peso molecular (dos, tres anillos aromáticos) son, en general, moderadamente tóxicos aunque pueden serlo directamente para los organismos marinos. Por otro lado, muchos PAHs de elevado peso molecular (que contienen cuatro o más anillos aromáticos) son mutagénicos y teratogénicos (**Meador et al., 1995**) y además los metabolitos de estos PAHs son potenciales carcinógenos para los animales y humanos, siendo el BaP uno de los principales exponentes.

Se han usado diferentes ecuaciones para estimar la *toxicidad aguda* de los PAHs (**Batelle, 2000; Lee et al., 2001**) resultando para el caso de PAHs de bajo peso molecular, toxicidades (LC_{50}) por debajo de la solubilidad, mientras que para PAHs de peso molecular iguales o mayores al Criseno la concentración tóxica supera la solubilidad, por lo que soluciones saturadas de estos PAHs podrían no ser tóxicas a los organismos marinos. Esta relación entre toxicidad e hidrofobicidad (indicada por el $\log K_{ow}$) está basada en la suposición razonable de que los PAHs son tóxicos no selectivos, al menos bajo condiciones de exposición aguda. Su toxicidad depende de que se alcance una concentración crítica en los tejidos de los organismos marinos. Esta concentración se alcanza cuando la actividad de los hidrocarburos en el medio (proporcional al cociente entre la concentración en la disolución y la concentración de saturación) alcanza un determinado valor que depende del equilibrio de partición. La concentración crítica para la mayoría de los PAHs se encuentra en el rango de 564 a 1110 $\mu\text{g/g}$ p.h. (**McCarty & Mackay, 1993**) usando como “end point” la concentración letal. Usando un “end point” más conservativo cuya concentración pueda causar un efecto perjudicial en un cinco por ciento de los organismos del medio después de una exposición crónica varía desde 4.69 $\mu\text{g/g}$ p.h. para el BaP hasta 7.69 para el Naf (**Van Leeuwen et al, 1992**). Estudios

experimentales de toxicidad han demostrado una mayor afectación de embriones, larvas y juveniles. Las concentraciones mínimas suficientes en tejido de mejillón para predecir anomalías en huevos de arenques después del vertido del Exxon Valdes, varían desde 1.0 a 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. y entre 4.2. y 15.3 para producir efectos letales (**Carls et al. , 2002**).

En el caso de los PAHs, también hay que tener en cuenta, que algunos de ellos, además de la toxicidad directa, muestran un aumento de la toxicidad tras exposición a la luz ultravioleta, especialmente hidrocarburos aromáticos de elevado peso molecular (**Ankley et al., 1994**). Sin embargo, también se ha descrito para el Ant, Fluo y Pir toxicidad fotoinducida (**Pelletier et al., 1997**). La fototoxicidad en el medio marino puede ser importante cuando grandes cantidades de PAHs se han liberado después de un vertido de petróleo, especialmente si el producto vertido es un fuel pesado con una mayor concentración de PAHs fototóxicos (**Pelletier et al., 1997**)

La exposición a los PAHs está asociada con diferentes efectos que incluyen toxicidad cardiovascular, en la reproducción (**Carls et al., 1999**), en la médula ósea, supresión del sistema inmune (**Dunier & Siwicki, 1993**) o toxicidad en el hígado, no obstante el efecto tóxico más importante resultado de la exposición a los PAHs es el cáncer (**Collins et al., 1998**).

1.2.4.1. Efectos Carcinogénicos

La relación entre exposición a agentes químicos y cáncer comenzó en el siglo XVIII cuando Sir Percibal Pott, un cirujano inglés, descubrió una prevalencia anormalmente elevada entre los deshollinadores de cierta edad, de un tipo de tumor maligno en los genitales, que no se daba en otros pacientes que acudían a su consulta. Un siglo más tarde, se describieron tumores similares en trabajadores de la producción de parafinas a partir de aceite en Escocia, y a principios del siglo XX, se mostró que el contacto continuado con aceites y alquitranes a través de la piel conducían a cáncer de piel en algunos grupos de población. Todo ello apuntaba claramente como causa a derivados del petróleo y el carbón, pero los primeros intentos de inducir tumores en ratas y perros dieron resultados negativos. Hubo que esperar hasta 1915 para que los patólogos japoneses Yamagawa e Ichikawa (1918) dejaran bien establecido, esta vez, aplicando el producto en orejas de conejo, que el alquitrán inducía cáncer de piel.

A principios del siglo XX algunos investigadores estaban convencidos que los efectos del alquitrán de hulla no estaban tan relacionados con una agresión de tipo mecánico sino con una de tipo químico. La identificación subsecuente y el aislamiento de los compuestos químicos responsables fué una larga tarea, dada la gran complejidad de la composición del alquitrán, que, no obstante se vio facilitada por una particularidad: son fluorescentes. Los primeros hidrocarburos obtenidos químicamente puros fueron el BaA y más tarde el dbahA que fué el primero en demostrar tener capacidad carcinogénica. En 1933, Cook, Hewett y Hieger aislaron a partir de dos toneladas de alquitrán el principal componente cancerígeno. Este compuesto fue identificado como BaP y estudios subsiguientes llevaron al reconocimiento de que este último compuesto era el principal responsable del poder tumorígeno del alquitrán de hulla y de la característica fluorescencia de determinadas fracciones. También otros investigadores como Kennaway hallaron que se podían obtener compuestos carcinógenos similares sometiendo a altas temperaturas y pirólisis no sólo el petróleo, sino también el isopreno y el acetileno, así como el colesterol, las levaduras o el músculo de los animales. Muchos PAHs han sido actualmente caracterizados y varios son carcinogénicos cuando han sido probados como compuestos puros en animales de laboratorio.

En la actualidad, la idea central de lo que se cree es el mecanismo de inducción del cáncer por productos químicos es que los compuestos cancerígenos son, o se convierten metabólicamente, en reactivos electrofílicos que ejercen sus efectos biológicos por interacción covalente con macromoléculas celulares, tales como ADN, ARN o proteínas. La existencia de regiones bahía estabilizan estos intermedios electrofílicos aumentando la tendencia de interacción (**Sloss & Smith, 1993**).

Muchos de los PAHs estudiados en este trabajo son considerados carcinogénicos por distintas organizaciones gubernamentales e independientes (Tabla 1.10). En 1983 y 1987, la Agencia Internacional de Investigación en el Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer) dentro de un programa monográfico clasificó 48 PAHs según su probable carcinogenicidad en humanos (**IARC, 1987**). De acuerdo a la última lista de agentes evaluados por el IARC publicada en Mayo de 2008, el BaP se encuentra clasificado como grupo 1, carcinogénico para el hombre, categoría que se aplica cuando existen pruebas suficientes de carcinogenicidad en humanos o excepcionalmente, como es en este caso, si las pruebas en humanos no son suficientes pero si lo son en animales de

experimentación y existen pruebas contundentes en humanos expuestos de que el agente actúa mediante mecanismos relevantes para la carcinogenicidad. Como grupo 2A (probablemente carcinogenico para el hombre) se encuentra el dBahA, esta categoría se usa cuando existen pruebas limitadas de la carcinogenicidad en humanos y pruebas suficientes en experimentación animal (**IARC, en preparación**). Por último BaA, Cris, BbF, BkF, In123cdP y recientemente el Naf (**IARC, 2002**) se encuentran clasificados como grupo (2B) posiblemente carcinogénicos en humanos. Esta categoría incluye compuestos para los que existen pruebas limitadas de carcinogenicidad en humanos y pruebas insuficientes de carcinogenicidad en experimentación animal.

La EPA también clasifica los PAHs según su carcinogenicidad. BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, dBahA e In123cdP están clasificados como B2, es decir, probables carcinógenos en humanos al disponer de pruebas suficientes a partir de estudios en animales, pero hay falta de información o pruebas inadecuadas a partir de estudios epidemiológicos. El Naftaleno esta clasificado como grupo C, posible carcinógeno humano, al disponer de pruebas limitadas en animales y ausencia de información en humanos. El resto son considerados como grupo D, no clasificables como carcinógenos humanos al no existir pruebas adecuadas en humanos y animales o por no haber información disponible (**IRIS, 2008**).

El Instituto Nacional de Ciencias Medioambientales y de la salud (NIEHS, National Institute of Environmental Health Sciences) incluye también 15 PAHs en su 11th Report on Carcinogens (revisado en Junio de 2005). Entre los estudiados en este trabajo se encuentran el BaA, BbF, BkF, BaP, dBahA e In123cdP como sustancias que razonablemente se espera que sean carcinógenos en humanos (evidencia limitada de carcinogeneidad en humanos pero evidencia suficiente en experimentos con animales (**NIEHS, 2005**)). En el 12th Report on carcinogens de próxima publicación no se encuentran otros PAHs entre las sustancias candidatas.

Del mismo modo, el Programa Internacional de seguridad química (IPCS) recopilando todos los estudios disponibles relativos a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (**IPCS, 1998**) ha identificado 8 PAHs, para los cuales el potencial cancerígeno está fuertemente sustentado (Tabla 1.10).

Por ultimo, en el ámbito de la Unión Europea la política de prevención y control de los productos químicos está coordinada por las Directivas y Reglamentos que regulan las

sustancias y preparados químicos peligrosos. Estas directivas consideran 7 hidrocarburos aromáticos carcinogénicos de categoría 2, es decir sustancias que pueden considerarse carcinogénicas para el hombre, puesto que se dispone de suficientes elementos para suponer que la exposición del hombre a tales sustancias puede producir cáncer. Dicha presunción se fundamenta generalmente en estudios apropiados a largo plazo en animales y/o en otro tipo de información pertinente. El Naf está encuadrado en la categoría 3, sustancia cuyos posibles efectos carcinogénicos en el hombre son preocupantes, pero de la que no se dispone de información suficiente para realizar una evaluación satisfactoria.

Tabla 1.10. Clasificaciones de distintos PAHs respecto a su carcinogenicidad

PAH	Carcinogenicidad Union Europea ²	Carcinogenicidad (IPCS)	Carcinogenicidad USEPA Grupo	Carcinógenos NIEHS NTP	Carcinogenicidad IARC Grupo
Naf	Categoría 3	Cuestionable	C	X	2B
Ace		Cuestionable	D	-	3
Aci		-	-	-	-
Fl		Negativo	D	-	3
Fen ¹		Cuestionable	D	-	3
Ant ¹		Negativo	D	-	3
Fluo ¹		Positivo	D	-	3
Pir ¹		Cuestionable	D	-	3
BaA ¹	Categoría 2	Positivo	B2	X	2B
Cris ¹	Categoría 2	Positivo	B2	-	2B
BeP ¹	Categoría 2	Cuestionable	-	-	3
BbF ¹	Categoría 2	Positivo	B2	X	2B
BkF ¹	Categoría 2	Positivo	B2	X	2B
BaP ¹	Categoría 2	Positivo	B2	X	1
BghiP ¹		Negativo	D	-	3
dBahA ¹	Categoría 2	Positivo	B2	X	2A
In123cdP ¹		Positivo	B2	X	2B

¹ Compuestos estudiados en este trabajo

² Reglamento 1907/2006 (REACH) que regula los productos químicos en la Unión Europea

IPCS: International Programm On Chemical Safety

USEPA: United States Environmental Protection Agency

IARC: Internacional Agency for Research on Cancer

NTP: National Toxicology Program. Report on carcinogens, eleventh edition (clasificadas como razonablemente esperables carcinógenos humanos)

Después de un vertido, la comparación y evaluación en cuanto a la toxicidad de los datos de PAHs obtenidos resulta complicado debido a que hay un gran número de hidrocarburos que pueden ser monitorizados y su comportamiento, forma y efectos varía ampliamente (Law et al., 2002). Por ello, el potencial tóxico de los PAHs se evalúa a menudo en base a factores de equivalencia tóxica (TEFs) (Law et al., 2002; Nisbet & Lagoy, 1992; Pikkarainen et al., 2004a y b). Pueden encontrarse distintos grupos de TEFs en la literatura (Tabla 1.11) que difieren en el modo en que estos factores han sido calculados, aunque todos ellos están basados en el valor unitario de BaP ya que los datos toxicológicos disponibles para este compuesto son mucho mayores que para cualquier otro.

Tabla 1.11. Factores de equivalencia tóxica para PAHs

Compuesto	USFDA	KSIR carcinogénico	KSIR mutagénico	OEHHA	USEPA	Nisbet & LaGoy (1992)
dBahA¹	1.05				1.00	5.00
BaP¹	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
In123cdP¹	0.25			0.1	0.1	0.1
Pir¹	0.13	0.081	0.2			0.001
BbF¹	0.11			0.1	0.1	0.1
BkF¹	0.07			0.1	0.01	0.1
BghiP¹	0.03					0.01
Fluo¹	0.02					0.001
BaA¹	0.014	0.0145	0.62	0.1	0.1	0.1
Cris¹	0.013	0.0044	0.37	0.01	0.001	0.01
Ant¹		0.32	0.06			0.01
Ace						0.001
Aci						0.001
Fl						0.001
2MNaf						0.001
Naf						0.001
Fen¹						0.001

USFDA: US Food and Drug Administration; KSIR: Kuwait Institute for Scientific Research
OEHHA; Office of Environmental Health Hazard Assessment of the Californian
USEPA: United States Environmental Protection Agency

¹Compuestos determinados en este trabajo

1.2.5. LEGISLACIÓN

1.2.5.1. Acuerdos internacionales adoptados para la protección del medio ambiente marino

Durante siglos la aproximación internacional al océano reflejaba los intereses políticos y económicos de los dos usos predominantes del mar: la navegación y la pesca. Las leyes internacionales y las prácticas sobre el medio marino se basaban en la soberanía nacional sobre los recursos naturales y la libertad absoluta de los mares más allá del límite territorial. Al acabar el siglo XIX los acuerdos multilaterales o bilaterales relativos al océano eran relativamente escasos.

La protección y la conservación para la gestión de los recursos naturales emerge en los años 1940 y origina diferentes acuerdos, especialmente sobre temas pesqueros y de navegación, pero sólo a partir de la segunda mitad del siglo XX se fue reconociendo gradualmente que el mundo oceánico era algo más que un soporte de líneas de navegación y de bancos de pesca, y que necesitaba ser protegido y regulado por múltiples usos, potencialmente conflictivos.

La contaminación marina se contempló como un tema ambiental sobre todo después de la constitución de Naciones Unidas, aunque inicialmente la atención se centraba en el petróleo. Debido al incremento del tráfico marítimo, la llegada a las costas de residuos de operaciones de barcos y los accidentes de petroleros comenzaban a ser abundantes atrayendo la atención del público, de los medios de comunicación y de los políticos. La Conferencia sobre el Medio Ambiente Humano de Naciones Unidas, celebrada en Estocolmo en 1972, señala el arranque de instrumentos legales internacionales y sirvieron de marco conceptual para las políticas que se han establecido en las últimas décadas, reconociéndose la necesidad de proteger los océanos de otros daños más allá de la contaminación por petróleo.

Una de las consecuencias de esta conferencia fue la convocatoria por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) de una reunión intergubernamental sobre la protección del Mediterráneo donde se acordó un Plan de Acción del Mediterráneo (PAM) y preparar el proyecto de un **Convenio de Barcelona para la protección del Mar Mediterráneo contra la contaminación.**

En una primera fase, el Convenio contemplaba, entre otras obligaciones, la planificación integrada del desarrollo y la gestión de los recursos y la investigación y vigilancia de la contaminación. En una segunda fase se acordó reducir y eliminar gradualmente para el año

2005 los vertidos y las emisiones de sustancias tóxicas, persistentes y bioacumulables hasta niveles que no presentaran peligro para el hombre o la naturaleza. Recientemente las partes contratantes del Convenio impulsan la iniciativa “De-Pollute the Mediterranean by 2020” con la participación del Plan de Acción del Mediterráneo, junto con la Estrategia Marina Europea.

El **Convenio OSPAR para la Protección del Medio Ambiente marino del Atlántico Nordeste**, se estableció en una reunión ministerial de las Comisiones de Oslo y París en 1992, sustituyendo a partir de entonces los Convenios de Oslo y París. Fue ratificado por España en 1994 y entró en vigor en 1998, por lo que a partir de esa fecha es de obligado cumplimiento para las Partes contratantes (todos los países ribereños o con cuencas vertientes al Atlántico excepto Rusia, además de la Unión Europea).

Entre las actividades más importantes reguladas por el convenio hay que citar el conseguir una reducción importante de vertidos y emisiones de sustancias tóxicas persistentes y susceptibles de bioacumulación, estableciendo el año 2020 como límite para que los niveles de contaminación del océano vuelvan a los naturales, sin intervención del hombre. Todos los países ribereños deben cumplir con las Directivas (76/464/EEC e “hijas” texto europeo de base relativo a la contaminación causada por el vertido de sustancias peligrosas. Entre otros instrumentos básicos para combatir la contaminación marina en el ámbito mundial están el **Convenio de Londres** junto al protocolo de 1996 y el **Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques (1973) y su Protocolo (1978) MARPOL 73/78**.

Entre las decisiones más importantes que se derivan del Convenio de Londres están: la moratoria de vertidos de residuos radiactivos desde buques en el mar; la prohibición de vertidos de residuos industriales al mar desde buques o la prohibición de exportar residuos destinados a ser vertidos al mar en países no firmantes del Convenio.

Por otro lado el Convenio MARPOL determina por un lado, las medidas de prevención que han de adoptar todos los buques para reducir en lo posible la contaminación del mar por vertido de los residuos generados a bordo como consecuencia de su actividad y, por otro, establece el compromiso entre los Estados firmantes para dotar a sus puertos de instalaciones adecuadas para la recepción y el tratamiento de esos residuos.

1.2.5.2. Legislación Comunitaria y Nacional

La política ambiental de la Unión Europea (UE) reconoce el importante patrimonio ambiental de las zonas costeras así como la elevada presión que soportan, principalmente debido al desarrollo urbano y del sector turismo y pesquero, sin embargo, existen pocas medidas políticas que se refieran específicamente a las zonas costeras. La legislación ambiental de la UE aborda principalmente las cuestiones relativas a la calidad de las aguas marinas y el aporte de contaminantes y en menor medida la protección de los hábitats costeros. La seguridad marítima y la prevención de la contaminación marina son materias reguladas por abundante normativa por la Administración Española, en muchos casos por la sucesiva adaptación de normas comunitarias.

A continuación se detallan concretamente las directivas europeas y normas nacionales que regulan directa o indirectamente el control de niveles y emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en distintos medios. Entre ellas cabe destacar:

- La Directiva 2000/60 del Parlamento y Consejo Europeos por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de *aguas* incluye medidas específicas para la reducción de vertidos, emisiones y pérdidas de sustancias prioritarias y la interrupción o supresión gradual de los vertidos, emisiones o pérdidas de las sustancias peligrosas prioritarias. Las sustancias peligrosas se definen en la Directiva Marco del Agua como “sustancias o grupos de sustancias que son tóxicas, persistentes y pueden causar bioacumulación, y otras sustancias o grupos de sustancias que entrañen un riesgo análogo”. La lista de sustancias prioritarias (Anexo X de la Directiva 2000/60) fue aprobada en la decisión 2455/2001 del Parlamento europeo y del Consejo e incluye determinados Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos como sustancias peligrosas prioritarias, concretamente Benzo(a)Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(ghi)Perileno, Benzo(k)Fluoranteno, e Indeno(1,2,3-cd)Pireno. Antraceno y Naftaleno, también están incluidas como sustancias prioritarias sujetas a estudio para su identificación como posible sustancia peligrosa prioritaria. Por último el Fluoranteno figura en la lista de sustancias prioritarias como indicador de otros hidrocarburos poliaromáticos más peligrosos.
- La transposición al derecho español de la Directiva 2000/60 no ha supuesto una modificación sustancial de nuestro ordenamiento, si no el desarrollo de algunos aspectos parciales, aunque fundamentales, de las normas españolas. La Ley de

Aguas (RD 1/2001) y la Ley de Costas (22/1988) constituyen el cuerpo básico afectado por la Directiva. El RD 606/2003 por el que se modifica el RD 849/1986 que aprobaba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (RDPH) determina en la disposición adicional tercera que entre las sustancias peligrosas a las que se refiere el RDPH se incluyen las sustancias definidas en la decisión 2455/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo. También supone una transposición de la Directiva Marco, el artículo 129 de la Ley 62/2003 mediante el cual se modificaron más de cuarenta artículos del texto refundido de la Ley de Aguas (RD 1/2001) estableciéndose entre otras cuestiones nuevos objetivos medioambientales.

- Por último es necesario citar en materia de aguas la Directiva 2006/11/CE relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad que deroga la anterior Directiva 76/464. La nueva Directiva establece, para garantizar una protección eficaz del medio acuático, una lista de determinadas sustancias escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación que incluye los hidrocarburos de origen petrolífero persistentes. Los estados miembros deberán adoptar las medidas apropiadas para eliminar la contaminación de las aguas por estas sustancias cuyos valores límites de emisión están contemplados en el anexo IX de la Directiva 2000/60.
- La directiva sobre control integrado de la contaminación 2008/1 que promueve la reducción de las emisiones a todos los medios y la producción de residuos incluye en el anexo III, una lista indicativa de las principales sustancias contaminantes que se tomarán obligatoriamente en consideración, para evaluar si son pertinentes para fijar valores límite de emisiones en atmósfera y en agua. El Reglamento 166/2006 de Parlamento Europeo y del Consejo relativo al establecimiento de un registro europeo de contaminantes y transferencias de contaminantes y por el que se modificaba la Directiva 96/61 (derogada por la Directiva 2008/1) del Consejo, establece un umbral de emisiones a la atmósfera, agua y suelo para Antraceno, Naftaleno, Fluoranteno, Benzo(ghi)Perileno (estos últimos sólo para el agua) y para Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos que incluyen, para la información sobre emisiones a la atmósfera, Benzo(a)Pireno; Benzo(b)Fluoranteno; Benzo(k)Fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)Pireno de acuerdo al Reglamento 850/2004 relativo a los contaminantes orgánicos persistentes. Tras un largo proceso, la transposición al derecho interno español de la Directiva 96/61 (IPPC) se llevó a cabo por la Ley 16/2002 (desarrollada por el RD 509/2007) de 2 de Julio

de 2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación que además de transponer esta Directiva incorporó los principios básicos de la Directiva 1999/13/CE de compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

- En cuanto a la legislación relativa a la *contaminación atmosférica* la directiva marco de calidad del aire 96/62/CE (que quedará derogada a partir del 11 de Junio de 2010 por la Directiva 2008/50 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa) estableció un marco legal bajo el cual la Unión Europea (UE) fijaría unos valores límite o valores objetivo para las concentraciones de determinados contaminantes atmosféricos en aire ambiente. Estos valores se establecieron en futuras directivas hijas, siendo de obligado cumplimiento para todos los estados miembros. Concretamente la Directiva 2004/107/CE completa la lista de contaminantes establecida en la directiva marco y fija un valor límite para el B(a)Pireno de $1\text{ng}/\text{m}^3$ (valor promedio anual medido en PM_{10} y en condiciones ambientales) para alcanzar en el 2012. Nuestro país tiene dificultades para cumplir con la normativa europea en relación con la calidad del aire y recientemente fue aprobado la Ley 34/2007 (Ley de la Atmósfera) entre cuyos ejes de actuación destaca el control y vigilancia de las emisiones contaminantes mediante el establecimiento de valores límite de emisión. El Real Decreto 812/2007 de 22 de Junio establece un valor objetivo de concentración de BaP en el aire ambiente de $1\text{ng}/\text{m}^3$ (referido al contenido total en la fracción PM_{10} como promedio durante un año natural) a fin de prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y en el medio ambiente en su conjunto. Así mismo se establecen métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones PAHs en el aire ambiente.
- Entre los instrumentos jurídicos básicos y de carácter horizontal que regulan los *productos químicos* en la Unión Europea destacan el Reglamento 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo (REACH) relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (deroga la Directiva 76/769/CE del consejo relativa a la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos) y la Directiva 67/548/CE del consejo relativa a la clasificación, envasado y etiquetado de las sustancias peligrosas con sus posteriores modificaciones. El Reglamento REACH, incluye una lista de sustancias clasificadas como carcinógenas, mutágenas o tóxicas para la reproducción de las categorías 1 o 2. Dentro de la Lista 2, categoría 2 de las sustancias carcinógenas están el B(a)Antraceno; Benzo(b)Fluoranteno;

Benzo(j)Fluoranteno; Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Pireno, Benzo(e)Pireno, Criseno y Dibenzo(a,h)Antraceno y dentro de la categoría 3 se encuentra el Naftaleno. Este Reglamento también incluye límites para la concentración de Benzo(a)Pireno en creosota y alquitrán, determinando que salvo excepciones no podrán usarse para el tratamiento de la madera ni comercializarse madera tratada con sustancias o preparados que contengan Benzo(a)Pireno, salvo instalaciones industriales y en concentraciones superiores a 0.005% en masa. La Directiva del Consejo 98/8/EC relativa a la comercialización de biocidas ya establecía un programa de revisión una evaluación completa de riesgos sobre la creosota y su uso en el tratamiento de la madera. Así mismo limita la comercialización de aceites diluyentes y su uso para la fabricación de neumáticos, si estos contienen más de 1mg/kg de BaP o más de 10mg/kg de la suma de los PAHs incluidos en la lista de carcinógenos, categoría 2.

- En cuanto a la legislación nacional, el instrumento jurídico básico que regula los productos químicos en España es el Real Decreto 1406/1989 modificado en su Anexo I por la Orden del 1 de Febrero de 2000, que transpone la Directiva 94/60. La Orden PRE/1624/2002 modifica nuevamente el Anexo I del RD 1406/1989 (transpone la Directiva 2001/90) por el que se imponen limitaciones a la comercialización de la creosota. Finalmente la Orden PRE/1895/2004 que transpone la Directiva 2003/34 modificando el Anexo I añadiendo el Benzo(e)Pireno y el Criseno dentro de la categoría 2 de sustancias carcinogénicas.
- En referencia a la *protección de la salud humana* el Reglamento 1881/2006 fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. En lo relativo a los hidrocarburos aromáticos policíclicos fija contenidos máximos de Benzo(a)Pireno en determinados alimentos que contienen grasas y aceites, en alimentos sometidos a procesos de ahumado y secado susceptibles de ocasionar altos niveles de contaminación y en alimentos destinados a los lactantes y niños de corta edad. Los valores máximos fijados van desde 1µg/kg p.s. para éstos últimos hasta los 10µg/kg p.s. en moluscos bivalvos. Los criterios de realización para el muestreo y de los métodos de análisis se establecen en el Reglamento 333/2007 que ha derogado la Directiva 2005/10 que había sido transpuesta a la legislación española por el Real Decreto 1089/2005.

- El Benzo(a)Pireno de conformidad con el Comité científico de la alimentación humana, puede utilizarse como marcador de la presencia y el efecto de PAHs cancerígenos, no obstante, la recomendación de la comisión de 4 de Febrero de 2005 y el Reglamento 1881/2006 señala, además del Benzo(a)Pireno, otros 14 hidrocarburos aromáticos policíclicos como cancerígenos y sobre los cuales es necesaria una investigación complementaria sobre los niveles relativos en determinados alimentos para establecer la conveniencia de mantener el BaP como marcador antes del 1 de Abril de 2007. Estos hidrocarburos son el Benzo(a)Antraceno; Benzo(b)Fluoranteno; Benzo(j)Fluoranteno; Benzo(k)Fluoranteno; Benzo(ghi)Perileno; Benzo(a)Pireno; Criseno; Ciclopenta(c,d)Pireno; Dibenzo(a,h)Antraceno; Dibenzo(a,e)Pireno, Dibenzo(a,h)Pireno; Dibenzo(a,i)Pireno; Dibenzo(a,l)Pireno; Indeno(1,2,3-cd)Pireno y 5 MetilCriseno.
- En el mismo sentido la Directiva 98/83 relativa a las aguas destinadas a consumo humano (traspuesta a la legislación española por el RD 140/2003) establece que éstas son saludables y limpias si cumplen los requisitos mínimos especificados en las partes A y B del Anexo I. Este Anexo establece un valor máximo de 0.01 µg/l de Benzo(a)Pireno y un valor de suma de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: (Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(g,h,i)Perileno e Indeno(1,2,3-cd)Pireno de 0.1 µg/l

Además de las normas comunitarias y nacionales relativas a la protección de la *salud humana*, después del vertido del B/T Prestige fue necesario fijar de acuerdo con los conocimientos toxicológicos disponibles y los datos de consumo, valores guía que permitieran establecer medidas de vigilancia para estos contaminantes. Tras haberse constatado la similitud de este vertido con el del Erika, la Agencia española de Seguridad Alimentaria (AESAs) estableció los mismos valores que en su día estableció la Agencia Francesa de seguridad alimentaria de los Alimentos (AFSSA). Estos valores fueron:

Para los moluscos:

- 0.5 mg de PAHs por Kg, de peso seco cuando el método de determinación tenga en cuenta los 16 PAHs de la lista establecida por la EPA que son: Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, B(a)Antraceno, Criseno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno,

Benzo(a)Pireno, Dibenzo(a,h)Antraceno, Benzo(g,h,i)Perileno e Indeno(1,2,3-cd)Pireno.

- 0.2 mg de PAHs por Kg, de peso seco, cuando el método de determinación tenga en cuenta los 6 PAHs de la lista establecida por el Consejo Superior de Higiene Pública de Francia (CSHPF) en base a los recomendados por la OMS y adaptada en función del riesgo alimentario, que son: Benzo(a)Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Antraceno, Dibenzo(a,h)Antraceno e Indeno(1,2,3-cd)Pireno.

Para los pescados: los descritos para los moluscos divididos por 10

Estos valores guía fueron ratificados por la AFSSA para la contaminación del vertido del Prestige (AFSSA, 2003).

Para los crustáceos y los cefalópodos, que la AFSSA no había establecido valores guía en el accidente del Erika, las autoridades emplearon un valor guía de 0.04 miligramos (mg) de PAHs/Kg de peso seco, cuando el método de determinación tiene en cuenta la suma de los 6 PAHs.

Anteriormente la Orden de 25 de Julio de 2001 estableció límites de determinados Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en aceite de orujo de oliva. El límite máximo tolerable para los PAHs que se relacionan; Benzo(a)Pireno, Benzo(e)Pireno, Benzo(a)Antraceno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Dibenzo(a,h)Antraceno, Benzo(g,h,i)Perileno e Indeno (1,2,3-cd)Pireno será menor o igual a 2 µg/kg de aceite y la suma total de los posibles analitos cuantificados a una concentración de 2µg/kg p.s. no superará una suma de 5 µg/kg de aceite. También se determina en la orden los criterios aplicables al método analítico.

Finalmente es necesario comentar que una de las acciones previstas dentro del 6º Programa de Acción Medioambiental (6th EAP), es el desarrollo de la Estrategia Europea para la Protección y Conservación del Medio Ambiente Marino (Marine Strategy), cuyo objetivo principal será la protección y la conservación del Medio Ambiente marino en las aguas comunitarias, tanto frente a las actuales como potenciales impactos negativos de las actividades marinas, marítimas y/o terrestres, y así mismo, asegurar el desarrollo sostenible.

1.3. CARACTERÍSTICAS DEL VERTIDO DEL B/T “PRESTIGE”

1.3.1. BREVE DESCRIPCIÓN DEL ACCIDENTE

En Noviembre de 2002, el petrolero Prestige, transportando 77.000 toneladas de fuel y después de varios días sometido a duras condiciones en el mar, acabó hundiéndose a 133 millas náuticas del cabo Finisterre. La rotura y posterior hundimiento del petrolero provocó la marea negra más prolongada en el tiempo y más extensa en superficie afectada, de la costa española (Albaigés et al., 2006; DelValls, 2003). Después de las originadas por el Polycomander (1971), el Urquiola (1976) y el Aegean Sea (1992), se trata además de la tercera marea negra en aguas europeas en menos de 4 años, después de la del Erika (1999) en Francia y el Baltic Carrier (2001) en Dinamarca. A éstas podemos añadir, entre otras, las originadas por el Exxon Valdez (1989) en Alaska, el Braer (1993) en las islas Shetland al norte de Escocia, el Sea Empress (1996) en el canal de Bristol (Reino Unido) y el Nakhodka (1997) en Japón.

El caso del Prestige ha sido diferente de los anteriores por su duración; cuatro años después de su hundimiento el barco continuaba perdiendo fuel, (Figura 1.2.; Rosell-Melé et al., 2007; Viñas et al., 2007) y por su extensión, ya que además de afectar a Galicia, la marea negra llegó a Asturias, Cantabria, País Vasco, la costa del suroeste francés (Garza-Gil et al., 2006) y en menor extensión la costa norte de Portugal y la costa Inglesa del Canal de la Mancha (Isla de Wight y Kent) (Ferreira et al., 2003; González et al., 2006b).



Figura 1.2. Manchas de fuel encima de la zona de hundimiento (31/10/2006).
Fuente: J.A. Soriano

1.3.2. CARACTERÍSTICAS DEL FUEL DEL PRESTIGE

Los fueles son productos residuales de la destilación del petróleo que una vez que se han eliminado las fracciones volátiles de mayor valor económico, son sometidos a tratamiento térmico y/o mezcla con algún destilado ligero para reducir su viscosidad. Existen muchos tipos de fueles y clasificaciones pero, en general, se pueden dividir en tres grupos principales: fueles destilados o ligeros (LFO, MFO), fueles intermedios (IFO) y fueles pesados o residuales (HFO), como el Bunker C (Fuel oil, nº 6).

El combustible transportado por el Prestige era el resultado de la mezcla de dos productos, un fuel pesado tipo Bunker C y un fuel de destilación ligero, aunque su gran viscosidad sugería una proporción de fuel pesado muy alta, probablemente superior al 80%, por tanto se puede decir que era un fuel intermedio muy pesado o un fuel pesado rebajado **(IFP, 2003)**. Este tipo de fuel es utilizado básicamente como combustible en instalaciones industriales (centrales térmicas, hornos cementeras) y el suministro de barcos propulsados por motores diesel lentos, de gran potencia.

En la mayoría de las referencias al fuel del Prestige se ha empleado el nombre “Fuel nº2” derivado de la nomenclatura francesa, que clasifica los fueles en cuatro categorías en base al contenido de azufre. Esta nomenclatura es menos específica que la inglesa y es más exacto hablar de fuel nº 6 o Bunker C, ya que las especificaciones de estos fueles son las que más se asemejan a la del Prestige.

Los fueles pesados son mezclas complejas que contienen asfaltenos (compuestos aromáticos de peso molecular entre 2000 y 5000), hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados y heteromoléculas con átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados. Además de estos, los fueles contienen hidrocarburos aromáticos volátiles como el benceno, tolueno, xilenos, aunque en el caso de los residuos vertidos en las costas gallegas están en baja proporción tanto por las propiedades del fuel original como los procesos de evaporación después del vertido y transporte en el mar.

El Fuel del Prestige presentaba la distribución de la fracción de hidrocarburos que se muestra en la Tabla 1.12 (AESA, 2003^a; Blanco et al., 2006^b; Díez et al., 2005^c; IFP, 2003^d)

Tabla 1.12. Reparto de familias de hidrocarburos en el fuel

Familia	Fuel original %				Muestra fuel en el mar %
Alifáticos	19 ^a	23 ^d	22 ^c	31.5 ^b	21 ^d
Aromáticos	46.4 ^a	54 ^d	49 ^c	49.4 ^b	54 ^d
Resinas y Asfaltenos	34.7 ^a	23 ^d	29 ^c	29.1 ^b	25 ^d

La fracción de hidrocarburos saturados o alifáticos presentaba un perfil característico de un producto pesado con una fracción más ligera, posiblemente procedente de mezcla o tratamiento termico.

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos, la composición es relativamente compleja comprendiendo desde hidrocarburos ligeros, como el Naf y sus derivados alquilados hasta hidrocarburos de elevado peso molecular aunque en menor concentración. Los compuestos mayoritarios son el Fen y sus alquilderivados seguidos del Cris y sus derivados. Se detectaron también hidrocarburos aromáticos policíclicos de origen pirolítico, que estarían de acuerdo con el tratamiento térmico del producto original. Entre ellos cabe destacar la presencia de compuestos como el BaP, Benzofluorantenos, In123cdP, etc. (Alzaga et al., 2004).

En la Tabla 1.13 se muestran las correspondientes distribuciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el fuel del “Prestige”, en varias muestras recogidas en alta mar y una muestra recogida en tierra (playa de Silsade).

Tabla 1.13. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el fuel del Prestige

PAHs	Prestige ¹ (mg/kg)	Prestige ⁶ (mg/kg)	Ailette ² (mg/kg)	Rijndelta ³ (mg/kg)	Ailette ⁴ (mg/kg)	Silsade ⁵ (mg/kg)
Fen	337	347	124	124	675	86
Ant	45	48	16	16	44	11
Fluo	25	42	9	9	28	6
Pir	97	461	37	36	110	22
BaA	49	45	21	22	38	11
Cris	97	94	41	42	80	22
Benzofluorantenos	14	16	6	7	17	2
BeP	40	46	18	17	28	8
BaP	226	25	10	10	22	5
dBahA	5	6	2	2	4	1
In123cdP	5	6	2	2	5	1
BghiP	15	17	6	6	15	3

¹ Muestra de fuel original obtenida por homogeneización de tanques del Prestige (**Alzaga et al., 2004**)

^{2,3,4} Muestras recogidas en alta mar. ⁴ Fue recogida el 18/11/02. IFREMER

⁵ Muestra recogida en tierra

⁶ Fuel extraído del buque Prestige (**Salamanca et al., 2008**)

Se puede observar como las muestras recogidas después del derrame presentan una reducción considerable en el contenido de hidrocarburos, especialmente de los más ligeros como Fen y Ant. Esta disminución relativa suele ocurrir en las etapas iniciales de cualquier vertido y puede atribuirse a una pérdida por disolución de los mismos.

1.3.3. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL FUEL DEL PRESTIGE

Un derrame de hidrocarburos en el mar puede experimentar una serie de cambios físico-químicos, conocidos como envejecimiento, debido a la actuación de diversos procesos físicos (disolución, evaporación, dispersión y emulsión) químicos (foto-oxidación) y biológicos (biodegradación) que modifican sus propiedades y composición (**Wang et al., 1998**) y que conducen a su distribución entre los distintos compartimentos bióticos y abióticos. El grado de envejecimiento de un fuel depende de su composición y características físicas, así como de factores ambientales y biológicos ajenos a éste.

Entre los procesos de envejecimiento, la **evaporación** es, en la mayoría de los vertidos de hidrocarburos, el proceso más importante. A medida que la evaporación progresa, el producto se vuelve más denso y viscoso y se favorece la formación de emulsiones. En el caso del vertido del Prestige la evaporación fue poco importante debido a la escasa

proporción de hidrocarburos volátiles y la rápida formación de emulsiones estables con el agua. La flotabilidad de la emulsión, casi neutra, provocó que el vertido se hundiera ligeramente impidiendo el contacto con la atmósfera y por tanto la evaporación. La evaporación en un fuel emulsionado disminuye varios órdenes de magnitud pudiendo llegar a ser nula (**Fingas et al., 2003**).

Muestras recogidas en la costa dos semanas después del vertido no presentaban alteraciones significativas de los perfiles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos indicando una mínima evaporación del producto, estimándose que tan sólo un 2-5% podía perderse por este proceso. También se ha descrito, que muestras de fuel recogidas en playas o zonas rocosas mostraban una mayor degradación que muestras obtenidas en mar abierto, probablemente como resultado de su exposición a temperaturas más altas y a la biodegradación (**Díez et al., 2007**).

En general, a mayor número de anillos aromáticos mayor estabilidad y menor evaporación y dentro de un mismo grupo, el grado de evaporación disminuye con el aumento de sustituciones. Sólo unos pocos hidrocarburos poliaromáticos sufrieron pérdidas apreciables (naftalenos y sus derivados) mientras que el resto de PAHs mantuvieron o aumentaron ligeramente sus proporciones relativas como se ha descrito en otros vertidos para el caso de crisenos y fenantrenos (**Wang & Fingas, 1994**).

Otro proceso de envejecimiento es la **disolución**, que es la transferencia de compuestos hidrosolubles del fuel al agua. Este proceso ocurre inmediatamente después de producirse el vertido y suele ser menos importante que la evaporación, ya que la solubilidad de los hidrocarburos en agua es muy baja. En el caso del Prestige, la pérdida por disolución no tuvo demasiada importancia por la escasa cantidad de componentes solubles y por la formación de emulsiones que afecta negativamente a la disolución del fuel. Sin embargo, esta pérdida puede ser importante desde un punto de vista ecotoxicológico puesto que es el mecanismo mediante el cual, se transfiere toxicidad del fuel al agua, al hacer biodisponibles los compuestos más tóxicos e hidrosolubles del petróleo, por su persistencia y afinidad por los tejidos grasos. El cambio más importante observado en la fracción aromática del fuel del Prestige fue el descenso de la abundancia relativa del Naf y sus derivados hasta niveles por debajo del límite de detección (**Díez et al., 2007**). Esto coincide con distintas pruebas de solubilidad realizadas con el fuel (Tabla 1.14) y el perfil encontrado en la fracción acomodada del fuel (WAF) fuertemente dominada por los alquilnaftalenos aunque disminuyendo con la sustitución (**González et al., 2006a**). Se estima que la pérdida de fuel

debida a evaporación y disolución no llegó al 5%, del cual la mayoría se debió a evaporación (CSIC, 2003).

Otro proceso que ya se ha mencionado y que fue importante en este vertido fue la **formación de emulsiones**, las cuales se forman cuando pequeñas gotas de agua quedan atrapadas en el interior del hidrocarburo. El mecanismo de formación de estas emulsiones es poco conocido, pero la presencia de resinas y asfaltenos en el producto parece ser que actúa de elemento estabilizador. En particular, concentraciones por encima del 15% contribuyen a la estabilidad de dichas emulsiones durante meses. El fuel del Prestige llegó a acomodar hasta un 50% en peso de agua (CSIC, 2003) y la densidad de la emulsión, muy parecida a la del agua, favoreció que el vertido se sumergiera y que algunas manchas llegaran a costa sin ser detectadas desde el aire.

La **dispersión** es el proceso por el cual un vertido de hidrocarburos se diluye en el agua sin llegar a mezclarse totalmente con ella. El mecanismo es similar a la formación de emulsiones pero en este caso la matriz receptora es el agua. Este proceso sólo es importante en presencia de fuerte oleaje con productos ligeros por lo que fue poco importante en el caso del vertido del Prestige.

La dispersión no implica transporte neto de masa y es la diferencia con el **transporte** que sí implica movimiento. Existen tres tipos de transporte: extensión y advección (ambos horizontales) y hundimiento (vertical). La extensión es el proceso por el cual una mancha tiende a esparcirse por la superficie del agua formando una fina capa y tiene lugar en los primeros momentos del vertido (primeras 24 horas) y la advección es el movimiento del vertido por la acción del viento y las corrientes. El hundimiento es un transporte vertical que ocurre cuando la densidad del vertido puro o emulsionado iguala o supera la del agua como en el caso del Prestige. La acción combinada de estos procesos de transporte determina las áreas que resultarán afectadas por el grueso del vertido.

Tabla 1.14. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en agua de mar expuesta al fuel del Prestige

Compuesto	[PAHs] ($\mu\text{g/L}$) en agua de mar en contacto con el fuel		
	5 días ^a	10 días ^b	Emulsión ^c
Naf	78	52.7	73
Fen	2.6	2.83	2.7
Ant	0.2	0.36	0.1
Fluo	0.7	0.08	0.3
Pir	<0.2	0.28	<0.2
BaA	<0.02	0.06	<0.02
Cris	<0.03	0.11	<0.03
BbF	<0.01	0.02 ^d	<0.01
BkF	<0.23		<0.23
BeP		0.04	
BaP	<0.14	0.03	<0.14
dBahA	<0.02		<0.02
BghiP	<0.01		<0.01
In123cdP	<0.01		<0.01

^a IFP, 2003; ^b González et al., 2006a; ^cIFP, 2003. Muestra recogida por el Ailette

Estos procesos mencionados anteriormente (evaporación, disolución y formación de emulsiones) son procesos de envejecimiento de tipo físico a corto plazo que tienen mayor importancia cuando el vertido está casi exclusivamente en el agua. La consecuencia principal de estos procesos es la redistribución del producto vertido en los distintos compartimentos del medio.

Cuando el vertido comienza a llegar a la costa y/o el fondo comienzan a tener mayor relevancia los procesos de envejecimiento a largo plazo como la **oxidación**, que puede producirse por dos vías: fotooxidación y **degradación bacteriana**. Estos procesos producen modificaciones estructurales de los distintos componentes como paso previo a su completa degradación.

En el medio marino existe una gran variedad de bacterias aerobias, capaces de mineralizar hidrocarburos alifáticos y aromáticos de peso molecular medio, y también de formar productos de oxidación intermedios que pueden ser finalmente degradados por la intervención secuencial de varios microorganismos. También puede tener lugar degradación anaerobia (bacterias reductoras del azufre y del hierro) pero en ambientes sin

limitación de oxígeno, la degradación de hidrocarburos se realiza preferentemente de forma aerobia.

En el caso del vertido del Prestige, aunque se ha demostrado que las bacterias presentes en el agua contaminada eran capaces de biodegradar el fuel (**Medina-Bellver, et al., 2005**), ésta fue poco importante debido a que el producto en forma de aglomerados era poco disponible a las bacterias de superficie (**Díez et al., 2007**). La biodegradación está condicionada por la estructura molecular de los hidrocarburos, disminuyendo con el aumento del tamaño molecular y la sustitución. También se ha demostrado la isomero-especificidad de la biodegradación por lo que cuando tiene lugar la biodegradación parcial de PAHs alquilados, la pérdida relativa de los diferentes isómeros proporciona una indicación útil de la extensión de la degradación (**Díez et al., 2007**).

En experimentos de biodegradación del fuel del Prestige bajo condiciones simuladas (**Díez et al., 2005**) se observó un aumento de su extensión utilizando un fertilizante oleofílico. Después de 20 y 40 días de incubación se observaba una considerable disminución de componentes no sustituidos de 2 y 3 anillos aromáticos y un aumento de la degradación de compuestos más pesados y sus derivados alquilados. El Criseno con un 77% y los alquilcrisenos, los cuales son particularmente refractarios exhibieron hasta un 40% de disminución. También se observó un comportamiento diferente entre el fuel envejecido de forma natural y el envejecido artificialmente por evaporación, siendo éste último menos biodegradado, seguramente por el enriquecimiento en compuestos más recalcitrantes (**Díez et al., 2005**). Este aumento de biodegradación utilizando fertilizantes, también ha sido posteriormente confirmado en condiciones de campo si bien este efecto parece atribuirse más al hecho de mejorar la biodisponibilidad a los microorganismos (por la presencia de surfactantes) que al aporte de nutrientes (**Jiménez et al., 2006**).

Estudios de los efectos de la degradación sobre el fuel del Erika mostraron diferencias en función de la topografía (exposición sol-oleaje) y tipo de sustrato. Aunque para hidrocarburos aromáticos ligeros la degradación era similar, PAHs más pesados como crisenos se degradaban más rápidamente en la zona supramareal que en la intermareal (**Bordenave et al., 2004**).

La **fotooxidación** no es muy importante como mecanismo de pérdida de masa en el envejecimiento de un vertido, aunque si se ha comprobado su efecto en zonas rocosas afectadas por el vertido del Prestige (**Fernández-Alvarez et al., 2007**). Sin embargo si es importante el hecho de que los productos que se forman pueden ser más tóxicos que los

originales. La mayoría de los hidrocarburos son poco eficientes transformando la energía luminosa en energía química y, por tanto la mayoría de las reacciones de fotooxidación son indirectas. No obstante los hidrocarburos aromáticos si son susceptibles de oxidación por fotólisis directa, dando lugar a una amplia gama de productos más polares, solubles y con ello más biodisponibles y tóxicos **(Pelletier et al., 1997)**.

Se ha comprobado con fuel del Prestige que la fotooxidación, al contrario que la biodegradación, era más rápida para el caso de hidrocarburos aromáticos sustituidos que para los no sustituidos **(Díez et al., 2007)**, por lo que los procesos de fotooxidación y biodegradación muestran efectos sinérgicos.

Experimentos de fotooxidación del fuel en condiciones simuladas mostraron un aumento de ésta con el número de anillos, con la sustitución y un efecto de la estructura molecular en la fotooxidación. Así el Ant mostraba una fotooxidación más rápida que su isómero el Fen **(Nguyen, et al., 2007)**. También se observó una menor fotodegradación cuando los hidrocarburos están en mezcla que por separado **(Fernández-Alvarez & Guieysse, 2007)**. Como síntesis, puede afirmarse que el fuel del Prestige mostraba en el mar, 1 año después del vertido, una elevada persistencia y una escasa incidencia de los procesos naturales de envejecimiento **(Díez et al., 2007)**. Resultados similares se observaron después del vertido del Erika, donde muestras de fuel depositadas en rocas sobre las que se efectuó un seguimiento durante más de un año en cuanto a su composición de PAHs, no mostraron evolución en lo que se refiere a hidrocarburos de elevado peso molecular (4 o más anillos) incluidos sus derivados alquílicos y azufrados **(Tronczynski et al., 2004)**.

Aunque los procesos de degradación después del vertido del Prestige, aumentaron ligeramente cuando el fuel se depositó en la costa, fue necesaria la eliminación mecánica en la superficie del mar y en las áreas costeras así como la aplicación de técnicas de biorremediación y otras técnicas alternativas más novedosas como la limpieza laser **(Mateo et al., 2004)**.

1.3.4. EFECTOS TÓXICOS DEL FUEL VERTIDO POR EL PRESTIGE

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, Lyon) clasifica los fueles pesados como compuestos de potencial cancerígeno 2B. Ello quiere decir que se dispone de evidencia suficiente de su actividad carcinogénica a partir de estudios con animales experimentales, pero que las pruebas sobre la actividad carcinogénica en humanos son insuficientes **(IARC, 1987)**.

El fuel del Prestige, causó un importante impacto en fauna y flora costera por contacto directo o ingestión, provocando reducciones de las poblaciones de determinadas especies

(Junoy et al., 2005), sin embargo los principales efectos a largo plazo son los producidos por la fracción soluble del fuel. Se considera una de las fracciones más tóxicas del petróleo, con valores de LC_{50} para la parte soluble variando entre 0.5 y 7 mg/L para invertebrados marinos (Barata et al., 2005). En general, dicho potencial cancerígeno se atribuye a los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en las fracciones de petróleo cuya toxicidad potencial ya se ha comentado anteriormente.

Se han publicado diversos trabajos de evaluación de la toxicidad del fuel mediante **bioensayos** en los cuales los organismos se exponen a muestras de sedimento y agua contaminadas y tras un tiempo de incubación se ha medido su respuesta biológica. Se ha comprobado la baja toxicidad de los lixiviados de arena de playas afectadas comparada con el agua de mar durante las primeras semanas del vertido. (Beiras & Saco-Alvarez, 2006; Mariño Balsa et al., 2003). Elutriados de sedimentos recogidos tres meses después del vertido en la costa de Galicia (profundidades entre 40 y 200m) mostraron también una escasa toxicidad, esperada de acuerdo con las bajas concentraciones de PAHs encontradas, siempre menores de 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s (Franco et al., 2006). En el caso del Exxon Valdes, el nivel de toxicidad de los sedimentos, usando anfípodos, se estableció en 2600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. para el total de PAHs (Page et al., 2002).

Del mismo modo, sedimentos recogidos seis meses después del vertido a lo largo de la costa de Galicia (profundidades entre 7 y 20m) mostraron únicamente toxicidad moderada en elutriados obtenidos de sedimentos de Carnota y Corrubedo. Los resultados indicaban además, una mayor inhibición de la embriogenesis de erizo con sedimentos más finos (Fernández-Meijome et al., 2006). Resultados similares se encontraron mediante ensayos de toxicidad año y medio después del vertido con lixiviados de sedimentos contaminados por el Prestige. Estos mostraron diferencias de toxicidad que podrían ser explicadas por una mayor biodisponibilidad de los contaminantes, relacionada con las características del sedimento y lugar geográfico donde éstos se han depositado (Fernández, et al., 2006). Se ha comprobado mediante test de toxicidad en anfípodos que sedimentos de la costa afectada por el vertido del Prestige mostraban menor toxicidad que sedimentos crónicamente contaminados (Bahía de Algeciras) (Morales-Caselles, et al., 2007).

Por último, estudios de toxicidad en laboratorio de la fracción soluble del fuel (concentraciones aproximadas de 70 ng/ml) no mostraron efecto sobre el crecimiento de algas (*Chlorella vulgaris*) ni efectos tóxicos en *Daphnia magna* alimentada con algas expuestas previamente al fuel (Navas et al., 2006). Tampoco se han observado diferencias antes y

después del vertido en la abundancia de macroalgas dominantes ni aumento de especies oportunistas en cuatro zonas del norte y noroeste de la costa española (**Lobón et al., 2008**).

Los resultados de estos bioensayos parecen indicar que la fracción más tóxica del fuel se movilizaba a la columna de agua. Los principales responsables de la toxicidad del agua parecen ser los PAHs de tamaño intermedio (Naf, Fen, Fluo) ya que los compuestos monoaromáticos se han perdido por evaporación u otros procesos los primeros días después del vertido y los PAHs de mayor peso molecular (cuatro anillos o más) tienen una solubilidad muy baja. Sin embargo, esta toxicidad es difícil de evaluar ya que se ha demostrado, que la concentración de PAHs individuales en la fracción acomodada en la fase acuosa es muy difícil de predecir del contenido de PAH en el fuel y la relación agua-fuel debido a que el proceso depende de factores tales como la energía de mezcla, tiempo, forma de recipiente entre otras (**Singer et al., 2000**).

En otro tipo de estudios se estudiaron diferentes variables fisiológicas y bioquímicas en semilla de mejillón muestreado 3 meses después del vertido, las cuales mostraron determinados efectos subletales como alteración del metabolismo de los lípidos (**Labarta et al., 2006**). Prueba de estos efectos también se comprobaron al transplantar en bateas, semilla de mejillón de zonas afectadas por el vertido, mostrando un crecimiento significativamente menor que otras poblaciones (**Peteiro et al., 2006**). Posteriores estudios muestran que no se observan dichos efectos en la segunda generación de mejillón cultivado (**Peteiro et al., 2007**).

También se ha observado daño en el ADN de mejillón silvestre recogido en zonas afectadas (Lira y Ancoradoiro), al menos en Junio de 2004, obteniéndose una buena correlación con el contenido de PAHs en agua. Sin embargo se observó una pobre correlación con el contenido de PAHs en el tejido, que podría explicarse por haberse producido una cierta reparación antes del análisis y por la presencia en el fuel de metales pesados que también contribuyen al daño genotóxico observado (**Laffon et al., 2006a**). Mejillón expuesto a fuel del Prestige en el laboratorio (1.5 y 3ppm) aumentaba el contenido de TPAH en sus tejidos con el aumento de la dosis y también mostraban incrementos significativos de daño en el ADN aunque éste no variaba con la dosis. Es de destacar que el contenido de TPAH en el agua era mayor en el tanque con la dosis menor de fuel y puede explicarse por la tendencia de los PAH a unirse a partículas en el agua. A medida que la

concentración de fuel en el agua aumenta, sus componentes experimentan mayor dificultad en incorporarse a la fracción soluble (**Laffon et al., 2006b**). Un experimento similar mostró una rápida bioacumulación y efectos biológicos (estrés oxidativo y “scope for growth”) en mejillón expuesto a fuel durante 36 días de exposición (**Albentosa et al., 2007**). Por el contrario, en un experimento de bioacumulación de determinados hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs de 2 a 6 anillos), en mejillones expuestos a la fracción acomodada en agua del crudo del Prestige después de 2, 4, 7 y 10 días de exposición, sólo se observó una bioacumulación significativa de PAHs alquilados de 2-3 anillos, no mostrándose ninguna tendencia significativa. Los niveles de PAHs alcanzados en los mejillones expuestos no fueron lo suficientemente claros para originar una respuesta bioquímica clara (**Solé et al., 2007**).

También se evaluó la toxicidad del vertido mediante el uso de distintos biomarcadores en mejillón silvestre (**Orbea et al., 2006**). Aunque la falta de datos previos ha dificultado relacionar claramente los vertidos y la actividad de los biomarcadores, la comparación entre las diferentes estaciones y muestreos si permitió identificar síntomas de estrés y estados de salud deteriorados en determinadas estaciones afectadas por el vertido, comprobándose signos de recuperación dos años después (**Cajaraville et al., 2006**).

En definitiva, las características del fuel poco soluble en agua y en forma de agregados minimizaron los efectos tóxicos. Después del efecto letal por opacidad a la luz y como barrera al intercambio de oxígeno, la toxicidad para los organismos de los agregados de fuel con elevado peso molecular fue baja (las moléculas biodisponibles son las de peso molecular inferior a 1000).

Por último, también se ha estudiado el efecto del vertido del Prestige en la salud humana a corto plazo, disminuyendo la frecuencia de problemas agudos por una mayor información y uso de medidas protectoras (**Carrasco et al., 2006**), y más a largo plazo (**Pérez Cadahía et al., 2007**) demostrándose que éste causó daños citogenéticos y alteraciones hormonales (disrupción endocrina) en individuos expuestos al vertido, aunque estos efectos eran más o menos importantes en función del tiempo de exposición y de otros factores como edad, sexo o consumo de tabaco.

1.4. BIBLIOGRAFÍA

- AESA, (2003). Informe sobre las repercusiones del vertido del “Prestige” sobre la seguridad Alimentaria
- AFSSA, (2003). Avis de la Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques sanitaires qui pourraient résulter de la contamination des produits de la mer destinés a la consommation humaine, suite au naufrage du pétrolier Prestige.
- Albaigés, J., Morales-Nin, B., Vilas, F. (2006). The Prestige oil spill: a scientific response. *Marine Pollution Bulletin*, 53:205-207
- Albaigés, J. (2007). Contaminación por vertidos de hidrocarburos al medio marino. ¿Qué aprendimos de la catástrofe del Prestige? ISBN-13: 978-84-611-8964-9. Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Fundación Arao, pp 183-199
- Albentosa, M., Fernández, B. Campillo, J.A., Franco, M.A., Viñas, L. (2007). Exposure of wild mussels to the Prestige fuel-oil: bioaccumulation, biochemical and physiological effects. Abstracts book. Vertimar-Symposium on marine accidental oil spills. Vigo
- Álvarez-Salgado, X.A., Herrera, J.L., Gago, J., Otero, P., Soriano, J.A., Pola, C.G. (2006). Influence of the Oceanographic conditions during spring 2003 on the transport of the Prestige tanker fuel oil to the Galicia coast. *Marine Pollution Bulletin*, 53:239-249
- Alzaga, R., Montuori, P., Ortiz, L., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2004). Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting. Application to the Prestige oil spill. *Journall of Chromatography A*, 1025: 133-138
- Ankley, G.T., Collyard, S.A., Monson, P.D., Kosian, P.A. (1994). Influence of ultraviolet light on the toxicity of sediments contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13:1791-1796
- Barata, C., Calbet, A., Saiz, E., Ortiz, L., Bayona, J.M. (2005). Predicting single and mixture toxicity of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons to the copepod *Oithona davisae*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24:2992-2999
- Batelle, (2000). Ecological risk-based approach to developing cleanup goals protective of aquatic Receptors for Petroleum contaminated sites at naval facilities. Report to naval facilities engineering service centre, Porth Huneme, CA
- Baumard, P. Budzinski, H., Garrigues, P. (1998a). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17:765-776
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. (1998b). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 47:77-90

- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J.C., Burgeot, T., Bellocq, J. (1998c). Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 951-960.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F., Burgeot, T., Michel, X., Bellocq, J. (1999a). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47: 415-439.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D. (1999b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*, 47:17-47
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Raoux, C., Bellocq, J., Thompson, S. (2001). Comparative study of sediment and mussel aromatic compound content in European coastal environments. Relation-ship with specific biomarkers. *Biomarkers in Marine Organisms: A Practical Approach*. H. B. Philippe Garrigues, Colin H. Walker, Jean François Narbonne: 131-177.
- Baussant, T., Sanni, S., Jonsson, G., Skadsheim, A., Borseth, J.F. (2001a). Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20:1175-1184.
- Baussant, T., Sanni, S., Skadsheim, A., Jonsson, G., Borseth, J.F., Bertrand, G. (2001b). Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 2. Modeling bioaccumulation in marine organisms chronically exposed to dispersed oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20:1185-1195.
- Beiras, R., Saco-Alvarez, L. (2006). Toxicity of seawater and sand affected by the Prestige fuel-oil spill using bivalve and sea urchin embryogenesis bioassays. *Water, Air and Soil Pollution*, 177:457-466
- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues, P. (1997). Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in some Mediterranean Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 298-305.
- Benner, B.A., Wise, Jr., Currie, S.A., Klouda, L.A., Klinedinst, G.A., Zweidinger, D.B., Stevens, R.K., Lewis, C.W. (1995). Distinguishing the contributions of residential wood combustions and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology*, 29:2382-2389.
- Bernabeu, A.M., Nuez de la Fuente, M., Rey, D., Rubio, B., Vilas F., Medina, R., González, M.E. (2006). Beach morphodynamics forcements in oiled shorelines: Coupled physical and chemical processes during and after the burial. *Marine Pollution Bulletin*, 52:1156-1168

- Blanco, G.C., Prego, R., Azpíroz, M.D.G., Fernández-Dominguez, I. (2006). Caracterización de hidrocarburos en sedimentos de la ría de Laxe y su relación con el vertido del Prestige. *Ciencias Marinas*, 32:429-437
- Bocquené, G., Chantereau, S., Clérendeau, C., Beausir, E., Ménard, D., Raffin, B., Minier, C., Burgeot, T., Leszkowitz, A.P., Narbonne, J.F. (2004). Biological effects of the "Erika" oil spill on the common mussel (*Mytilus edulis*). *Aquatic Living resources*, 17: 309-316.
- Bode, A, González, N., Lorenzo, J., Valencia, J., Varela, M.M., Varela, M. (2006). Enhanced bacterioplankton activity after the "Prestige" oil spill off Galicia, NW Spain. *Aquatic Microbial Ecology*, 43:33-41
- Boehm, P. D., Mankiewicz, P.J., Hartung, R., Neff, J.M., Page, D.S., Gilfilan, E.S., O'Reilly, J.E., Parker, K.R. (1996). Characterization of mussel beds with residual oil and the risk to foraging wildlife 4 years after the Exxon Valdez oil spill. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15:1289-1303.
- Bordenave, S., Jézéquel, R., Fourçans, A., Budzinski, H., Merlin, F.X., Fourel, T., Goñi-Urriza, M., Guyoneaud, R., Grimaud, R., Caumette, P., Duran, R. (2004). Degradation of the "Erika" oil. *Aquatic Living resources*, 17:261-267
- Bork, M., & Gilek, M. (1996). Uptake and elimination of ¹⁴C-Phrenanthrene by the blue mussel *Mytilus edulis* L. at different algal concentrations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56:151-158
- Bothner, M.H., Gill, P.W., Boothman, W.S., Taylor, B.B., Karl, H.A. (1998). Chemical Gradients in Sediment Cores from an EPA Reference Site off the Farallon Islands – Assessing Chemical Indicators of Dredged Material disposal in the Deep Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 36:443-457
- Broyelle, I. (1997). Tesis doctoral. Contribution a l'étude de la biochimie de la matière organique en milieu estuarien : cas des deltas du Rhône et de la Léna. Tesis de la Universidad de Paris. 256 pp.
- Bryselbout, C., Henner, P., Carsignol, J., Lichtfouse, E. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect. *Analisis*, 28:290-293
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58:85-97
- Burns, W.A., Mankiewicz, P.J, Bence, A.E., Page, D.S., Parker, K.R. (1997). A principal-component and least-squares method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16:1119-1131
- Cajaraville, M.P., Garmendía, L., Orbea, A., Werding, R., Gómez-Mendikute, A., Izagirre, U., Soto, M., Marigómez, I. (2006). Signs of recovery of mussels health two years after the Prestige oil spill. *Marine Environmental Research*, 62: S337-S341

- Calvo-Revuelta, C., De la Fuente-Santiago, E., Rodríguez-Vázquez, J.A. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in emissions from coal-fired power plants: the influence of operation parameters. *Environmental Technology*, 20: 61-68
- Carls, M.G., Rice, S.D., Hose, J.E. (1999). Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: part I. low-level exposure during incubation causes malformations, genetic damage, and mortality in larval pacific herring (*Clupea pallasii*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18:481-493
- Carls, M.G., Marty, G.D., Hose, J.E. (2002). Synthesis of the toxicological impacts of the Exxon Valdez oil spill on Pacific herring (*Clupea pallasii*) in Prince William Sound, Alaska, U.S.A. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 59:153-172
- Carrasco, J.M., Lope, V., Pérez-Gómez, B., Aragonés, N., Suárez, B., López-Abente, G., Rodríguez-Artalejo, F., Pollán, M. (2006). Association between health information, use of protective devices and occurrence of acute health problems in the Prestige oil spill clean-up in Asturias and Cantabria (Spain): a cross-sectional study. *BMC Public Health* 2006
- Cincinelli, A., Stornini, A.M., Perugini, M., Checchini, L., Lepri, L. (2001). Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn-(Tirrhenean Sea). *Marine Chemistry*, 76 :77-98
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff G.V., Salmon A.G. (1998). Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 28: 45-54
- Crépineau-Ducoulombier, C., Tankari, A., Rychen, G. (2004). PAH contamination of the grass *Lolium perenne* exposed to vehicular traffic. *Agronomie*, 24: 503-506
- Crépineau-Ducoulombier, C. and Rychen (2003). Assessment of soil and grass Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination levels in agricultural fields located near a motorway and an airport. *Agronomie*, 23: 345-348
- CSIC, 2003. El CSIC ante el vertido del Prestige. Informes técnicos 1-15
- Culotta, L., Gianguzza, A., Mannino, M.R., Orecchio, S. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in vulcano island (Aeolian archipelago) mud utilized for therapeutic purpose. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27:281-294
- Daisey, J.M., Cheney, J.L., Lioy, P.J. (1986). Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modelling. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 36:17-33
- DelValls, A. (2003). The oil spill produced by the tanker Prestige (13/11/2002): Impact assessment of the northwest coast of the Iberian Peninsula. *Ciencias Marinas*, 29: i-iii
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L. (2006). Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26: 69-78

- Dickhut, R.M., Canuel, E.A., Gustafson, K.E., Liu, K., Arzayus, K.M., Walkner, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., McDonald, E.H. (2000). Automotive sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*, 34: 4635-4640
- Díez, S., Sabaté, J., Viñas, M., Bayona, J.M., Solanas, A.M., Albaigés, J. (2005). The Prestige oil spill. I. Biodegradation of a heavy fuel oil under simulated conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24:2203-2217
- Díez, S., Jover, E., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Prestige oil spill. III. Fate of a Heavy Oil in the Marine Environment. *Environmental Science and Technology*, 41:3075-3082
- Dunier, M., Siwicki, A.K. (1993). Effects of pesticides and other organic pollutants in the aquatic environment on immunity of fish: a review: *Fish & Shellfish Immunology*, 3: 23-438
- Farrington, J.W., Davis, A.C., Frew, N.M., Rabin, K.S. (1982). N^o2 Fuel oil compounds in *Mytilus edulis*. Retention and release after an oil spill. *Marine Biology*, 66: 15-26.
- Fernandes, M.B., Sicre, M.A., Boireau, A., Tronczynski, J. (1997). Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) Distributions in the Seine River and its Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 34:857-867
- Fernández, N., César, N., González, M., Del Valls, T.A. (2006). Nivel de contaminación de sedimentos afectados por el vertido del Prestige y sus efectos sobre el desarrollo embrionario del erizo de mar. *Ciencias Marinas*, 32:421-427
- Fernández-Alvarez, P., Vila, J., Garrido, J.M., Griffoll, M., Feijoo, G., Lema, J.M. (2007). Evaluation of biodiesel as bioremediation agent for the treatment of the shore affected by the heavy oil spill of the Prestige. *Journal of Hazardous Materials*, 147:914-922
- Fernández-Alvarez, P., Guieysse, B. (2007). Photodegradation of PAHs in tetradecane. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo
- Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, Grimalt, J.O., (2000). The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science and Technology*, 34:1906-1913
- Fernández-Meijome, I., Fernández, S., Beiras, R. (2006). Assessing the toxicity of sandy sediments six months after the Prestige oil spill by means of the sea-urchin embryonal bioassay. *Thalassas*, 22:45-50
- Ferreira, A.M., Micaelo, C., Vale, C. (2003). Are coastal resources of NW Portugal fingerprinting hydrocarbons released from the Prestige accident?. *Ciencias Marinas*, 29:109-114
- Fingas, M., Fieldhouse, B. (2003). Studies for the formation process of water-in-oil emulsions. *Marine Pollution Bulletin*, 47: 369-396

- Franco, M.A, Viñas, L, Soriano, J.A., Alves, I., Bargiela, J., González, J.J. (2004). Valoración y seguimiento de un derrame de fuel en la ría de Vigo. XII Seminario Ibérico de Química Marina. La Coruña.
- Franco, M.A, Viñas, L., Soriano, J.A., De Armas D., González, J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2006). Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53:260-271
- Freeman, D.J., Cattell, F.C.R. (1990). Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science Technology*, 24:1581-1585.
- Garza-Gil, M.D., Prada-Blanco, A., Vázquez-Rodríguez, M.X. (2006). Estimating the short-term economic damages from the Prestige oil spill in the Galician fisheries and tourism. *Ecological Economics*, 58:842-849
- GESAMP, 1995. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. The sea surface microlayer and its role in global change. *Rpe. Stud. GESAMP*.
- González, J.J., Schultze, F., Escánez, J., Cerqueira, E.M. (1997). Distribución espacial y evolución anual en el agua submareal de los hidrocarburos poliaromáticos vertidos por el "Mar Egeo". In: Pontevedra EDd (ed) *Procesos biogeoquímicos en sistemas costeros Hispanos-Lusos*, Pontevedra, p 137-141
- González, J.J., Viñas, L., Franco, M.A., Fumega, J., Soriano, J.A., Grueiro, G., Muniategui, S., López-Mahía, P., Prada, D., Bayona, J.M., Alzaga, R., Albaigés, J. (2006a). Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53:250-259
- González, M., Uriarte, M., Pozo, R., Collins, M. (2006b). The *Prestige* crisis: Operational oceanography applied to oil recovery, by the Basque fishing fleet. *Marine Pollution Bulletin*, 53:369-374
- Gogou, A., Bouloubassi, I., Stephanou, E.G. (2000). Marine Organic Geochemistry of the eastern mediterranean : 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in cretan sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68: 265-282
- Grueiro-Noche, G. (2008). Tesis doctoral: Evaluación espacio-temporal de hidrocarburos en agua de mar después del buque Prestige en las costas de Galicia y Cantábrico. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.
- Guitart, C., García-Flor, N., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007a). Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin*, 54:186-194
- Guitart, C., Lewis, C., Frickers, T., Pook, C., Galloway, T., Law, R.J., Readman, J.W. (2007b). An investigation into oil and chemical pollution from a beached container ship in UK coastal waters: sea surface microlayer contamination. Abstracts book. *Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills*. Vigo

- Hyötyläinen, T., Oikari, A. (2004). Bioaccumulation of PAHs from creosote-contaminated sediment in a Laboratory-exposed freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. *Chemosphere*, 57:159-164
- IARC, (1987). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, supplement 7. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs, vol 1-42., Vol. International Agency for Research on Cancer, Lyon
- IARC, (2002). Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Some traditional herbal medicines, some micotoxins, naphthalene and styrene, Vol. 82
- IARC, (en preparación). Air Pollution, Part. 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures, Vol 92
- IFP (2003). Caracterisation et comportement dans l'environnement du fioul « Prestige »
- Institute, M.L. (1997) Fact Sheet on the State of the Marine Environment of th St. Lawrence. PAHs in the Saguenay Fjord, Maurice Lamontagne Institute. Marine Science Research Centre., Mont-Joli, Quebec
- IRIS (2008). Integrated risk information. A-Z list of substances. <http://www.epa.gov/iris/subs.htm>
- IPCS (1998). Environmental Health Criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. International Programme on Chemical Safety, World Health organization, Geneva, Switzerland
- Jiménez, N., Viñas, M., Sabaté, J., Díez, S., Bayona, J.M., Solanas, A.M., Albaigés, J. (2006). The Prestige Oil Spill. 2. Enhanced Biodegradation of a Heavy Fuel Oil under Field Conditions by the Use of an Oleophilic Fertilizer. *Environmental, Science and Technology*, 40:2578-2585
- Johansson, I., Van Bavel, B. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in weathered bottom ash from incineration of municipal solid waste. *Chemosphere*, 53:123-128
- Junoy, J., Castellanos, C., Viéitez, J.M., de la Huz, M.R., Lastra, M. (2005). The macroinfauna of the Galician sandy beaches (NW Spain) affected by the Prestige oil-spill. *Marine Pollution Bulletin*, 50:526-536
- Kennish, M.J. (1996). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: Kennish M.J., Lutz, P.L. (eds) *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press, Boca Raton, p 141-176
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M. (1995). PAH Source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and Wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29:533-545
- Kim, E.J., Oh, J.E., Chang, Y.S. (2004). Effects of forest fire on the level and distribution of PCFF/Fs and PAHs in soil. *Science of the Total Environment*; 311: 177-189

- Kohler, M., Künniger, T., Schmid, P., Gujer, E., Crockett, R., Wolfensberger, M. (2000). Inventory and Emission Factors of Creosote, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), and Phenols from Railroad Ties treated with creosote. *Environmental Science and Technology*, 34:4766-4772
- Labarta, U, Fernández-Reiriz M.J., Garrido, J.L., Babarro, J.M.F., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2006). Response of mussel recruits to pollution from the "Prestige" oil spill along the Galicia coast. A biochemical approach. *Marine Ecology Progress Series*, 302:132-145
- Laffon, B., Rábade, T., Pásaro, E., Méndez, J. (2006a). Monitoring of the impact of Prestige oil spill on *Mytilus galloprovincialis* from Galician coast. *Environment International*, 32:342-348
- Laffon, B., Aldao, I., Pérez-Cadahía, Pásaro, E., Méndez, J. (2006b). First step in the evaluation of the effects of *Prestige* oil on the shore environment: Availability, bioaccumulation, and DNA damage. *Ciencias Marinas*, 32:389-399
- Law, R.J., Daves, V.J., Woodhead, R.J., Matthiessen, P. (1997). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*, 34:306-322
- Law, R.J., Hellou, J. (1999). Contamination of Fish and Shellfish following Oil Spill incidents. *Environmental Geosciences*, 6:90-98
- Law, R.J., Klungsoyr, J. (2000). The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environmental and Pollution*, 13:262-283
- Law, R.J., Kelly, C.A., Baker, K., Jones, J., Brown, N.A., McIntosh, A.D., Moffat, C.F. (2002). Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies. *Journal of Environmental Monitoring*, 4:383-388
- Le Dréau, Y., Doumenq, P., Lamontagne, J., Kister, J., Mille, G. (2000). PAHs in sediments contaminated by the haven oil spill (GENOESE BAY). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20:111-122
- Lee, J.H., Landrum, P.F., Field, L.J., Koh, C.H. (2001). Application of a ΣPAH model and a logistic regression model to sediment toxicity data based on a species-specific, water only LC50 toxic unit for *Hyalella azteca*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20:2102-2113
- Lim, L.H., Harrison, R.M., Harrad, S. (1999). The contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental, Science and Technology*, 33:3538-3542
- Liu, K., Dickhut, R.M. (1997). Surface microlayer enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay. *Environmental, Science and Technology*, 31:2777-2781
- Lehto, K.M., Lemmetyinen, H., Puhakka, J. (2000). Photodegradation of selected aromatic constituents of creosote in organic solvents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 21: 297-309

- Lobón, C.M., Fernández, C., Arrontes, J., Rico, J.M., Acuña, J.L., Anadón, R., Monteoliva, J.A., (2008). Effects of the “Prestige” oil spill on macroalgal assemblages: Large-scale comparison. *Marine Pollution Bulletin*, 56:1192-1200
- Lohmann, R., Northcott, G.L., Jones, K.C. (2000). Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. *Environmental, Science and Technology*, 34: 2892-2899
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19:81-97
- Maagd, P.G.Jd., Hulscher, D.T.E.Mt., Heuvel, H.Vd., Opperhuizen, A., Sijm, D.T.H.M. (1998). Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environmental, Toxicology and Chemistry*, 17:251-257
- Maher, W.A., Aislabie, J. (1992). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *The Science of the Total Environment*, 112: 143-164
- Mariño-Balsa, Pérez, P., Estévez-Blanco, Saco-Alvarez, L., Fernández, E., Beiras, R. (2003). Evaluación de la toxicidad de sedimento y agua de mar contaminados por el vertido del fuel del Prestige, mediante el uso de bioensayos con las almejas *Venerupis pullastra*, *Tappes decussatus* y *Venerupis rhomboideus* y la microalga *Skeletonema costatum*. *Ciencias Marinas*, 21:115-122
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental, Science and Technology*, 33:3091-3099
- Mateo, M.P., Nicolas, G., Piñon, V., Alvarez, J.C., Ramil, A., Yañez, A. (2004). Laser cleaning of *Prestige* tanker oil spill on coastal rocks controlled by spectrochemical analysis. *Analytica Chimica Acta*, 524:27-32
- McCarty, L.S., Mackay, D. (1993). Enhancing ecotoxicological modeling and assessment. *Environmental, Science and Technology*, 27:1719-1728
- McIntosh, A.D., Moffat, C.F., Packer, G., Webster, L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentration and composition determined in farmed blue mussels (*Mytilus edulis*) in a sea loch pre- and post-closure of an aluminum smelter. *Journal of Environmental Monitoring*, 6:209-218
- McElroy, A.E., Farrington, J.W., Teal, J.M. (1989) Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: Varanasi U (ed) *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. CRC Press, Boca Raton, FL, p 1-40
- McGroddy, S.E., Farrington, J.W. (1995). Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 29:1542-1550.

- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U. (1995). Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 143: 79-165.
- Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T. (2008). Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of green vegetation from temperate climate forest. *Environmental Science and Technology*, 42:8310-8316
- Medina-Bellver, J.I., Marín, P., Delgado, A., Rodríguez-Sánchez, E.R., Ramos, J.L., Marqués, S. (2005). Evidence for *in situ* crude oil biodegradation after the Prestige oil spill. *Environmental Microbiology*, 7:773-779
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R. (1998). On-road Emissions of Particulate Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental, Science and. Technology*, 32 : 450-455
- Mille, G., Muñoz, D., Jacquot, F., Rivet, L., Bertrand, J.C. (1998). The Amoco Cadiz Oil Spill: Evolution of Petroleum Hydrocarbons in the Ile Grande Salt Marshes (Brittany) after a 13-year Period. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47:547-559
- Morales-Caselles, C., Kalman, J., Riba, I., DelValls, T.A. (2007). Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills. *Environmental Pollution*, 146:233-240
- Murray, A. P., Richardson, B.J., Gibbs, C.F. (1991). Bioconcentration Factors for Petroleum Hydrocarbons, PAHs, LABs and Biogenic Hydrocarbons in the Blue Mussel. *Marine Pollution Bulletin*, 22:595-603.
- Naes, K., Oug, E. (1997). Multivariate Approach to Distribution Patterns and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Smelter-Affected Norwegian Fjords and Coastal Waters. *Environmental Science and Technology*, 31:1283-1288
- Naes, K., Oug, E., Knutzen, J. (1998). Source and Species-dependent Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Littoral indicator Organisms from Norwegian Smelter-affected Marine Waters. *Marine Environmental Research*, 45:193-207
- Navas J.M., Babín, M., Casado, S., Fernandez, C., Tarazona, J.V. (2006). The Prestige oil spill: A laboratory study about the toxicity of the water-soluble fraction of fuel oil. *Marine Environmental Research*, 62:S352-S355
- Neff, J. M. (2002). *Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of contaminants from oil well produced water.* Duxbury, Massachusetts, USA, Elsevier.
- Neff, J.M., Stubblefield, W.A., (1995). Chemical and toxicological evaluation of water quality following the Exxon Valdes oil spill. In: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), *Exxon Valdes oil spill: Fate and Effects in Alaskan waters*, ASTM STP 1219. American Society for Testing and Material, Philadelphia, pp. 141-177
- Nguyen, M.H., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Photooxidation of the Prestige fuel under simulated conditions. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo

- NIEHS, 2005. Report on Carcinogenes, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program
- Nieto, O., Aboigor, J., Buján, R., N'Diaye, M., Graña, M.J., Saco-Alvarez, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., Beiras, R. (2006). Temporal Variation of the levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Galician coast after the Prestige oil spill. *Marine Ecology Progress Series*, 328:41-49
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K. (1992). Toxic Equivalent Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16:290-300
- Olivella, M.A., Ribalta, T.G., de Febrer, A.R., Mollet, J.M., de las Heras, F.X.C. (2006). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. *Science of the Total Environment*, 355: 156-166
- Orbea, A., Garmendia, L., Marigómez, I., Cajaraville, M.P. (2006). Effects of “Prestige” oil spill on cellular biomarkers in intertidal mussels: results of the first year of studies. *Marine Ecology Progress Series*, 306:177-189
- OSPAR, (2000). Quality Status Report 2000: Region IV – Bay of Biscay and Iberian coast. OSPAR Commission, London.
- Ospar Commission, (2002). Emissions and Discharges of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Primary Aluminium Electrolysis, Soederberg Technology
- Page, D. S., Boehm, P.D., Stubblefield, W.A., Parker, K.R., Gilfillan, E.S. Neff, J.M., Maki, A.W. (2002). Hydrocarbon composition and toxicity of sediments following the Exxon Valdez oil spill in Prince William Sound, Alaska, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21:1438-1450.
- Pastor, D., Sánchez, J., Porte, C., Albaigés, J. (2001). The Aegean oil spill in the Galica coast (NW Spain).I. Distribution and fate of the crude oil and combustion products in subtidal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 42:895-904.
- Pécseli, M., Pritzl, G., Andersen, O., Banta, G., Hansen, A.B., Christensen, J., Hviid, T., Malmborg, L., Johansen, K., Lysholdt, J. (2002). The Baltic Carrier Oil Spill. Monitoring and Assessment of Environmental Effects in Gronsund (DK). Storstroms Amt, Teknik-og Miljøforv-altningen, Nykobing F., Denmark.
- Pelletier, M.C, Burgess, R.M, Ho, K.T., Kuhn, A., Mckinney, R.A,, Ryba, S.A. (1997). Phototoxicity of individual polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum to marine invertebrate larvae and juveniles. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:2190-2199
- Peña, A., Morales, J., Labastida, C., Capella, S. (2003). Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19:13-23

- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., Van Geen, A., Fuller, C.C., Anima, R.J. (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, 64:99-113
- Pérez-Cadahía, B., Lafuente, A., Cabaleiro, T., Pásaro, E., Méndez, J., Laffon, B. (2007). Initial Study on the effects of Prestige oil on human health. *Environment International*, 33:176-185
- Peteiro, L.G., Babarro, J.M.F., Labarta, U., Fernández-Reiriz, M.J. (2006). Growth of *Mytilus galloprovincialis* after the Prestige oil spill. *ICES Journal of Marine Science*, 63:1005-1013
- Peteiro, L.G., Filgueira, R., Labarta, U., Fernández-Reiriz, M.J. (2007). Second mussel generation cultured after the Prestige oil spill and hypothetical related effects. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo
- Pikkarainen, A.L. (2004a). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Baltic sea bivalves. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:681-695
- Pikkarainen, A.L. (2004b). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Baltic Sea sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:667-679
- Pohjola, S.K., Savela, K., Kuusimäki, L., Kanno, T., Kawanishi, M., Weyand, E. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Diesel and Gasoline Exhaust and DNA Adduct detection in calf thymus DNA and Lymphocyte DNA of workers exposed to diesel exhaust. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:451-465
- Pruell, R.J., Lake, J.L., Davis, W.R., Quinn, J.G. (1986). Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels, *Mytilus edulis*, exposed to environmentally contaminated sediment. *Marine Biology*, 91:497-505
- Pruell, R.J., Quinn, J.G., Lake, J.L., Davis, W.R. (1987). Availability of PCBs and PAHs to *Mytilus edulis* from artificially resuspended sediments. In: Capuzzo, J.M. and Kester, D.R., (Eds.) *Oceanic Processes in Marine Pollution*. Vol. 1, pp. 97-108 Robert Krieger Publisher, Malabar, F.L.
- Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Monserrat, S., Albaigés, A. (2000). The Aegean Sea oil spill. 2. temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. *Environmental Science and Technology*, 34:5067-5075.
- Rantamäki, P. (1997). Release and Retention of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their Methylated Derivatives by the Common Mussels (*Mytilus edulis*) in the Brackish Water of the Baltic Sea. *Chemosphere*, 35:487-502.
- Reddy, C.M., Quinn, J.G. (2001). The North Cape oil spill. Hydrocarbons in Rhode Island coastal waters and Point Judith Pond. *Marine Environmental Research* 52, 445-461
- Ribes, A., Grimalt, J.O., Torres, C.J., Cuevas, E. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in mountain soils of the subtropical atlantic. *Journal of Environmental Quality*, 32:977-87

- Rosell-Melé, A., Elordui, A., Moraleda, N., González, J.J., De Armas, D., Viñas, L., Nguyen, M.H., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Chronic spill from the Prestige oil tanker wrecks. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo
- Ruiz, J.M. (2004). Oil spills versus shifting baselines. *Marine Ecology Progress Series*, 282: 307-309
- Salamanca, M.J., Jiménez-Tenorio, N., Gonzáles de Canales, M.L., DelValls, A. (2008). Evaluation of the toxicity of an oil spill conducted through bioassays using the fish *Solea senegalensis*. *Ciencias Marinas*, 34:339-348
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P.M., Imboden, D.M.(2003). *Environmental Organic Chemistry*, second ed. Wiley-Interscience Publications, New York.
- SEDERIKA, 2002. Etude comparative de la contamination des sediments par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avant et apres le naufrage de l'Eria. Etude et suivi de la contamination de la colonne d'eau. Report annuel (version préliminaire) Février 2002.
- Sicre, M.A., Grimalt, J., Albaigés, J. (1987). Aliphatic and Aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21:2247-2259
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079
- Singer, M.M, Aurand, D., Bragin, G.E., Clark, J.R., Coelho, G.M., Sowby, M.L, Tjeerdema, R.S. (2000). Standardization of the preparation and quantitation of water-accommodated fractions of petroleum for toxicity testing. *Marine Pollution Bulletin*, 40:1007-1016
- Sloss, L.L., Smith, I.M. (1993). *Environmental effects en Organic compounds from coal utilisation*. IEA Coal Research, Reino Unido
- Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M. (2000). Origin of polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case estudies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 387-396
- Solé, M., Buet, A., Ortiz, L., Maynou, F., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Bioaccumulation and biochemical responses in mussels exposed to the water-accomodated fraction of the Prestige fuel oil. *Scientia Marina*, 71:373-382
- Soler, M., Grimalt, J.O., Albaigés, J. (1989). Vertical distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in mussels from the Amposta offshore oil production platform (Western Mediterranean). *Chemosphere*, 18:1809-1819
- Tolosa, I., de Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., Cattini, C. (2004). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48:44-60

- Trabelsi, S., Driss, M.R. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Marine Pollution Bulletin*, 50:344-359
- Tronczynski, J., Munsch, C., Héas-Moisan, K., Nadège, G., Truquet, I., Olivier, N., Men, S., Furaut, A. (2004). Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. *Aquatic Living resources*, 17: 243-259.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33:489-515
- Van Leeuwen, C.P., Van Der Zandt, P.T.J., Aldenberg, T., Berhaar, H.J.M., Hermens, J.L.M., (1992). Application of QSARs, extrapolation and equilibrium partitioning in aquatic effects assessment. I. Narcotic Industrial Pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11:267-282
- Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T. (2000). Urban Sprawl Leaves its PAH signature. *Environmental, Science and Technology*, 34:4064-4070
- Vila-Escalé, M., Vegas-Vilarrúbia, T., Prat, N. (2007). Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire. *Water Research*, 41:2171-2179
- Viñas-Diéguéz, L., Franco-Hernández, M.Á., González-Fernández, J.J. (2002). Distribution of PAHs in surficial sediments of the Vigo estuary, Spain. Central axis and adjacent shelf. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22:161-173
- Viñas-Diéguéz, L., Franco-Hernández, M.A., Soriano-Sanz, J.A., Bargiela-Barros, J., González-Castro, C., Cambeiro-Cambeiro, B., González-Fernández, J.J. (2006). Preliminary Results of PAH concentrations in wild mussels following a forest fire in Carnota, A Coruña (NW Spain). X International Symposium on Oceanography of the Bay of Biscay, Vigo, p 61-63
- Viñas, L., Franco, A., Soriano, J.A., Bargiela, J., De Armas, D., González, J.J., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Hydrocarbon Pollution in the Prestige sinking site four years after the accident. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo.
- Wang, Z., Fingas, M. (1994). Study of the effects of Weathering on the Chemical composition of a Light crude Oil. Proceedings of the Seventeenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, Vancouver, British Columbia, Canada, 133-171
- Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, H., Sergy, G. Landriault, M, Sigouin, L., Lambert, P. (1998). Study of the 25-year-old Nipisi Oil Spill: Persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments. *Environmental, Science and Technology*, 32:2222-2232
- Witt, G. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31:237-248

- Witt, G., Matthäus, W. (2001). The impact of salt water inflows on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the deep water of the Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 74:279-301
- Woodhead, R.J.; Law R.J.; Matthiessen, P. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Around England and Wales, and Their Possible Biological Significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38 :773-790
- Wornat, M.J., Ledesma, E.B., Sandrowitz, A.K., Roth, M.J., Dawsey, S.M., Qiao, Y.L., Chen, W. (2001). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons identified in Soot Extracts from Domestic coal-Burnig Stoves of Henan Province, China. *Environmental, Science and Technology*, 35:1943-1952
- Yang, H.H., Lai, S.O., Hsieh, L.T., Hsueh, H.J., Chi, T.W. (2002). Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere*, 48:1061-1074
- Yim, U.H., Oh, J.R, Hong, S.H, Lee, S.H, Shim, W.J, Shim, J.H. (2002). Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the Sea Prince oil spill in Korea. *Environmental Forensics*, 3:357-366
- Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R., Chang, M. (2005). Saptio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 50:316-326
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33:489-515
- Zanardi, E., Bicego, M.C., Miranda, L.Bd., Weber, R.R. (1999). Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38:261-267
- Zhou, H.C., Zhong, Z.P., Jin, B.S., Xiao, R., Huang, Y. (2005). Removal of PAHs by sorben from flue gas during MSW incineration. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 25: 301-312
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G. (2004). Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environmental, Science and Technology*, 38:2557-2567

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

La Tesis doctoral que se presenta, responde a la necesidad de determinar los niveles de los PAHs en las costas de Galicia y Cantábrico, conocer su evolución con el tiempo y compararlos con la situación anterior al vertido del B/T Prestige en toda el área estudiada.

El Instituto Español de Oceanografía dentro su Programa de Contaminación Marina y cumpliendo el Programa Internacional CEMP (“Coordinated Environmental Monitoring Programme”, programa coordinado de vigilancia ambiental), realiza estudios anuales sistemáticos de diferentes contaminantes, incluidos los PAHs, en mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*) de 41 estaciones a lo largo de la costa Atlántico-Cantábrica, desde La Guardia, en la frontera con Portugal, a Fuenterrabía, en la frontera con Francia.

A su vez, una de las líneas de investigación del Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada de la Universidade da Coruña es “Caracterización y monitorización de contaminantes prioritarios en muestras de interés ambiental”. Teniendo en cuenta el gran interés del tema y conscientes de la gran utilidad del estudio que se presenta, ambas instituciones acordaron llevar a cabo, en la línea que se comenta en el preámbulo de esta memoria, una colaboración científica debido a la necesidad de disponer de datos actuales y, además, muy importantes para el futuro. Ello dio lugar a la realización de la Tesis doctoral que se presenta.

El programa CEMP fue adoptado por OSPAR en 1999 y representa la parte del “monitoring” o vigilancia dentro del Programa de control integral y evaluación de la calidad del medio ambiente marino (JAMP) en el ámbito del Atlántico-Nordeste, permitiendo la coordinación de las contribuciones nacionales. En el CEMP se consideran contaminantes prioritarios los PAHs Antraceno, Benzo(a)Antraceno, Benzo(g,h,i)Perileno, Benzo(a)Pireno, Criseno, Fluoranteno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Pireno y Fenantreno.

Como especie indicadora de la contaminación se ha usado mejillón de roca, que es un organismo ampliamente utilizado en los programas de estudio y control de la contaminación a nivel internacional, incluyendo el programa CEMP. Esto se debe a su amplia distribución y a su capacidad de incorporar a su tejido blando un amplio rango de contaminantes, por lo que las concentraciones obtenidas en dicho tejido son indicadoras directas de la contaminación existente en el medio acuático en que vive y permite monitorizar la calidad de las aguas costeras.

Por otro lado, dentro de las acciones que se llevaron a cabo por el IEO para evaluar el impacto del vertido producido por el Prestige en el ecosistema marino, se realizaron muestreos intensivos de mejillón silvestre en los mismos puntos que son estudiados habitualmente dentro del programa de contaminación marina del IEO, de modo que los valores obtenidos pudiesen ser comparados con datos previos al vertido.

Para alcanzar el objetivo general antes citado, se plantean a continuación los siguientes objetivos parciales.

1. Establecimiento de la distribución espacial de PAHs individuales, en muestras de mejillón silvestre de Galicia y Cantábrico recogido antes del vertido del Prestige en las 41 estaciones anteriormente citadas. En este trabajo se determinan 13 Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Fluo), Pireno (Pir), Benzo(a)Antraceno (BaA), Benzo(g,h,i)Perileno (BghiP), Criseno (Cris), Benzo(e)Pireno (BeP), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP), Dibenzo(a,h)Antraceno (dBahA) e Indeno(1,2,3-cd)Pireno (In123cdP), todos ellos, salvo el BeP, son considerados contaminantes prioritarios por la EPA y muchos de ellos considerados carcinogénicos por distintas organizaciones gubernamentales e independientes, incluido el BeP (Tabla 1.1.). El interés en estudiar el BeP se basa en la información adicional que proporciona acerca de la identificación de fuentes de PAHs (Soclo et al., 2000).
2. Estudio de la evolución del contenido y distribución de PAHs individuales en muestras de mejillón silvestre procedentes de la costa de Galicia y Cantábrico, recogido de forma periódica durante los años posteriores al vertido del B/Prestige (2002-2004) y en las mismas 41 estaciones.
3. Estudio de la evolución del contenido y distribución de PAHs individuales en muestras de mejillón silvestre recogido periódicamente después del vertido del Prestige en puntos especialmente afectados de la costa gallega, como Finisterre, Aguiño y las Islas Cíes.
4. Una primera estimación del contenido y distribución de PAHs en plancton marino, de la costa de Galicia y Cantábrico, después del vertido del Prestige.

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE BIOTA MARINA

3.1.1. SELECCIÓN DE LA ESPECIE

El uso de organismos centinelas como bioindicadores de contaminantes químicos, está ampliamente extendido en los programas de vigilancia de la contaminación marina. Su utilización, derivó de la dificultad asociada en la determinación de concentraciones de contaminantes orgánicos en agua, muchos de los cuales, exhiben muy bajas solubilidades, requiriendo tamaños de muestra muy grandes para un análisis instrumental adecuado (**Farrington et al., 1983**). Además, generalmente el muestreo aleatorio de agua no refleja una distribución espacial y temporal real. Por otro lado, la contaminación presente en la columna de agua puede no registrarse en el sedimento y además el análisis del tejido nos indica la fracción biodisponible (**Baumard et al., 1999b**).

En este trabajo se ha usado mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*) (**Marigomez et al., 2007**) como especie indicadora de la contaminación, que es un organismo utilizado habitualmente como bioindicador de contaminantes químicos en el medio marino, (**Lauenstein, 1995; O'Connor, 1998; RNO, 1996**) así como la especie recomendada internacionalmente (**Klungsoyr, 1999**). El análisis de contaminantes en el mejillón silvestre permite obtener información preliminar de puntos contaminados y monitorizar descargas químicas de efluentes.

El mejillón silvestre también ha sido utilizado satisfactoriamente para evaluar el impacto de vertidos accidentales de hidrocarburos, tales como el “Exxon Valdez” en Alaska (**Page et al., 2005**), el “Mar Egeo” en A Coruña (**Porte et al., 2000**), el “Braer” en las Islas Shetland (Reino Unido), el “Sea Empress” en Gales (**Law et al., 1999**), el Erika en la costa francesa (**Tronczynski et al., 2004**) el “Nakhodka” en el mar del Japón (**Koyama et al., 2004**) o el Sea Prince en Corea del Sur (**Yim et al., 2002**)

El mejillón silvestre cumple numerosos requisitos necesarios para su uso como bioindicador:

- Su abundancia y su talla facilitan la recogida y obtención de muestras representativas.
- Amplia distribución geográfica que permite la comparación de niveles entre zonas muy alejadas, siendo muy útil en estudios de distribución espacial.

- Comportamiento sésil que permite obtener información de fuentes locales de contaminación.
- Es un organismo filtrador (puede llegar a filtrar hasta 4-5 litros/hora, **(Boehm et al., 1996)** por lo que puede acumular contaminantes varias órdenes de magnitud por encima del agua circundante.
- Accesible por encontrarse en la zona intermareal.
- Su capacidad de metabolizar y eliminar estos contaminantes de sus tejidos, es más limitada que la de otros organismos más evolucionados (**Stegeman & Lech, 1991**), como es el caso de los peces, por lo que reflejan mejor las variaciones del entorno en que viven.

3.1.2. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES Y DE LA ÉPOCA DE MUESTREO

El muestreo de mejillón silvestre se ha realizado cumpliendo el programa CEMP, que se corresponde con la parte del “monitoring” o vigilancia del medio marino dentro del programa JAMP, que es el programa de control integral y evaluación de la calidad del medio marino en el ámbito OSPAR. Dentro del programa CEMP pueden distinguirse dos componentes principales complementarios:

- Estudio de la distribución espacial de concentraciones de contaminantes en un momento determinado.
- Estudio de las tendencias temporales de las concentraciones de contaminantes o su evolución temporal.

Para llevar a cabo el estudio de distribución espacial, se seleccionaron estaciones de forma que correspondieran tanto a zonas urbanas, como industriales, así como a pequeñas poblaciones e incluso zonas limpias para permitir hacer estudios comparativos entre ellas.

Debían ser zonas donde anualmente se pudiese recoger mejillón silvestre, es decir, que tuvieran una población de individuos suficiente para poder realizar el estudio a lo largo de los años y con una amplia distribución por tallas. Las estaciones también debían ser de fácil acceso para poder realizar la recogida de muestras y ser representativas de su entorno.

En el caso de las estaciones seleccionadas para el estudio de tendencias son puntos con niveles de contaminación significativos para poder observar diferencias en los niveles de contaminantes.

Dado que en principio la recogida de muestras sólo se efectuaría una vez al año y con el objetivo de minimizar la variabilidad natural se diseña una estrategia de muestreo con una serie de variables que se cumplan a lo largo de los años del estudio:

- Amplio rango de tallas de mejillón (entre 35 y 60 mm).
- Número suficiente de individuos de todos los tamaños.
- Siempre en los mismos puntos de muestreo.
- Al ser organismos intermareales el muestreo se efectúa en marea baja, al quedar al descubierto.
- El mejillón silvestre es recogido en un corto periodo de tiempo, para intentar limitar las diferencias debidas a variaciones fisiológicas en el estado animal, así como variaciones ambientales importantes.
- Siempre en la misma época del año, ya que se ha observado que las concentraciones de contaminantes varían a lo largo del año coincidiendo con las variaciones del ciclo biológico. Para los moluscos se recomienda **(JAMP, 1997)** la época de finales de otoño-principios de invierno que suele ser cuando estos organismos se encuentran en un estado fisiológico más estable y, en cualquier caso, se debe elegir el periodo previo a la puesta, en nuestro caso para el área seleccionada, Octubre- Noviembre **(Aguirre, 1979)**

3.1.3. OBTENCIÓN, TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS

En todas las estaciones, el mejillón silvestre es recogido a mano en marea baja y se transporta refrigerado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, si no se procesan inmediatamente, se procede a conservarlos congelados **(JAMP, 1997)** hasta el posterior muestreo biométrico.

En el laboratorio, después de descongelar las muestras, se prepara un homogeneizado de cada una de las estaciones constituido por un mínimo de 50 individuos (entre 200 y 800 gramos de tejido blando). Aunque en el caso de las estaciones seleccionadas para el estudio de tendencias se realizan tres homogeneizados siguiendo las recomendaciones del CEMP.

Las etapas que se realizan en el pretratamiento y para la obtención de datos biométricos de las muestras son las siguientes:

- Se miden y pesan individualmente 50 ejemplares pertenecientes al total de la muestra y correspondientes a todas las clases de tallas existentes en la zona de muestreo.
- Cada individuo se abre, se corta el músculo aductor y se despreja el líquido de la cavidad intervalvar dejando las conchas abiertas, apoyadas en los bordes ventrales durante 15 minutos. Transcurrido ese tiempo se retira la parte blanda de todos los ejemplares.
- Una vez realizado el muestreo, se trituran los ejemplares con un Ultraturrax o similar y se procede a congelar la muestra.
- Posteriormente las muestras se liofilizan y se trituran de una manera más fina de forma que queden perfectamente homogeneizadas.

En ciertos casos, particularmente con las muestras procedentes de las cofradías, las muestras se han analizado en húmedo por lo que las primeras etapas del tratamiento de muestra son modificadas.

La muestra en fresco, una vez triturada, se pone en contacto con sulfato sódico anhidro previamente puesto en un horno a 450°C durante 24 horas y conservado herméticamente. Con una proporción aproximada de 4 gramos de sulfato por gramo de muestra, se mezcla bien con esta y se deja en contacto durante 24 horas.

3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)

3.2.1. EXTRACCIÓN DE PAHs

La capacidad de la instrumentación analítica disponible, hace posible detectar contaminantes en muestras medioambientales en concentraciones inferiores a $\mu\text{g}/\text{kg}$. Estos requerimientos de detección hacen necesario que se tomen precauciones especiales en los procesos de extracción, purificación y análisis.

La preparación de la muestra, continúa siendo una etapa larga y crítica en el estudio de los contaminantes orgánicos de muestras ambientales. En pocas ocasiones, las muestras naturales pueden ser analizadas directamente, ya que su naturaleza ha de ser compatible con la técnica de detección. El análisis necesita de un tratamiento de la muestra cuya etapa principal es la extracción de analitos a partir de la matriz (**Letellier & Budzinski, 1999**).

La elección de la técnica de extracción resulta de establecer un compromiso entre la eficacia y la reproducibilidad de la misma, la facilidad del procedimiento (considerando coste y tiempo), el grado de automatización, las medidas de seguridad (**Letellier & Budzinski, 1999**) y el número de muestras que se pueden extraer simultáneamente (**Saim et al., 1998**).

Son varias las técnicas descritas en la literatura para la extracción de PAHs en distintas matrices ambientales y la comparación entre las distintas técnicas ha sido ampliamente estudiada en distintas matrices como plantas (**Tomaniova et al., 2000**), suelos (**David & Sevier, 1996; López-Avila et al., 1994**) particulado atmosférico (**Piñeiro-Iglesias et al., 2000**), sedimentos marinos (**Hawthorne et al., 2000; Lombas-García, 1998; Marvin et al., 1992; Vázquez-Blanco et al., 2000**) aunque en menor medida en organismos marinos (**Gianguzza & Orecchio, 2006; Viñas-Diéguéz, 2002**). Se puede afirmar, sin embargo, que una vez que la etapa de extracción está optimizada no hay diferencias significativas en cuanto a efectividad se refiere (**Dean & Xiong, 2000; Kenny & Olesik, 1998; Song et al., 2002**).

Independientemente de la técnica de extracción, una de las decisiones más importantes es la selección del disolvente a usar (**Fitzpatrick & Dean, 2002; Zuloaga et al., 2000**). Es necesario tener en cuenta numerosas propiedades como: selectividad, coeficientes de distribución, solubilidad, miscibilidad con la matriz de la muestra etc., pero la eficacia de un disolvente en la etapa de extracción va a depender principalmente de la afinidad del analito por el disolvente, de la relación de fases (volumen de disolvente/volumen muestra) y del número de etapas de extracción. (**Poole et al., 1990**). Generalmente los solutos se disolverán en disolventes que posean propiedades de atracción intermoleculares similares.

Los analitos apolares se extraen mejor con un disolvente apolar como un hidrocarburo alifático (hexano). Para analitos más polares se suele utilizar acetona, acetonitrilo o un disolvente clorado. La acetona se utiliza mucho, ya que su miscibilidad con agua facilita la solubilización de muestras húmedas y, además, no es tóxica.

La extracción de compuestos orgánicos de las matrices ambientales sólidas, se ha venido realizando normalmente usando disolventes orgánicos con o sin acompañarlos de calor. Ejemplos típicos de esto son la utilización de aparatos Soxhlet y ultrasonidos.

La extracción **Soxhlet** es uno de los métodos más utilizados para la extracción de contaminantes orgánicos en muestras ambientales sólidas (**Antizar-Ladislao, 2009; Kennicutt, et al., 1992; Nieto et al., 2006; Schantz et al., 2000; Viñas-Diéguez et al., 2002 y 2009b; Vives, et al., 2005**). Se usa en la certificación de matrices por organismos como el NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EEUU) o el BCR (Community Bureau of Reference of European Comisión, Bruselas, Bélgica) y está recomendado en los métodos de la EPA (**Letellier & Budzinski, 1999**). La extracción Soxhlet ha sido durante muchos años el método estándar de preparación de un extracto a partir de matrices sólidas, es la principal técnica de extracción en estudios de rutina (**Sanz-Landaluze et al., 2006**) y continúa sirviendo de referencia para comparar la eficacia de nuevas técnicas.

Una de las precauciones en el uso de este tipo de extracción es la purificación de disolventes y la limpieza del medio filtrante, como los cartuchos, lana de vidrio, etc., que pueden contener impurezas tales como alcanos, alquiltiofenos y ftalatos. También hay que evitar la pérdida de PAHs durante el proceso de extracción por degradación térmica por lo que se suelen emplear disolventes de bajo punto de ebullición como diclorometano o hexano.

La técnica de extracción más sencilla y también ampliamente utilizada (**López-García, et al., 1992; Nieva-Cano et al., 2001**) es someter la muestra a un tratamiento con **ultrasonidos**, mediante inmersión en un baño, o empleando una sonda lo que produce una cavitación del disolvente alrededor de las partículas de la matriz, aumentando el contacto con el disolvente y mezclándolo con la muestra. Normalmente se utiliza para muestras granulares, tales como suelos, (**Kayali-Sayadi et al, 2000a**) sedimentos (**Marvin et al., 1992**) y particulado atmosférico (**Miguel et al., 1998**) con un disolvente orgánico apropiado y a temperatura ambiente. Además de la polaridad del disolvente, la eficiencia de la extracción dependerá del grado de homogeneidad de la muestra así como del tiempo de

extracción. La mezcla de muestra y disolvente suelen separarse por centrifugación y decantación del disolvente.

Esta técnica es sencilla, rápida y permite la extracción de grandes cantidades de muestra con un coste relativamente bajo, aunque utiliza grandes volúmenes de disolventes, es muy laboriosa y es necesario filtrar el extracto (**López-Avila, 1999**).

Aunque con este método de extracción se obtienen recuperaciones comparables al Soxhlet para determinados analitos y a partir de diversas matrices, (**Marvin et al., 1992**) normalmente no son superiores a las obtenidas mediante Soxhlet (**Poole et al., 1990**; **Viñas-Dieguez, 2002**).

Más recientemente, se han desarrollado y aplicado estrategias alternativas de extracción, fundamentalmente basadas en la utilización instrumental. Entre ellas podemos citar la extracción con fluidos supercríticos (SFE, Supercritical Fluid Extraction), la extracción asistida con microondas (MAE, Microwave Assisted Extraction) y la extracción con fluidos presurizados (PLE, Pressurized Liquid Extraction). Estas técnicas presentan como ventaja principal, una importante reducción del disolvente, aunque esta reducción sólo es significativa si se usa una extracción simple o doble. En algunos casos se ha hecho necesario extracciones múltiples ($n=7$) con cambio de disolvente en cada ocasión. En este caso los volúmenes utilizados serían aproximados al Soxhlet (**Wells & Hells, 2000**)

La técnica de **extracción con fluidos supercríticos** saca partido de las propiedades intermedias entre gas y líquido que presentan los fluidos supercríticos que permiten extraer analitos orgánicos de matrices sólidas a temperatura y presiones por encima de sus valores críticos. Típicamente, las investigaciones se han centrado en el uso del dióxido de carbono por su baja toxicidad, parámetros críticos razonables y su capacidad para solvatar diferentes componentes orgánicos de baja a moderada polaridad. Para la extracción de los analitos más polares podrían emplearse otros fluidos como H_2O , NH_3 y N_2O . El amoníaco presenta el problema de ser un gas tóxico y de no ser completamente inerte con los materiales del extractor, el óxido nitroso tiene el inconveniente de ser un gas explosivo.

El problema inicial de la técnica es su incapacidad de extraer moléculas polares, la cual se supera utilizando CO_2 en combinación con modificadores orgánicos como el metanol. Los modificadores pueden introducirse en el sistema, mezclados con el fluido extractor, o bien mediante la simple inyección del modificador en estado líquido sobre la muestra, antes de empezar la extracción. El modificador más empleado es el metanol, aunque se pueden

emplear otros compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos orgánicos, cloruro de metileno y disulfuro de carbono.

Se han publicado diversos trabajos sobre extracción de PAHs de muestras sólidas utilizando distintos fluidos supercríticos como CO₂ (**González-Amigo et al., 2002; Heemken et al., 1997; Kayali-Sayadi, et al., 2000b**) y agua (**Moreno et al., 2007**). También se ha descrito la extracción de PAHs de disoluciones acuosas (**Glazkov et al., 2000**) debido a la elevada solubilidad del analito en dióxido de carbono supercrítico.

Desafortunadamente, el interés de esta técnica que utiliza disolventes químicamente inertes, no tóxicos y compatibles con el medio ambiente, ha sido en gran parte abandonada en los últimos años. Este método está limitado por su coste, incapacidad de la mayoría de los instrumentos para realizar extracciones simultáneas y por su selectividad que requiere una optimización avanzada (**Assis et al., 2000; Letellier & Budzinski, 1999**). Existen dos métodos EPA para la extracción con fluidos supercríticos de PAHs (método 3561) e hidrocarburos totales del petróleo (método 3560) a partir de suelos (**Dean & Xiong, 2000**).

La tecnología de **microondas**, ha sido utilizada solamente después de su aplicación para la digestión de muestras ambientales y biológicas en análisis inorgánicos. La primera cita sobre extracción de compuestos orgánicos por radiación de microondas apareció con el trabajo de (**Ganzler et al., 1986**) que utilizaron un horno doméstico para la extracción de compuestos orgánicos a partir de suelos y alimentos. (**López-Avila et al., 1994**) fueron los primeros que aplicaron la radiación microondas, para la extracción de contaminantes orgánicos en un horno microondas de laboratorio dedicado a la digestión. Estudiaron la extracción de PAHs y otros contaminantes con reactores cerrados en materiales de referencia de suelos y sedimentos.

En este tipo de proceso, la mezcla de disolvente orgánico con la muestra, es sometida a la radiación de un magnetrón utilizando dos tipos de reactores: En los reactores cerrados, el disolvente se puede calentar por encima de su punto de ebullición, aumentando así la velocidad y la eficacia de extracción y la posibilidad de pérdidas de compuestos volátiles. También necesita menor cantidad de disolvente. En los reactores abiertos, la extracción tiene lugar a presión atmosférica. Estos reactores se utilizan en sistemas con la radiación de microondas focalizada (FMAE, *Focused Microwave Assited Extraction*) que fue introducida por (**García-Ayuso et al., 1998**). De este modo, el calentamiento de la muestra es homogéneo y muy eficaz.

Según los primeros desarrollos de esta técnica, existen dos principios de extracción:

- Calentamiento directo de la matriz que absorbe la radiación microondas y que libera los analitos en un disolvente que es transparente a la radiación microondas.
- Calentamiento de un disolvente polar para alcanzar el punto de ebullición y extraer los compuestos con dicho disolvente caliente.

Para el análisis de contaminantes hidrofóbicos y moderadamente polares a partir de matrices sólidas, el segundo principio es el más utilizado (**Letellier & Budzinski, 1999**).

Al igual que con otras técnicas, la naturaleza del disolvente es muy importante, éste debe solubilizar eficazmente los analitos de interés sin extraer material de la matriz. Finalmente, las propiedades de absorción de radiación microondas del disolvente, son muy importantes, ya que es necesario un calentamiento suficiente para permitir la desorción y solubilización eficaz. Las moléculas polares, son las que mejor absorben la radiación microondas ya que los disolventes poco polares prácticamente no se calientan. No obstante, es una práctica común, utilizar una mezcla binaria (como por ejemplo hexano/acetona) en la que solamente uno de los disolventes absorbe la radiación de microondas.

La **extracción asistida con microondas** resuelve algunos de los problemas asociados a otras técnicas como una disminución del tiempo de extracción y una reducción del volumen de disolvente. La mayor limitación de la extracción con microondas es que el disolvente ha de separarse físicamente de la matriz, mediante filtrado o decantación, después de la extracción y antes del análisis. Este método se ha usado para la extracción de PAHs en materiales de referencia con recuperaciones del orden de 65 a 85% (**López-Avila et al., 1994**).

(**Letellier & Budzinski, 1999**), han realizado diversas pruebas comparando la eficacia de la extracción de PAHs con radiación microondas comparada con la extracción en Soxhlet para las diferentes fracciones de tamaño de partícula de un sedimento. La radiación de microondas resultó ser menos eficiente que el Soxhlet para la extracción de las fracciones más finas y algo más eficiente en el caso de las más gruesas. Otros trabajos describen mejores resultados que con Soxhlet, aunque no los comparan con el mismo disolvente (**Shu et al., 2000**).

Recientemente apareció una nueva técnica para mejorar la miniaturización, automatización y coste-efectividad de la extracción de compuestos orgánicos traza de matrices sólidas conocida como **extracción con líquidos presurizados (PLE)**. Esta técnica también se conoce como extracción con fluidos presurizados (PFE) y extracción acelerada con disolventes (ASE).

El proceso se aprovecha del aumento de la solubilidad de los analitos a temperaturas superiores a los puntos de ebullición de los disolventes, puesto que a temperaturas más altas, los procesos cinéticos de la desorción de los analitos a partir de la matriz se aceleran (**Li et al., 1998**). La técnica además de las temperaturas altas también utiliza altas presiones no sólo para aumentar la velocidad del proceso de extracción, sino que también utiliza los cambios en las propiedades de solvatación del soluto bajo estas condiciones elevadas. A altas temperaturas y presiones aumenta la constante dieléctrica de muchos disolventes, con el consiguiente descenso de la viscosidad lo que favorece la penetración en la matriz de los disolventes y consigue una extracción más rápida y efectiva (**Dean & Xiong, 2000**).

Se ha utilizado esta técnica en la extracción de PAHs de muestras de alimentos, (**Wang et al., 1999**) suelos (**Saim et al., 1998; Zuloaga et al., 2000**) y en sedimento comparándola con extracción en Soxhlet (**Pörschmann & Plugge, 1999**) obteniéndose muy buenos resultados en ambos casos. Sin embargo, otros estudios (**Kenny & Olesik, 1998**) muestran que los PAHs de bajo peso molecular son mejor extraídos con Soxhlet mientras que los de peso medio y alto no hay diferencias significativas entre Soxhlet, PLE y SFE.

A continuación se muestra una tabla resumen (Tabla 3.1) con las principales ventajas e inconvenientes de las diferentes técnicas de extracción.

Tabla 3.1. Comparación de los principales métodos de extracción de tejido biológico para PAHs

Método	Ventajas	Inconvenientes
Soxhlet	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Permite extracción de varias muestras simultáneamente. ➤ Mínima dedicación una vez instalada. Fácil de manejar ➤ No necesita etapa de filtrado ➤ Coste bajo ➤ Aplicable a un amplio rango de matrices sólidas. Poco dependiente de la matriz. ➤ Técnica usada habitualmente para certificar materiales. ➤ Tiempo de manipulación corto. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Volúmenes de disolvente relativamente grandes. ➤ Debe comprobarse la limpieza de los cartuchos y la pureza de los disolventes utilizados. ➤ Tiempo de extracción largo.
Ultrasonidos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Simple y económico ➤ Aplicable a muchos tipos de muestra. ➤ Menores volúmenes de disolvente. ➤ Tiempo de extracción corto 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Difícil de automatizar. ➤ Puede no extraer compuestos muy unidos a la matriz. ➤ Requiere centrifugado. ➤ Tamaño de muestra limitado. ➤ Manipulación laboriosa
Fluidos supercríticos (SFE)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Disolventes inertes químicamente, no tóxicos y no inflamables. ➤ La selectividad del fluido supercrítico puede ser controlada. ➤ Fácil eliminación del disolvente. ➤ No necesita dedicación una vez instalada. ➤ Adecuado para analitos termolábiles 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevados tiempos de extracción. ➤ Incapacidad de la mayoría de los instrumentos para realizar extracciones simultáneas. ➤ Elevado coste.
Extracción asistida con Microondas (MAE)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Rapidez. ➤ Poco volumen de disolvente. ➤ Poca cantidad de muestra. ➤ Extracción simultánea de gran número de muestras. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevado coste. ➤ Necesidad de filtrado tras la extracción. ➤ Tiempo de espera para que se enfríen las muestras.
Extracción con líquidos a presión (PLE)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Menor cantidad de disolvente que el Soxhlet. ➤ Rapidez ➤ No necesita filtración del extracto 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevado coste inicial de la instrumentación. ➤ Necesidad de dispersión de la muestra en medio inerte

3.2.2. ELIMINACIÓN DE DISOLVENTE

La mayoría de las técnicas de preparación, emplean un disolvente orgánico para aislar o extraer el analito de interés a partir de la matriz de la muestra, obteniéndose en la mayoría de los casos, dicho analito en un volumen de disolvente mayor que el deseable para los posteriores análisis. Durante un análisis, puede ser necesario la concentración del extracto varias veces antes y después de ser purificado y fraccionado. El mayor riesgo de pérdida del analito durante el análisis, tiene lugar durante esta etapa de concentración y se puede producir por tres causas principales:

- Debido a una rápida ebullición por salpicaduras, por lo que se deben mantener las condiciones de evaporación lo más suaves posibles.
- Evaporación de los analitos más volátiles.
- Oxidación o degradación térmica de compuestos inestables.

Además durante esta etapa, puede ocurrir que cualquier interferencia presente en el extracto se concentre y el efecto relativo de las impurezas de los disolventes empleados en la etapa de extracción aumente cuanto más se concentre el extracto **(Prichard et al, 1996)**. Para poder realizar una cuantificación lo más exacta y reproducible posible de los compuestos de interés, no se deberían producir pérdidas durante esta etapa ni cambiar la composición química de la muestra. Además, el analito final deberá encontrarse en un disolvente compatible con el sistema cromatográfico.

La forma más simple de concentración se realiza permitiendo que el extracto de la muestra se evapore en una vitrina de gases sin operaciones externas. Por supuesto que esta forma de eliminación del disolvente es lenta y puede exponer la muestra a otros contaminantes del laboratorio y al oxígeno que puede provocar reacciones o degradación de algunos compuestos. Colocando el recipiente en un baño termostático aumenta la temperatura, lo que ayudará al proceso de evaporación y éste se producirá mejor evitando la ebullición **(Majors, 1999)**

De los sistemas de reducción de elevados volúmenes de disolvente, (habitualmente a volúmenes inferiores a 5mL) el más utilizado es el rotavapor, principalmente cuando los analitos no son volátiles y son térmicamente estables a la temperatura y presión fijadas **(Poole et al., 1990)**. El rotavapor es adecuado para la evaporación de disolventes de

elevado punto de ebullición y para compuestos térmicamente inestables. Sin embargo, pueden perderse compuestos volátiles y producirse bajas recuperaciones de algunos compuestos debido al atrapamiento en el vapor del disolvente. Se ha descrito que el rotavapor es un procedimiento de concentración muy eficiente obteniéndose recuperaciones cuantitativas (>90%) (excepto para PAHs más volátiles como Naf, Ace y Aci) si el volumen final no es inferior a los 3 mL. Los factores que más afectan a los resultados son el volumen final y la concentración inicial del analito en la muestra. El punto de ebullición del disolvente tiene un efecto menor (**Cheng, 2003**).

Otro de los sistemas empleados para la reducción de grandes volúmenes es el Kuderna-Danish. Con este sistema se obtienen recuperaciones más elevadas de los analitos volátiles y se pueden concentrar varias muestras simultáneamente con un bajo coste de material. Sin embargo, es mucho más lento que el rotavapor, no es adecuado para compuestos térmicamente inestables y no se debe reducir el volumen con este sistema a menos de 1mL. Existen también otros sistemas de eliminación del disolvente que son una modificación de los métodos que emplean baño de agua, en el cual la evaporación, es ayudada por una corriente de gas (EVACS, *Automated Evaporative Concentrador*). Un sensor alerta del nivel de disolvente y la corriente de gas se detiene cuando alcanza un nivel preestablecido. Sin embargo, este sistema es más caro que los anteriores (**Prichard et al., 1996**).

También se utilizan métodos de concentración menos intensos como es el empleo de gases inertes. La evaporación bajo corriente de un gas inerte se lleva a cabo haciendo incidir una corriente suave del gas sobre la superficie del extracto contenido en un matraz. Los flujos deben ser lo más moderados posibles, pudiendo termostatar el baño de agua en el que se introduce el recipiente con extracto. El gas inerte más utilizado es el nitrógeno. También se puede utilizar aire de elevada pureza, pero con este gas existe un mayor riesgo de oxidación y es más difícil conseguir que el grado de pureza sea el requerido (**Poole et al., 1990**). La evaporación del disolvente es función de la velocidad del gas, de la posición relativa de la conducción del gas respecto al disolvente, de la temperatura del baño de agua y del área superficial del disolvente (**Poole et al., 1990**). No es recomendable para el análisis de PAHs llevar los extractos a sequedad ya que las pérdidas son inevitables (**Prichard et al., 1996**). La combinación de rotavapor y corriente de nitrógeno es el mejor procedimiento para obtener buenos tiempos de concentración y recuperaciones cuantitativas (**Cheng, 2003**).

3.2.3. PURIFICACIÓN DE LOS PAHs

Es habitual que la técnica de extracción se seleccione de modo que se consigan altas recuperaciones para un número elevado de contaminantes, por lo tanto, es muy posible que el extracto presente una cantidad apreciable de productos coextraídos. En estos casos, lo más común es el empleo de técnicas de separación para aislar el analito. Otra posibilidad, sería elegir una técnica de determinación final, sensible y selectiva, en la cual no interfieran los compuestos coextraídos, pero esto no es siempre posible por disponibilidad y coste.

Hay tres formas principales en que el material coextraído puede interferir, si no es eliminado:

- “Ensuciando” las columnas de HPLC o GC, provocando así un rápido deterioro en la calidad de la separación y, por tanto, en la exactitud de las medidas. Esto es más frecuente en las llamadas técnicas rápidas, en las que no existe fraccionamiento previo o es poco exhaustivo. Este problema se soluciona utilizando técnicas de limpieza más selectivas.
- Provocando una inadecuada separación cromatográfica durante la determinación final.
- Aparición de picos negativos o respuestas erráticas del analito debido a que los compuestos coeluyen con los analitos y no se usa un detector específico.

Por lo tanto, el objetivo de cualquier técnica de separación es obtener una disolución, que contenga los analitos de interés y que esté lo suficientemente libre de interferencias para evitar problemas de identificación y cuantificación en la determinación final. Esta separación del analito o grupo de analitos de otros compuestos que están presentes en la muestra, normalmente en niveles más altos, es la etapa más difícil en la mayor parte de los análisis de trazas, ya que existe un número infinito de posibles coextractos y con elevada probabilidad de que al menos alguno de ellos, sea químicamente similar al analito. Debido a la sensibilidad requerida en el análisis de trazas, es poco probable que el extracto de una muestra se pueda analizar directamente, ya que las técnicas de determinación disponibles no son lo suficientemente sensibles y selectivas para responder a la concentración del analito de interés en la muestra. Por ello una vez obtenido el extracto será necesario concentrarlo y purificarlo antes de la determinación final.

Una de las principales técnicas de purificación utilizadas en el análisis traza de compuestos orgánicos, es la ***cromatografía de adsorción en columna***. Los adsorbentes son generalmente materiales polares que facilitan la separación de analitos polares. La principal

desventaja de esta técnica es su uso limitado para la separación de grupos de compuestos que tienen un amplio rango de polaridades, siendo más apropiada para el análisis de grupos de compuestos con características similares entre sí.

Algunos de los adsorbentes más comunes son el gel de sílice (**Helaleh, et al., 2005; López-Avila, et al., 1994**), el florisil (**Halsall et al., 1994; Vazquez-Blanco et al., 2000**) y la alúmina (**Nieto et al., 2006; Viñas-Diéguez, 2002**). Otra opción es realizar una saponificación (generalmente con potasa metanólica) para eliminar interferencias y luego realizar la cromatografía en columna (**Kelly et al., 2000; Nieva-Cano et al., 2001**).

En el uso de adsorbentes para la purificación de los extractos, se han observado pocos problemas de contaminación. Sin embargo, esta técnica es laboriosa y requiere un control cuidadoso de la actividad de los adsorbentes. Además, el analito debe ser de diferente polaridad que las sustancias interferentes.

El florisil se aplica en particular al análisis a nivel de traza de pesticidas. El gel de sílice se suele emplear para ácidos orgánicos, alcoholes y especies polares. Normalmente está activado y se puede desactivar. La alúmina se encuentra disponible en tres formas: neutra, ácida y básica, siendo la primera la más empleada. La alúmina se suele emplear para analitos no polares con interferencias polares, como por ejemplo los hidrocarburos, siendo la alúmina neutra (pH 6.9-7.1) la más adecuada para estos compuestos (**Prichard et al., 1996**).

El diámetro de la columna, la proporción de posiciones activas del adsorbente, el disolvente y la velocidad de elución son variables que afectan al proceso de retención. Para asegurar un fraccionamiento fiable y reproducible, es necesario tomar ciertas precauciones para el funcionamiento y uso de los adsorbentes. Los preparados comerciales normalmente tienen una distribución determinada de las posiciones activas. Son estas posiciones las que controlan la reproducibilidad cromatográfica, por lo que se debe controlar de forma precisa la disponibilidad de estas posiciones. Es muy importante que los adsorbentes se activen y desactiven correctamente y de forma reproducible. La disposición del material a la hidratación, depende del grado de activación: cuanto más activo, más higroscópico. La preparación de los adsorbentes puede incluir la desactivación controlada de las posiciones añadiendo agua. La cantidad de agua añadida es crítica aunque, en el caso de la alúmina, una vez conseguido el porcentaje óptimo, pequeñas variaciones no afectan al resultado final (**Viñas-Diéguez, 2002**). Existen distintos grados de alúmina desactivada según el porcentaje en peso de agua añadida. Después de la activación y, o, desactivación

controlada, los adsorbentes deberán guardarse en un desecador o recipiente sellado. Una vez preparados los adsorbentes, la columna debe empaquetarse firmemente y puede taparse con un desecante como sulfato sódico anhidro para minimizar la exposición al aire.

El gel de sílice se puede activar calentando entre 130-300°C durante más de dos horas. La temperatura y el tiempo de calentamiento exactos no son críticos dentro de un rango de temperatura. Pero temperaturas muy elevadas desnaturalizan el gel de sílice y disminuyen su capacidad. Puede guardarse durante 60 días en un desecador. La alúmina se activa calentando a temperaturas cercanas a los 500°C durante más de cuatro horas. Un calentamiento a 800°C elimina grupos hidróxilo activos. Se puede guardar en un desecador durante varios meses (**Prichard et al., 1996**).

Una técnica que proporciona una rápida alternativa a las columnas de absorción es el uso de **cartuchos de extracción en fase sólida** (SPE, *Solid Phase Extraction*) desechables. Esta técnica de purificación y concentración, se aplica pasando una disolución que contiene el analito sobre una fase sólida (o fase estacionaria) que los adsorbe específicamente. La fase sólida suele estar compactada en el fondo de una pequeña columna de polietileno o polipropileno de elevada pureza, que varía dependiendo del tipo de muestra que se va a purificar o concentrar. Después de la adsorción, los analitos se eluyen con un pequeño volumen de otro disolvente extractor, con el que interaccionan más fuertemente que con la fase estacionaria. Por tanto, la SPE no solo consigue un cambio de matriz del analito, sino que reduce el volumen del extracto y se consigue que los componentes de la muestra sean separados de las interferencias presentes en la matriz.

La extracción en fase sólida, comparada con los procedimientos convencionales de preparación de muestra, ofrece una serie de ventajas, entre las que destacan: costes más bajos, reducción del tiempo de purificación y de consumo de disolventes y fácil automatización utilizando robots o unidades de proceso (**Alzaga et al., 2004; Peña et al., 2003; Poole et al., 1990**). Para evitar la saturación de la columna, solo se puede fraccionar una cantidad reducida de muestra (algunos mg) debido a la pequeña cantidad de adsorbente utilizada. Por otro lado, aunque hay un amplio espectro de adsorbentes disponibles comercialmente, el gel de sílice es la fase estacionaria preferida a pesar de su selectividad limitada para los hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular (ej. Alquilnaftalenos). Sin embargo, un procedimiento rápido y simple de fraccionamiento utilizando SPE ha sido comparado con la cromatografía de absorción tradicional gel de sílice-alumina para la determinación de los PAHs del fuel del Prestige obteniéndose resultados similares (**Alzaga et al., 2004**).

Otra alternativa de purificación recomendada por la EPA (método 3640) para la determinación de PAHs es la cromatografía de gel permeación (GPC) también llamada cromatografía de exclusión por tamaño y que se ha utilizado en distintas matrices (**Burdaspal et al., 2003; Van Metre et al., 2000**). La GPC es una técnica que emplea partículas porosas para separar moléculas según su tamaño. Es una alternativa útil para eliminar lípidos coextraídos de elevado peso molecular y que pueden interferir en el análisis, sin embargo en el caso de los PAHs puede requerir una segunda etapa de limpieza (**Nerín & Domeño, 1999**).

Todas estas técnicas incluyen el secado de las muestras, lo que implica un riesgo de pérdida de compuestos volátiles. La saponificación, generalmente con potasa metanólica permite la extracción de muestras en húmedo por lo que el contenido en agua no tiene impacto en la eficiencia de extracción (**Heemken et al., 1997**).

3.2.4. APLICACIÓN DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PAHS

Las dos técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de los PAHs son la cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS) y la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) con detección por fluorescencia o por espectrofotometría ultravioleta (HPLC-FD /HPLC-UV). Ambas técnicas están propuestas por la EPA como los métodos oficiales 8100 y 8310 respectivamente, para análisis de PAHs en el medio ambiente (**USEPA, 1986**). La espectrofluorimetría sincrónica, también ha sido aplicada al análisis de estos compuestos aunque sólo se puede aplicar a aquellos PAHs que presenten fluorescencia (**Andrade-Eiroa et al., 1998**). También se ha utilizado cromatografía de fluidos supercríticos con detectores compatibles con GC y HPLC (**Shariff et al., 1997**).

La mayor parte de los PAHs pueden ser analizados por cromatografía de gases, incluidos los PAHs clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios. Los detectores más empleados para el análisis de PAHs por GC son los de ionización de llama (FID, *flame ionization detector*) (**Rantamäki, 1997; Zanardi et al., 1999**) y principalmente el de espectroscopia de masas (MS, *mass spectrometry*) (**Alzaga et al., 2004; Antizar-Ladislao, 2009; Culotta et al., 2005; Tronczynski et al, 2004**). Los detectores de captura de electrones (ECD, *electron capture detector*) (**Soler et al., 1989**) y de fotoionización (PID, *photoionization detector*) (**Meniconi et al., 2002**) se utilizan menos.

Aunque la cromatografía de gases se mantiene como la técnica de elección para el análisis traza de compuestos orgánicos por el continuo progreso y desarrollo de diferentes tipos de detectores, columnas, fases estacionarias y técnicas de inyección, la cromatografía de líquidos es más rápida, de aplicación casi universal, y aplicable para la mayoría de los compuestos termolábiles y para compuestos que responden bien a un sistema de detección particular, como por ejemplo analitos que fluorescen (o que pueden ser derivatizados y dar un compuesto fluorescente). Aunque no compite con la cromatografía de gases en términos de alta eficacia, la gran variedad de fases estacionarias son capaces de proporcionar una selectividad única para la preparación de los isómeros que normalmente son difíciles de separar en cromatografía de gases.

La HPLC se puede dividir en dos amplias categorías: fase normal y fase inversa. En Cromatografía en fase normal una fase estacionaria polar (normalmente gel de sílice) se utiliza para retener analitos polares mientras que las separaciones en fase inversa se basan en las fuerzas atractivas entre solutos no polares y un grupo funcional no polar (C_{18}), que está enlazado químicamente al soporte de gel de sílice. La mayoría de las separaciones se realizan actualmente en fase inversa debido a su mayor campo de aplicación. Existen pocos compuestos que sean retenidos permanentemente en la columna y, además, las columnas suelen ser más robustas (Prichard et al., 1996).

Entre los detectores utilizados en cromatografía de líquidos el de fluorescencia es el más utilizado (Devos et al., 2006; Huynh et al., 2007; Valavanidis et al., 2008). Aunque la detección UV es casi universal para los PAHs, el detector de fluorescencia ofrece una mayor sensibilidad y selectividad para la detección de estos compuestos en matrices complejas como es el caso del tejido de mejillón. Seleccionando las longitudes de onda adecuadas se puede alcanzar un elevado grado de selectividad para cada PAH individual o bien llegar a un compromiso entre varios PAHs que eluyen en un tiempo próximo.

3.3. REACTIVOS QUÍMICOS, PATRONES CERTIFICADOS, MATERIALES DE REFERENCIA, APARATOS E INSTRUMENTACIÓN

3.3.1. REACTIVOS QUÍMICOS

- Disolventes
 - Hexano, calidad HPLC, LAB-SCAN analytical sciences
 - Acetona, calidad HPLC, LAB-SCAN analytical sciences.
 - Acetonitrilo, calidad HPLC, LAB-SCAN analytical sciences.
 - Metanol, calidad HPLC, Merck, Alemania.

- Otros reactivos
 - Alúmina B-Super I, ICN Biomedical GMBH, Alemania. Para su activación se mantiene en mufla a 200°C durante 24 horas y posteriormente se desactiva al 10% con agua Milli-Q.
 - Sulfato sódico, Merck, Alemania. Para eliminar las trazas de agua se mantiene en mufla a 400°C durante 24 horas.

3.3.2. PATRONES CERTIFICADOS

Patrones certificados de los diferentes PAHs estudiados, todos ellos de Dr Ehrenstorfer (Alemania). Se partió de tres disoluciones en acetonitrilo de concentración 10 ng/ μ l, una de ellas contenía únicamente BeP, otra 2-Metil-Criseno, utilizado como patrón interno, y la tercera (MIX-9) una mezcla del resto de los PAHs analizados. Se conservaron a temperatura ambiente tal y como indica la empresa suministradora. A partir de ellas se obtuvieron el resto por diluciones sucesivas en acetonitrilo, éstas últimas se conservaron en frigorífico.

3.3.3. MATERIALES DE REFERENCIA

A lo largo de los estudios presentados en este trabajo se ha hecho uso de materiales de referencia de biota no Certificados, sobrantes de ejercicios de intercomparación. Todos ellos presentan las características propias de un material de referencia pero los valores de concentración no están certificados sino que son asignados de diferentes modos según el ejercicio de que se trate. Se dispuso de este tipo de material para partes blandas de mejillón indicándose con la terminación BT (Biota).

3.3.4. APARATOS E INSTRUMENTACIÓN

Aparatos:

- Liofilizador, Telstar, Terrassa-España.
- Rotavapor Büchi, Suiza.
- Rotavapor Buchi 490
- Baño termostático de agua, PolyScience, USA.

Instrumentación:

- Balanzas analíticas de precisión Sartorius, Alemania.
- Cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficacia, HP1100 de Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA. Equipado con desgasificador de vacío (G1322A) que evacua los gases disueltos a través de tubos semipermeables especiales, proporcionando unos niveles constantes de aire cercanos a 0. La bomba cuaternaria (G1311A) consigue un flujo estable de disolventes y virtualmente libre de pulsos y con alta eficacia de mezcla. El inyector automático (G1313A) tiene un rango de volúmenes de inyección que abarca de 0.1 a 100 μ l. En este trabajo se han utilizado volúmenes de inyección de 20 μ l, compartimento termostatzado de columnas con efecto Peltier (G1316A), detector de diodos (G1315A). El cromatógrafo está equipado con Software HP-Chemstation controlado por Windows NT (Microsoft) y Columna cromatográfica Vydac 201TP54, 4.6 x 250 mm, tamaño de partícula 5 μ m, Grace Vydac, Hesperia, CA, USA.
- Detector de fluorescencia de longitud de onda programable (HP 1046) que permite variar longitud de onda de excitación y emisión a lo largo del tiempo de elución de los diferentes compuestos, de modo que en el momento en que eluye cada uno de ellos el detector tiene las longitudes de onda que permiten su cuantificación óptima.

3.4. MÉTODO PROPUESTO PARA EL ANÁLISIS DE PAHs EN MEJILLÓN

Todo el método propuesto fue optimizado previamente en el Departamento de Contaminación marina del Instituto Español de Oceanografía (**Viñas-Diéguez, 2002**) y se ha esquematizado en la Figura 3.1

La extracción de las muestras (aproximadamente 2-4 gramos) de mejillón silvestre se realiza en Soxhlet durante 7-8 horas, utilizando como disolvente una mezcla de hexano:acetona en proporción 3:1. La limpieza del extracto se ha llevado a cabo en columna cromatográfica con relleno de alúmina desactivada al 10% con agua milli-Q. Una vez eluido el extracto, se recoge en un matraz ámbar y se concentra en rotavapor hasta aproximadamente 3 ml. A continuación se le añade Acetonitrilo, se concentra en corriente de Nitrógeno para que se evapore el disolvente y finalmente se le añade patrón interno (2MetilCriseno) pasándose a un vial de vidrio ámbar, hasta su inyección en el cromatógrafo.

En este trabajo se ha utilizado la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) acoplado a un detector de fluorescencia con longitud de onda programable.

Los disolventes más utilizados en la bibliografía son mezclas de acetonitrilo-agua en diferentes proporciones y en gradiente (Devos et al., 2006; Huynh et al., 2007; Pikkarainen et al., 2004a y b) y en menor medida mezclas metanol-agua (Liu et al., 2001). Aunque el tiempo total de elución es mayor utilizando metanol-agua, se obtiene una mejor resolución de los picos (Viñas-Diequez, 2002) por lo que se ha utilizado esta mezcla. La elución se realiza en gradiente comenzando con 30% de agua y llegando al 100% a los 62 minutos. También el flujo se va incrementando desde 0.7 ml/m hasta los 1.5 ml/min a los 80 minutos. Al final, se realiza un etapa de limpieza en la que se hace pasar por la columna acetona: metanol en proporción (1:1), que arrastra los compuestos que pudiesen haber quedado retenidos en la misma. Los disolventes se someten a una etapa de desgasificación con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en los mismos y que, debido al efecto “quenching”, provoca una disminución importante de la señal.

Tabla 3.2. Longitudes de onda de excitación y emisión utilizadas en este trabajo.

PAH	λ excitación nm	λ emisión nm
Fenantreno	250	405
Antraceno	250	405
Fluoranteno	287	405
Pireno	274	465
Benzo(a)Antraceno	274	405
Criseno	274	405
Benzo(e)Pireno	274	405
Benzo(b)Fluoranteno	298	405
Benzo(k)Fluoranteno	267	470
Benzo(a)Pireno	267	400
Benzo(g,h,i)Perileno	300	400
Dibenzo(a,h)Antraceno	300	415
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	247	476

Se ha utilizado un detector de fluorescencia con longitud de onda programable en el tiempo. Se han usado para cada compuesto las longitudes de onda de excitación y emisión (Tabla 3.2) basados en los espectros de emisión y de excitación y en los tiempos de elución de los compuestos de interés (**Viñas-Diéguez, 2002**)

La temperatura de la columna es un parámetro importante que se utiliza para modificar la selectividad en la separación de los PAHs. En cromatografía de líquidos, la temperatura de la columna debe controlarse, ya que influye en la termodinámica y en la cinética del proceso de separación. Las separaciones de los PAHs utilizando fases poliméricas C₁₈, son muy sensibles a las variaciones de temperatura, que pueden provocar cambios en la selectividad y no sólo variaciones en los tiempos de retención como sería de esperar al modificar la temperatura. Generalmente, la eficacia en la separación aumenta al elevar la temperatura y estas fases no deben utilizar una temperatura elevada ya que cualquier aumento de la eficacia de la columna está superada por una reducción significativa de la selectividad. Teniendo en cuenta la experiencia existente en el departamento se trabaja manteniendo la columna a 23.5°C, para ello es necesario el uso de una camisa de agua, que envuelve a la columna, y por la que circula agua procedente de un baño termostatzado. Este baño asegura que se mantiene la temperatura con un error de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. En la Tabla 3.3 se resumen las condiciones instrumentales empleadas en este trabajo para el análisis de los PAHs.

Tabla 3.3. Tabla resumen de las condiciones cromatográficas

Parámetros Instrumentales	Condiciones
Fase móvil	Metanol/Agua
Modo de elución	Gradiente
Flujo de fase móvil	0.7 a 1.5 ml
Volumen de inyección	20 μl
Columna	Vydac 201TP54, 4.6 x 250 mm, tamaño de partícula 5 μm
Temperatura de la columna	23.5°C
Detector	Fluorimétrico. Longitud de onda variable
Modo de cuantificación	Patrón interno: 2 metilcriseno

3.4.1. CALIBRACIÓN Y PATRONES

Como parte del control de calidad interno, una correcta calibración de los instrumentos de medida, es una condición previa e indispensable para cualquier método analítico. Para realizar este proceso es preciso determinar previamente ciertos parámetros entre los que se encuentran: qué patrones se van a utilizar, su disponibilidad en el mercado, con qué frecuencia es necesario calibrar el instrumento, etc.

Para el caso de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos existen varias opciones, ya que además de las sustancias sólidas puras, también se comercializan disoluciones certificadas de los compuestos individuales o de grupos de ellos.

En el presente trabajo se optó, por las disoluciones certificadas, ya que aseguran la correcta disolución de todos los PAHs, ya que alguno, como el BghiP, presenta baja solubilidad en acetonitrilo, que es el disolvente elegido para preparar los patrones. Para realizar el calibrado se partió de disoluciones certificadas de los compuestos que se van a cuantificar, estas disoluciones son la MIX-9 (que incluye Ace, Aci, Ant, BaA, BbF, BkF, BghiP, BaP, Cris, dBahA, Fluo, Fl, In123cdP, Naf, Fen y Pir con una concentración de 10mg/L) y disolución de BeP (concentración de 10mg/L) del Dr. Ehrenstorfer, en acetonitrilo ambas.

A partir de ellas y por dilución se obtuvieron cinco patrones en el intervalo de 10 a 300 µg/kg, a las que se añadió 2-metil-criseno como patrón interno en la misma concentración que a las muestras. Estos patrones se utilizaron para realizar las rectas de calibrado diariamente: con cada grupo de muestras que se analizaron en el HPLC se inyectaron también patrones y se procedió al recalibrado del instrumento antes de la cuantificación de las muestras, es decir, existen rectas de calibrado para cada compuesto y secuencia de análisis. Se obtienen para todos los PAHs estudiados coeficientes de correlación en las rectas de calibrado superiores a 0,999.

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se determinaron experimentalmente a partir de la concentración de analito que origina una relación señal ruido (S/N) igual a 3 o a 10 respectivamente. Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 3.4

Tabla 3.4. Límites de detección y cuantificación experimentales ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) de los PAHs estudiados.

PAH	L.D.	L.C.
Fenantreno	0.07	0.25
Antraceno	0.04	0.13
Fluoranteno	0.23	0.78
Pireno	0.11	0.37
Benzo(a)Antraceno	0.09	0.29
Criseno	0.13	0.42
Benzo(e)Pireno	0.26	0.85
Benzo(b)Fluoranteno	0.16	0.53
Benzo(k)Fluoranteno	0.12	0.40
Benzo(a)Pireno	0.09	0.29
Benzo(g,h,i)Perileno	0.19	0.63
Dibenzo(a,h)Antraceno	0.17	0.58
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0.36	1.19

También se realizaron con los distintos lotes de muestras, estudios de blancos para comprobar la ausencia de interferencias por parte de los disolventes u otros materiales usados durante el análisis. En los Anexos se muestra un ejemplo de cromatograma de un blanco así como de una muestra de mejillón silvestre.

En la Figura 3.1, se ha esquematizado el método propuesto en este trabajo, para la determinación de PAHs en mejillón silvestre.

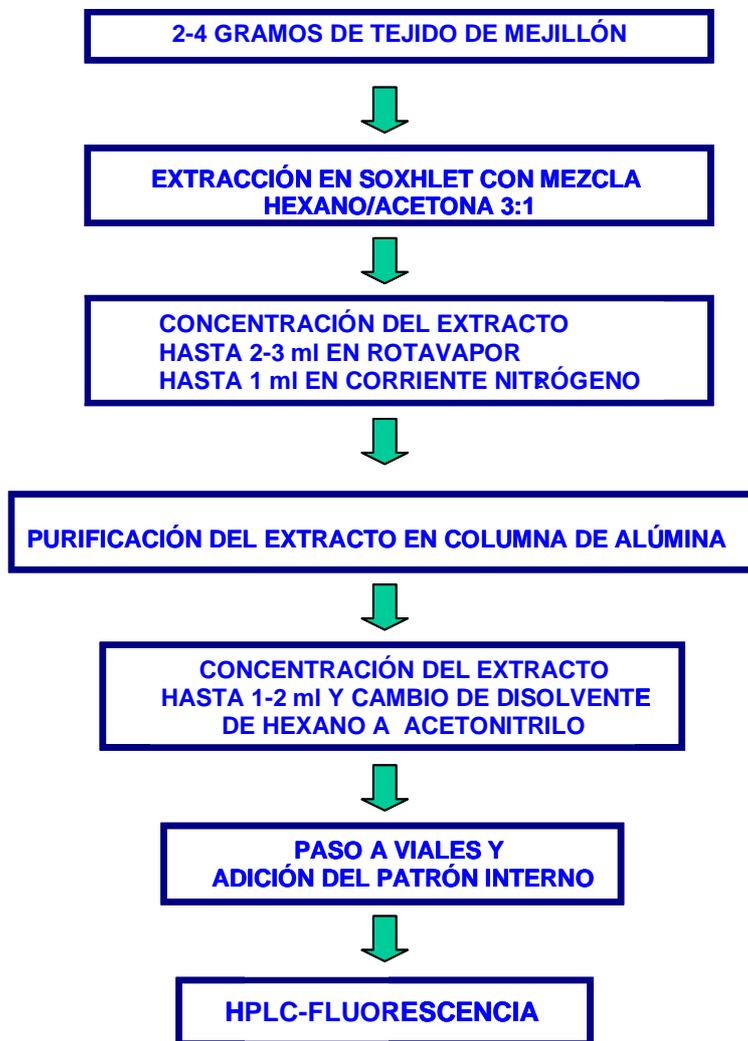


Fig 3.1. Esquema del procedimiento analítico propuesto

3.4.2. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MÉTODO ANALÍTICO

3.4.2.1. Precisión

Es el término que se utiliza para describir cómo de semejantes son los resultados que se han obtenido exactamente de la misma manera. El cálculo de la precisión debe estar acompañado de la información lo más completa posible de la experimentación desarrollada, esto es, conocer si el operador, los instrumentos, aparatos, reactivos, estándares, tiempo han sido los mismos o diferentes. Cuanto más diferentes sean las condiciones

experimentales, mayor serán las causas de variabilidad, la dispersión del conjunto de resultados será mayor y por lo tanto menor la precisión. En definitiva, para evaluar la precisión deben tenerse en cuenta los conceptos de repetibilidad y reproducibilidad.

ISO define la *repetibilidad* como la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipamiento, en un intervalo corto de tiempo. Es una medida de la variabilidad (varianza) interna y un reflejo de la máxima precisión que el método puede alcanzar.

Para estudiar la repetibilidad se realizan seis extracciones consecutivas de un material de referencia utilizado previamente en un ejercicio de intercalibración por QUASIMEME (“Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe”).

Tabla 3.5. Desviación estándar relativa (DER%) obtenidos para los PAHs estudiados.

PAH	D.E.R. %
Fenantreno	8.1
Antraceno	9.3
Fluoranteno	0.46
Pireno	2.0
Benzo(a)Antraceno	4.8
Criseno	9,7
Benzo(e)Pireno	3.0
Benzo(b)Fluoranteno	1.7
Benzo(k)Fluoranteno	9.7
Benzo(a)Pireno	8.5
Benzo(g,h,i)Perileno	7.2
Dibenzo(a,h)Antraceno	1.6
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	12.8

La *reproducibilidad* según la ISO, es la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra en diferentes condiciones. La reproducibilidad necesita una especificación de las diferentes

condiciones experimentales, siendo las más frecuentes, entre operadores, entre laboratorios o entre días como es en este caso.

Para estudiar la reproducibilidad, se han realizado seis extracciones de un material de referencia utilizado previamente en un ejercicio de intercalibración por QUASIMEME. Las extracciones se han realizado con un intervalo entre la primera y la última de aproximadamente 2 años.

Tabla 3.6. Desviación estándar relativa (DER%) obtenidos para los PAHs estudiados.

PAH	D.E.R. %
Fenantreno	8.0
Antraceno	17
Fluoranteno	7.8
Pireno	6.7
Benzo(a)Antraceno	5.4
Criseno	7.2
Benzo(e)Pireno	7.5
Benzo(b)Fluoranteno	13.9
Benzo(k)Fluoranteno	11.8
Benzo(a)Pireno	9.3
Benzo(g,h,i)Perileno	7.2
Dibenzo(a,h)Antraceno	15.1
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	9.0

3.4.2.2. Exactitud

Puede definirse como el grado de concordancia entre el resultado de una determinación o la media de “n” resultados y el valor verdadero del analito en la muestra.

Durante el inicio del periodo de estudio, no se encontraban disponibles materiales de referencia certificados para mejillón silvestre, de modo que el método analítico se validaba haciendo uso de materiales de referencia no certificados procedentes de ejercicios de intercalibración llevados a cabo por QUASIMEME. Se presenta a modo de ejemplo en la Tabla 3.7 los resultados obtenidos para los materiales de referencia no certificados QPH019BT y QPH034BT.

Tabla 3.7. Resultados obtenidos para el material de referencia no certificado de tejido de mejillón

MR	QPH019BT			QPH034BT		
	Valor asignado ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Valor medido ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Z	Valor asignado ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Valor medido ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Z
Fen	68.14	62.56	-0.64	7.54	7.29	-0.21
Ant	8.04	6.29	-1.39	0.67	0.37	0.90
Fluo	32.25	29.72	-0.59	2.71	2.52	0.32
Pir	20.48	19.98	-0.15	2.29	2.68	0.73
BaA	5.32	4.71	-0.67	5.15	4.22	-1.04
Cris	7.62	5.76	-1.55	4.89	4.74	-0.17
BeP	5.98	5.99	0.01	3.05	2.54	-0.80
BbF	5.51	4.97	-0.58	1.87	2.26	0.81
BkF	2.19	2.09	-0.19	1.01	0.81	-0.53
BaP	2.47	2.3	-0.30	0.93	0.64	-0.79
BghiP	2.40	2.38	-0.04	1.26	1.01	-0.47
dBahA	0.66	0.26	-	0.42	0.12	-1.43
IP	1.96	1.61	-0.71	0.57	0.61	0.14

Como se ha comentado en el apartado 3.4.1., el rango lineal de trabajo está comprendido entre los 10 y 300 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ Si la muestra analizada se encuentra fuera de este rango, se diluye o se concentra para entrar dentro de este rango de concentraciones.

3.5. CONTROL DE CALIDAD EXTERNO: EJERCICIOS DE INTERCALIBRACIÓN

El análisis medioambiental necesita métodos de elevada resolución, ya que es necesario detectar los compuestos más tóxicos a niveles muy bajos y, por lo tanto, los posibles compuestos interferentes son numerosos. Incluso si las muestras se someten a procesos de concentración y purificación, los analitos de interés son a menudo introducidos en los aparatos de medida en cantidades cercanas a los límites de detección. El aseguramiento de la calidad analítica es vital, para obtener resultados fiables, puesto que resultados analíticos incorrectos pueden traer consecuencias económicas, sanitarias, sociales y políticas adversas. Un método analítico está caracterizado por cuatro cualidades básicas: sensibilidad, selectividad, precisión y exactitud. De ellas, la exactitud, definida por ISO (International Organization of Standardization) como “el grado de concordancia entre el resultado de una medida y el valor verdadero de la cantidad que se ha medido” es una premisa básica en todo análisis.

Para que un laboratorio pueda definir su exactitud al utilizar un método analítico, tiene que actuar a dos niveles:

- Control de calidad interno o intralaboratorio
- Control de calidad externo o interlaboratorio

También existe la posibilidad de comparación con otro método que se considere de referencia, pero esta posibilidad, no asegura la eliminación de fuentes de errores sistemáticos. Ya se ha hecho mención del control de calidad interno en el capítulo 3.4 y a continuación aborda en mayor profundidad el control de calidad externo.

3.5.1. EJERCICIOS DE INTERCALIBRACIÓN

El presente trabajo se enmarca dentro de los trabajos del laboratorio del Departamento de Contaminación del Centro Oceanográfico de Vigo, que lleva más de quince años sometiendo todos los resultados que produce a un exhaustivo control de calidad y participando en Ejercicios de intercalibración.

Estos ejercicios tienen por objetivo el buen funcionamiento de los laboratorios y consisten en la determinación, por parte de los distintos laboratorios que participan, de uno o varios elementos o compuestos objeto de análisis en un material concreto (matriz) y la comparación de las concentraciones obtenidas por cada participante con un valor asignado (el más aproximado al verdadero). De este modo, un laboratorio puede demostrar externa y objetivamente la fiabilidad y comparabilidad de los resultados que está produciendo.

Durante el periodo de tiempo en el que se procesaron las muestras presentadas en este trabajo, se participó en 7 Ejercicios de Intercalibración con muestras de mejillón, 6 de ellos organizados por QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) y un ejercicio organizado por la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA).

En las siguientes Tablas (de la 3.8 a la 3.11) se muestran los valores del parámetro Z (parámetro elegido por estas organizaciones para calificar la exactitud de los resultados obtenidos) obtenido en los ejercicios de intercalibración de partes blandas de mejillón (BT) en los que se ha participado durante los trabajos de la presente Tesis. Las casillas en blanco corresponden a compuestos para los que la organización no asignó valores o errores.

Si la Z obtenida en valor absoluto se sitúa:

- Entre 0 y 2, se considera valor satisfactorio
- Entre 2 y 3 cuestionable
- Entre 3 y 6 insatisfactorio
- Y superior a 6, excesivo

Tabla 3.8. Valores Z. Ejercicios Julio 2001-Noviembre de 2002

Fecha Ejercicio	Julio-Octubre 2001				Agosto-Noviembre 2002			
	QPH027BT		QPH028BT		QPH029BT		QPH030BT	
PAHs	Valor asignado (µg/kg p.s.)	Z						
Fen	67.97	0.41	16.42	0.67	65.20	-0.31	14.30	0.03
Ant	8.07	-0.82	1.12	0.35	7.28	0.41	0.73	2.50
Fluo	31.14	1.08	30.90	0.69	32.27	-0.01	13.1	0.02
Pir	19.29	0.58	18.87	0.89	19.38	-0.18	8.04	0.26
BaA	4.86	0.05	4.20	-0.31	4.84	-0.20	2.34	0.29
Cris	6.12	-0.78	9.90	-0.94	6.39	-0.64	3.74	-0.77
BeP	5.37	0.20	5.79	-0.17	5.24	0.32	3.90	0.35
BbF	5.90	-0.37	5.27	-0.09	5.71	-0.25	3.61	0.01
BkF	2.36	0.15	1.79	0.27	2.41	-1.97	1.49	-0.85
BaP	2.48	-0.25	1.23	0.14	2.18	-0.18	1.12	-0.35
BghiP	2.37	0.84	1.75	1.04	2.14	0.33	1.44	-0.11
dBahA								
In123cdP	2.52	-0.75	1.34	-0.82	2.06	-0.82	1.37	-0.75

Tabla 3.9. Valores Z. Ejercicios Julio 2003-Abril 2004

Fecha Ejercicio	Julio-Octubre 2003				Enero-Abril 2004			
	QPH031BT		QPH032BT		QPH033BT		QPH034BT	
PAHs	Valor asignado (µg/kg p.s.)	Z						
Fen	21.34	-0.68	15.00	-0.24	20.31	-0.28	7.54	0.62
Ant	0.67	3.05	0.74	2.04	0.82	3.61	0.67	-0.29
Fluo	20.03	-0.48	12.97	1.67	21.3	-0.45	2.71	0.49
Pir	13.68	-0.11	7.81*	2.83	13.66	0.04	2.29	1.49
BaA	2.56	-0.04	2.22	0.11	3.01	-0.17	5.15	-0.17
Cris	5.16	0.08	3.48	0.96	5.45	-0.66	4.89	0.10
BeP	3.80	0.48	3.61	0.42	5.01	-0.77	3.05	-0.11
BbF	3.20	0.91	2.81	1.07	3.75	0.41	1.87	1.69
BkF	1.23	-0.94	1.10	-0.20	1.58	-2.13	1.01	-0.66
BaP	0.74	-0.52	1.11	-0.97	0.88	-0.89	0.93	-0.14
BghiP	1.20	-0.59	1.30	-0.19	1.28	-0.09	1.26	0.33
dBahA	0.36	0.81	0.33	1.01	0.28	1.55	0.42	-1.19
In123cdP	0.88	-0.68	0.98	-0.64	0.69	0.05	0.57	0.30

Tabla 3.10. Valores Z. Ejercicios Julio 2004-Abril 2005

Fecha	Julio-Octubre 2004				Enero-Abril 2005			
Ejercicio	QPH035BT		QPH036BT		QPH037BT		QPH038BT	
PAHs	Valor asignado (µg/kg p.s.)	Z	Valor asignado (µg/ kg p.s.)	Z	Valor asignado (µg/ kg p.s.)	Z	Valor asignado (µg/ kg p.s.)	Z
Fen	67.87	-0.40	20.57	-0.40	7.38	0.99	14.82	0.09
Ant	7.49	-0.65	0.72	4.08	0.80	-2.59	0.68	-2.06
Fluo	32.33	-0.44	20.47	-0.25	2.82	0.88	11.6	1.03
Pir	20.77	-0.36	13.8	0.05	2.15	3.84	6.85	-0.86
BaA	4.53	0.37	2.64	0.11	5.05	-0.68	2.45	-0.60
Cris	6.56	-0.57	5.70	-0.17	4.52	1.27	3.20	0.73
BeP	5.15	-0.29	4.97	-0.88	3.13	0.13	3.85	-0.11
BbF	4.52	1.94	3.65	0.70	1.47	3.21	3.32	0.10
BkF	2.64		1.23	-0.36	0.93	-0.30	0.98	-0.20
BaP	2.09	-0.13	0.75	-0.21	1.01	0.37	1.05	-0.64
BghiP	1.87	-0.07	1.87	-0.07	1.26	0.67	1.65	0.88
dBahA	0.37	0.22	0.30	2.72	0.31	-1.25	0.31	1.29
In123cdP	1.72	0.91	0.85	1.04	0.71	2.67	0.97	-0.53

Tabla 3.11. Valores Z. Ejercicio Marzo 2004

Fecha	Marzo-2004	
Ejercicio	IAEA-432	
PAHs	Valor asignado (µg/kg p.s.)	Z
Fen	27	-0.37
Ant	1.5	-
Fluo	12	0.31
Pir	13	-0.15
BaA	3.8	-0.41
Cris	5.5	-0.42
BeP	4.5	0.02
BbF	4.8	-
BkF	1.9	-
BaP	0.9	-1.1
BghiP	3.4	-0.84
dBahA	3.5	-
In123cdP	2.4	-

Como se puede observar los resultados obtenidos son satisfactorios en todos los ejercicios de intercalibración realizados entre 2001 y 2005 demostrándose la validez de la metodología empleada en este trabajo.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre, P. (1979). Biología del mejillón (*M. edulis*) de cultivo de la Ría de Vigo. Boletín Instituto Español de Oceanografía, 276: 108-159.
- Alzaga, R., Montuori, P., Ortiz, L., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2004). Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting. Application to the Prestige oil spill. Journal of Chromatography A, 1025: 133-138
- Andrade-Eiroa, A., Vázquez-Blanco, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E. (1998). Simultaneous determination of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by second-derivative synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture. Analyst, 123: 2113-2117
- Antizar-Ladislao, B. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalates and organotins in northern Atlantic Spain's coastal marine sediments. Journal of Environmental Monitoring, 11: 85-91
- Assis, L., Silva J.S., Mauro, F. (2000). Comparison among different Extraction Methods (PFE, SFE, Sonication of Organic Compounds from Coal. Journal of Microcolumn Separations, 12:292-301
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D. (1999b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. Marine Environmental Research, 47: 17-47.
- Boehm P.D., Mankiewicz P.J., Hartung R, Neff J.M., Page D.S., Gilfillan E.S., O'Reilly J.E., Parker K.R. (1996). Characterization of mussel beds with residual oil and the risk to foraging wildlife 4 years after the Exxon Valdez oil spill. Environmental, Toxicology and Chemistry, 15:1289-1303
- Burdaspal, P., Legarda, T.M., García León, I. (2003). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en moluscos y pescados crudos por cromatografía de filtración en gel y cromatografía líquida. Alimentaria:3-14
- Cheng, C.C. (2003). Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during solvent evaporation with a rotatory evaporator. Polycyclic Aromatic Compounds, 23:315-325
- Culotta, L., Gianguzza, A., Orecchio, S.(2005). Leaves of *Nerium Oleander* L. as bioaccumulators of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the air of palermo (Italy): extraction and GC-MS analysis, distribution and sources. Polycyclic Aromatic Compounds, 25: 327-344
- David, M.D., Seiber J.N. (1996). Comparison of extraction techniques, including supercritical fluid, high pressure solvent, and soxhlet, for organophosphorous hydraulic fluids from soil. Analytical Chemistry, 68:3038-3044
- Dean J.R., Xiong, G. (2000). Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. Trends Analytical Chemistry, 19:553-564

- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L. (2006). Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26:69-78
- Farrington, J. W., Goldberg, E. D., Risebrough, R.W., Martin, J.H., Bowen, V.T. (1983). U.S. "Mussel Watch" 1976-1978 : an overview of the trace-metal, DDE, PCB, Hydrocarbon, and Artificial Radionuclide Data. *Environmental Science and Technology*, 17:490-496.
- Fitzpatrick L.J., Dean, J.R. (2002). Extraction solvent selection in environmental analysis. *Analytical Chemistry*, 74:74-79
- Ganzler, K., Salgó, A. Valkó, K. (1986). Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography A*, 371:299-306
- García-Ayuso L.E., Sánchez, M., Fernández Alba, A., Luque-Castro, M.D. (1998). Focused microwave-assisted Soxhlet: an advantageous tool for sample extraction. *Analytical Chemistry*, 70:2426-2431
- Gianguzza, A., Orecchio, S. (2006). The PAH composition in limpets (*Patella Vulgata L.*) from the coasts of Sicily (Italy). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26:37-57
- Glazkov, I.N., Revelsky, I.A., Efimov, I.P., Zolotov, Y.A. (2000). Direct supercritical-fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions. *Chromatographia*, 52:495-498
- González-Amigo, S., Simal-Lozano, J., Lage-Yusty, M.A. (2002). Extraction of polycyclic Aromatic hydrocarbons in barn owls (*tyto alba*) from northwest spain by SFE and HPLC-FL analysis. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22:1-11
- Halsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., Burnett, V., Waterhouse, K.S., Harding-Jones, P., Jones, K.C. (1994). Polycyclic Aromatic hydrocarbons in UK urban air. *Environmental Science and Technology*, 28:2380-2386
- Hawthorne, S.B., Trembley, C.L., Moniot, C.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J. (2000). Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environment solids. *Journal of Chromatography A*, 886:237-244
- Heemken, O.P., Theobald, N., Wenclawiak, B.W. (1997). Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter. *Analytical Chemistry*, 69:2171-2180
- Helaleh, M.I.H., Al-Omair, A., Nisar, A., Gevao, B. (2005). Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1083:153-160
- Huynh, C.K., VuDuc, T., Deygouut, F., Le Coutaller, P., Surmont, F. (2007). Identification and quantification of PAH in bitumen by CG-ION-TRAP MS and HPLC-Fluorescent detectors. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27:107-121

- JAMP, (1997). JAMP guidelines for monitoring contaminants in biota, OSPAR Commission. Joint Assessment and Monitoring Program (JAMP): 1-40.
- Kayali-Sayadi M.N, Rubio-Barroso, S. Díaz-Díaz C.A., Polo-Díez L.M. (2000a). Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 368:697-701
- Kayali-Sayadi, M.N., Rubio-Barroso, S., García-Iranzo, R., Polo-Díez, L.M. (2000b). Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread by supercritical fluid extraction and HPLC with fluorimetric detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technology*, 23:1913-1925
- Kelly, C.A., Law, R.J., Emerson, H.S. (2000). Methods of analysing hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine samples. CEFAS. Science Series. *Aquatic Environment Protection*:5-18
- Kennicutt, M.C., McDonald, T.J., Denoux, G.J, McDonald, S.J. (1992). Hydrocarbon contamination on the Antarctic Peninsula I. Arthur Harbor-Subtidal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 24:499-506
- Kenny, D., Olesik, S.V. (1998). Extraction of lignite coal fly ash for polynuclear aromatic hydrocarbons: modified and unmodified supercritical fluid extraction, enhanced-fluidity solvents and accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography Science*, 36:59-65
- Klungsoyr, J. (1999). Monitoring guidelines for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biota. Meeting of the Working Group of Concentrations, Trends and Effects of Substances in the Marine Environment (SIME). Ospar Commission. Dublin, pp 4-11
- Koyama, J., Uno, S., Kohno, K. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination and recovery characteristics in some organisms after the Nakhodka oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 49:1054-1061
- Lauenstein, G.G. (1995). Comparison of organic contaminants found in mussels and oysters from current Mussel Watch Project with those from archived mollusc samples of the 1970s. *Marine Pollution Bulletin*, 30:826-833.
- Law, R.J, Kelly, C.A., Nicholson, M.D. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in shellfish affected by the sea empress oil spill in Wales in 1996. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 17:229-239
- Letellier, M, Budzinski, H. (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27:259-271
- Li, K., Landriault, M., Fingas, M., Llompart, M. (1998). Pressurized solvent extraction of environmental organic compounds in soils using a supercritical fluid extractor. *Analisis*, 26:365-369
- Liu, Y., Zhu, L., Shen, X (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China. *Environmental Science and Technology*, 35:840-844

- Lombas-García E., Gans, O., Krska, R., Grasserbauer, M. (1998). Supercritical fluid extraction versus ultrasonic extraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from reference sediment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72:289-300
- Lopez-Avila, V., Young, R., Beckert, W.F. (1994). Microwave-assisted Extraction of Organic Compounds from Standard Reference Soils and Sediments. *Analytical Chemistry*, 66:1097-1106
- López-Avila, V. (1999). Simple preparation for environmental analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29:195-230
- López-García, A., Blanco-González, E., García-Alonso, J.I, Sanz-Medel, A. (1992). Determination of some Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Chromatographia*, 33:225-230
- Majors, R.E. (1999). Sample concentration by evaporation. *LC-GC Europe*, October, 628-637
- Marigomez, I., Garmendia, L., Bilbao, E., Cancio, I., Cajarville, M.P. (2007). Wild mussels from northern Iberian peninsula are genetically identified as *Mytilus galloprovincialis* according to the Glu-5' DNA marker. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine accidental oil spills. Vigo
- Marvin, C.H, Allan, L., McCarry, B.E. (1992). A comparison of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 49:221-230
- Meniconi, M.D.G., Gabardo, I.T., Carneiro, M.E.R., Barbanti, S.M., Da Silva, G.C., Massone, C.G. (2002). Brazilian oil spills chemical characterization- Case studies. *Environmental Forensics*, 3:303-321
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental, Science and Technology*, 32:450-455
- Moreno, E., Reza, J., Trejo, A. (2007). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using water under subcritical conditions. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27:239-260
- Nerín, C. Domeño, C. (1999). Determination of polyaromatic hydrocarbons and some related compounds in industrial waste oil by GPC-HPLC-UV. *Analyst*, 124:67-70
- Nieto, O., Aboigor, J., Buján, R., N'Diaye, M., Graña, M.J., Saco-Alvarez, L., Franco, M.A., Soriano, J.A, Beiras, R. (2006). Temporal Variation of the levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Galician coast after the Prestige oil spill. *Marine Ecology Progress Series*, 328:41-49

- Nieva-Cano, M.J., Rubio-Barroso, S., Santos-Delgado, M.J. (2001). Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. *Analyst*, 126:1326-1331
- O'Connor, T.(1998). Mussel Watch Results from 1986 to 1996. *Marine Pollution Bulletin*, 37:14-19
- Page, D.S., Boehm, P.D., Brown, J.S., Neff, J.M., Burns, W.A., Bence, A.E. (2005). Mussels document loss of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and the return to baseline conditions for oiled shorelines in Prince William Sound, Alaska. *Marine Environmental Research*, 60:422-436
- Peña, A., Morales, J., Labastida, C., Capella, S. (2003). Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19:13-23
- Pikkarainen, A.L (2004a). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Baltic sea bivalves. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:681-695
- Pikkarainen, A.L. (2004b). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Baltic Sea sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:667-679
- Piñeiro-Iglesias M., López-Mahía P., Vázquez-Blanco, E., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E. (2000). Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 367:29-34
- Poole, S.K., Dean, T.A., Oudsema, J.W., Poole, C.F. (1990). Sample preparation for chromatographic separations: an overview. *Analytica Chimica Acta*, 236, 3-42
- Pörschmann, J., Plugge, J. (1999). Extraction of polar and hydrophobic pollutants using accelerated solvent extraction (ASE). *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 364:643-644
- Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M., Albaigés, J. (2000). The Aegean Sea oil spill. 2. temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. *Environmental Science and Technology*, 34:5067-5075
- Prichard, E., Mackay G.M., Points, J. (1996). Trace analysis: a structure approach to obtaining reliable results. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido
- Rantamäki, P. (1997). Release and Retention of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their Methylated Derivatives by the Common Mussels (*Mytilus edulis*) in the Brackish Water of the Baltic Sea. *Chemosphere*, 35:487-502.
- RNO (1996). Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 1996. Ifremer et Ministère de l'Amenagement du Territoire et de l'environnement. 32p

- Saim, N., Dean, J.R, Abdullah, Mp., Zakaria, Z. (1998). An experimental design approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soil using accelerated solvent extraction. *Analytical Chemistry*, 70:420-424
- Sanz-Landaluze, J., Bartolome, L., Zuloaga, O., González, L., Dietz, C., Cámara, C. (2006). Accelerated extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384: 1331-1340
- Schantz, M.M., Porter, B.J., Wise, S.A. (2000). Stability of polycyclic Aromatic hydrocarbons in frozen mussel tissue. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 19:253-262
- Shariff, S.M., Robson, M.M., Barthle, K.D. (1997). Supercritical fluid chromatography of polycyclic aromatic compounds: A review. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 12:147-185
- Shu, Y.Y., Lao, R.C., Chiu, C.H., Turle, R., (2000). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 41: 1709-1716
- Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40:387-396
- Soler, M., Grimalt, J.O., Albaigés, J. (1989). Vertical distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in mussels from the Amposta offshore oil production platform (Western Mediterranean). *Chemosphere*, 18:1809-1819
- Song, Y.F., Jing, X., Fleischmann, S., Wilke, B.M. (2002). Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, 48:993-1001
- Stegeman, J.J., Lech, J.J. (1991). Cytochrome P-450 monooxygenase systems in aquatic species: carcinogen metabolism and carcinogen and pollutant exposure. *Environmental Health Perspectives*, 90: 101-109
- Tomaniova, M., Hajslova, J., Kocourek, V., Pavelka Jr., J., Volka, K. (2000). Focused microwave (FMW) extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from plant bioindicators, comparison with classical techniques. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 19:217-226
- Tronczynski, J., Munsch, C., Héas-Moisan, K., Guiot, N., Truquet, I., Olivier, N., Men, S., Furaut, A. (2004). Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. *Aquatic Living resources*, 17:243-259
- USEPA. USA Environmental Protection Agency Methods No. 8100 and No. 8310 (1986). Test method for evaluating solid waste, physical/Chemical Methods (SW 846). Whashington

- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Triantafyllaki, S., Dassenakis, M., Androutsos, F., Scoullou, M. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 79:733-739
- Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T. (2000). Urban Sprawl Leaves its PAH signature. *Environmental, Science and Technology*, 34: 4064-4070
- Vázquez-Blanco E., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E. (2000). Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the soxhlet extraction method. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366:283-288
- Viñas-Diéguéz, L. (2002). Tesis doctoral: Evaluación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE) en el Entorno Marino Gallego. Universidad de Vigo
- Viñas-Diéguéz, L., Franco-Hernández, M.Á., González-Fernández, J.J. (2002). Distribution of PAHs in surficial sediments of the Vigo estuary, Spain. Central axis and adjacent shelf. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22:161-173
- Viñas, L., Franco, M.A., González, J.J. (2009b). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon composition of sediments in the ría de Vigo (NW Spain). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57:42-49
- Vives, I., Grimalt, J.O., Ventura, M., Catalan, J. (2005). Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons in the food web of a high mountain lake, Pyrenees, Catalonia, Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24:1344-1352
- Yim, U.H., Oh, J.R., Hong, S.H., Lee, S.H., Shim, W.J., Shim, J.H. (2002). Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the Sea Prince oil spill in Korea. *Environmental Forensics*, 3:357-366
- Wang, G., Lee, A.S., Lewis, M., Kamath, B., Archer, R.K. (1999). Accelerated solvent extraction and gas chromatography/mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food samples. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 47:1062-1066
- Wells, D.E., Hess, P. (2000). Separation, clean-up and recoveries of trace contaminants from soils, sediment and biological matrices. Sample Handling and Trace analysis of pollutants techniques of pollutants. *Techniques, Applications and Quality Assurance*. Editado por D.Barcelo. pp. 73-109
- Zanardi, E., Bicego, M.C., Miranda, L.Bd., Weber, R.R. (1999). Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38:261-267
- Zuloaga, O., Fitzpatrick, L.J., Etxebarria, N., Dean, J.R. (2000). Influence of solvent and soil type on the pressurised fluid extraction of PAHs. *Journal of Environmental Monitoring*, 2:634-63

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de análisis de hidrocarburos detallado en el capítulo anterior, se aplica fundamentalmente, a muestras de mejillón silvestre recogidas en diversas zonas de la costa de Galicia y Cantábrica. Se determinan los niveles de PAHs en ésta matriz y se estudia si su procedencia es debida al vertido o a la presencia de otras fuentes naturales o antrópicas.

En el apartado 4.1 de este capítulo, se describen los niveles de PAHs obtenidos en 41 estaciones de mejillón silvestre, recogido a lo largo de toda la costa de Galicia y el Cantábrico desde Octubre-Noviembre de 2000 (antes del vertido del Prestige) hasta Noviembre de 2004, en puntos utilizados habitualmente en los estudios de contaminación marina del IEO. Dentro de este apartado, se hace especial referencia a la situación anterior al vertido, con el objetivo de definir una situación de referencia, y posteriormente se analiza la evolución de los niveles de Hidrocarburos después del vertido del Prestige.

En el apartado 4.2, se describen los niveles y distribución de los PAHs en mejillón silvestre de zonas especialmente afectadas por el vertido, como Finisterre, Aguiño e Islas Cíes. En este caso, la periodicidad de muestreo es mensual proporcionando una información complementaria sobre las variaciones estacionales. También en este apartado, se comparan los niveles de PAHs encontrados en mejillón de batea de Corme, con el mejillón de roca previamente estudiado y analizando la distribución en profundidad.

Por último, en el apartado 4.3, el método también se ha aplicado a muestras de plancton marino proporcionando una primera estimación de su acumulación en los primeros eslabones de la cadena trófica.

4.1. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE LA COSTA ATLÁNTICO-CANTÁBRICA ESPAÑOLA

4.1.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO

En Octubre-Noviembre de 2000 se recogieron muestras de mejillón silvestre en 41 puntos distribuidos a lo largo de la costa Atlántico-Cantábrica española, entre la desembocadura del Miño y del Bidasoa (**Figura 4.1**). Para denominar las estaciones, se han utilizado para mayor simplicidad, los nombres de las poblaciones más importantes próximas a los puntos de muestreo. Como he comentado anteriormente, éstos puntos son los utilizados habitualmente para los estudios de distribución espacial y evolución temporal de las concentraciones de contaminantes, dentro del programa de contaminación marina del IEO.

Por otro lado en Octubre-Noviembre de 2001 y de 2002, se recoge mejillón silvestre en 7 estaciones de mejillón silvestre para los estudios de evolución temporal de la contaminación, también recogidas para los estudios de distribución espacial. Para este objetivo, se seleccionan estaciones próximas a focos importantes de contaminación, con niveles significativos de PAHs para poder evaluar si existe una tendencia positiva o negativa de los niveles observados (**JAMP, 1997**).

Posteriormente, después de la catástrofe del petrolero “Prestige”, se realizaron estudios periódicos de concentraciones de PAHs en mejillón silvestre en las mismas estaciones, de modo que los valores obtenidos pudiesen ser comparados con datos previos al vertido. Además de los muestreos previstos de otoño-principios de invierno de 2003 y 2004 también se recogieron muestras en Febrero-Marzo; Junio-Julio de 2003 y en Abril y Julio de 2004. Todas las muestras recogidas y analizadas en este trabajo se detallan en las Tablas 4.1 y 4.2.

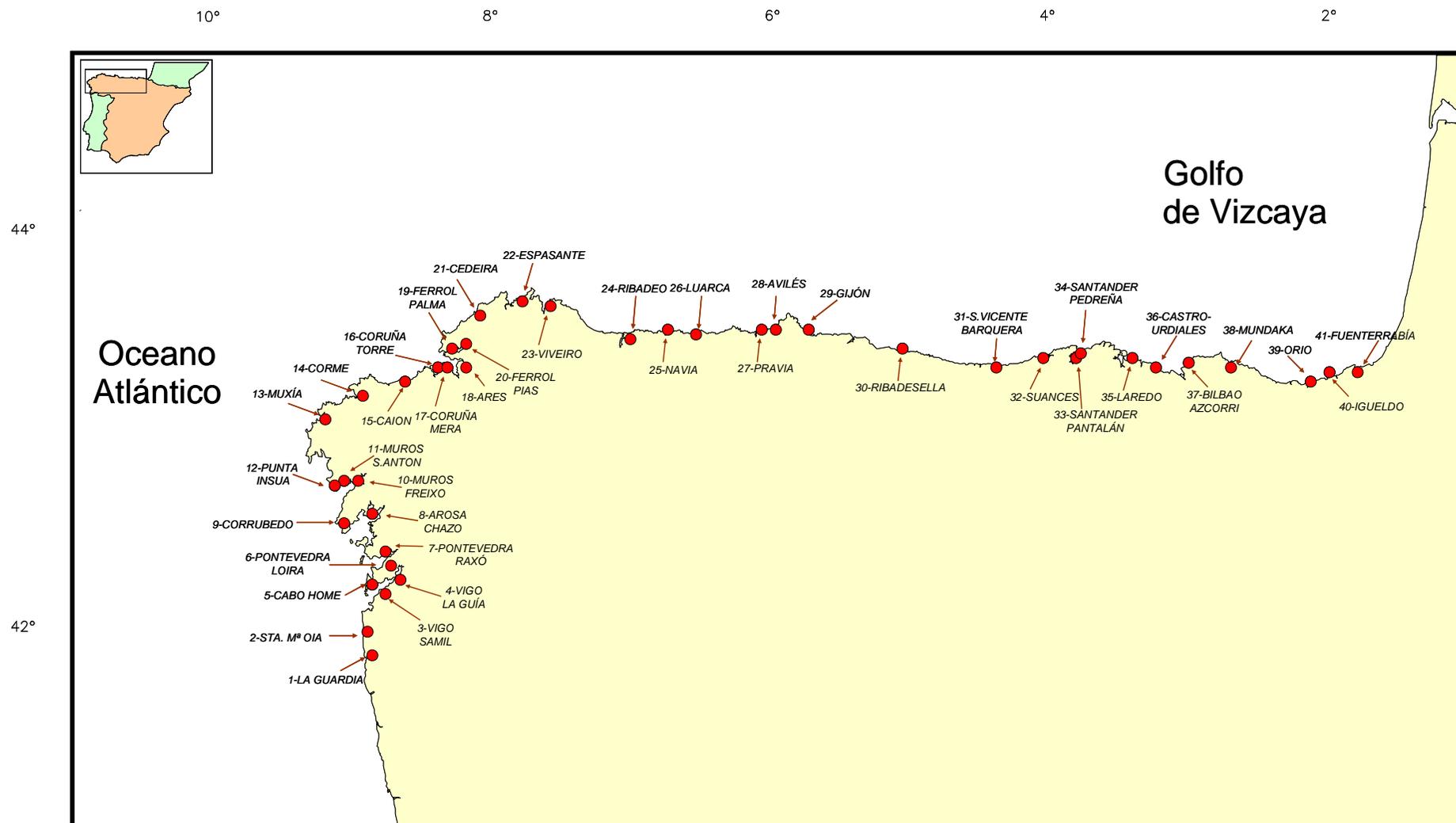


Figura 4.1. Estaciones de mejillón silvestre en la costa Atlántico-Cantabrica española

Tabla 4.1. Estaciones con las coordenadas y fechas de muestreo de mejillón silvestre de la costa de Galicia

ESTACIONES GALICIA		Latitud N	Longitud W	OCT 00	OCT 01	OCT 02	FEB-AB. 03	JUN 03	NOV 03	ABR 04	JUL 04	NOV 04
1	La Guardia	41°52.289	08°52.487	X			X	X	X			X
2	Sta. M ^a Oia	41°58.212	08°53.199	X			X	X	X	X	X	X
3	Vigo-Samil	42°13.177	08°46.604	X	X	X	X	X	X			X
4	Vigo-La Guía	42°15.604	08°42.133	X			X	X	X			X
5	Cabo Home	42°15.007	08°52.333	X			X	X	X	X	X	X
6	Pontevedra-Loira	42°22.198	08°44.387	X			X	X	X			X
7	Pontevedra-Raxó	42°24.172	08°44.968	X	X	X	X	X	X			X
8	Arosa-Chazo	42°36.374	08°51.761	X	X	X	X	X	X			X
9	Corrubedo	42°34.684	09°04.928	X			X	X	X	X	X	X
10	Muros-Freixo	42°47.207	08°57.012	X			X	X	X			X
11	Muros-S. Antón	42°47.204	09°02.765	X			X	X	X			X
12	Punta Insua	42°46.423	09°07.550	X			X	X	X	X	X	X
13	Muxía	43°06.057	09°12.788	X			X	X	X	X	X	X
14	Corme	43°14.569	08°56.642	X			X	X	X	X	X	X
15	Caion	43°18.574	08°38.072	X			X	X	X	X	X	X
16	Coruña-Torre	43°22.178	08°23.160	X	X	X	X	X	X	X	X	X
17	Coruña-Mera	43°22.946	08°20.639	X			X	X	X			X
18	Ares	43°22.549	08°12.842	X			X	X	X			X
19	Ferrol- Palma	43°27.770	08°16.191	X			X	X	X			X
20	Ferrol-Pías	43°29.112	08°11.557	X			X	X	X			X
21	Cedeira	43°38.638	08°05.024	X			X	X	X			X
22	Espasante	43°43.346	07°48.302	X			X	X	X			X
23	Viveiro	43°41.275	07°35.036	X			X	X	X			X
24	Ribadeo	43°31.570	07°01.032	X			X	X	X			X

Tabla 4.2. Estaciones de muestreo con las coordenadas y fechas de muestreo de mejillón silvestre de la costa Cantábrica

ESTACIONES CANTÁBRICO		Latitud N	Longitud W	OCT 00	MAY 01	OCT 01	OCT 02	FEB-AB. 03	JUN 03	NOV 03	ABR 04	JUL 04	NOV 04
25	Navia	43°33.377	06°43.597	X	X	X		X	X	X			X
26	Luarca	43°32.872	06°32.409	X				X	X	X			X
27	Pravia	43°33.296	06°07.155	X				X	X	X	X	X	X
28	Avilés	43°34.759	05°58.180	X	X	X		X	X	X	X	X	X
29	Gijón	43°34.174	05°43.329	X	X	X		X	X	X	X	X	X
30	Ribadesella	43°28.051	05°03.742	X	X			X	X	X			X
31	S.Vicente de la Barquera	43°22.885	04°23.803	X	X	X		X	X	X			X
32	Suances	43°26.338	04°02.621	X	X	X		X	X	X			X
33	Santander-Pantalán	43°25.937	03°47.476	X		X	X	X	X	X			X
34	Santander-Pedreña	43°26.929	03°45.173	X		X	X	X	X	X			X
35	Laredo	43°24.987	03°24.935	X				X	X	X	X	X	X
36	Castro-Urdiales	43°21.868	03°11.663	X				X	X	X	X	X	X
37	Bilbao-Azcorri	43°22.917	03°00.885	X		X	X	X	X	X	X	X	X
38	Mundaka	43°24.208	02°41.782	X				X	X	X			X
39	Orio	43°17.429	02°07.630	X				X	X	X			X
40	Igueldo	43°18.467	02°04.312	X				X	X	X	X	X	X
41	Fuenterrabía	43°22.119	01°47.474	X				X	X	X			X

4.1.2. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs ANTES DEL VERTIDO DEL PRESTIGE. CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO DE REFERENCIA

Con objeto de facilitar una mejor interpretación de los resultados obtenidos, las 41 estaciones estudiadas en este trabajo se han dividido en dos zonas, la primera de ellas, con 17 estaciones comprende la costa cantábrica desde Luarca (parte occidental de Asturias) hasta Fuenterrabía en el límite con Francia. La segunda con 24 estaciones, abarca la costa gallega entre La Guardia (desembocadura del Miño) y Ribadeo en el límite con Asturias.

4.1.2.1. Costa Cantábrica

En esta zona, la suma de las concentraciones de los 13 PAHs analizados, que se muestran en la Figura 4.2, se encuentran en la mayoría de las estaciones dentro del rango comprendido entre 100 y 500 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ (>64%), y son del mismo orden que el observado en otras zonas costeras españolas (Baumard et al, 1999a; Porte et al, 2001; Viñas-Diéguez, 2002) y europeas (Serafim et al., 2008). En Francia, antes del vertido del Erika, la contaminación crónica por PAHs se estimaba entre 75 y 200 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ ($\Sigma 13\text{PAHs}$ la misma que la de este trabajo salvo el Fluoreno por el BeP) (Bocquené et al, 2004; RNO, 2002).

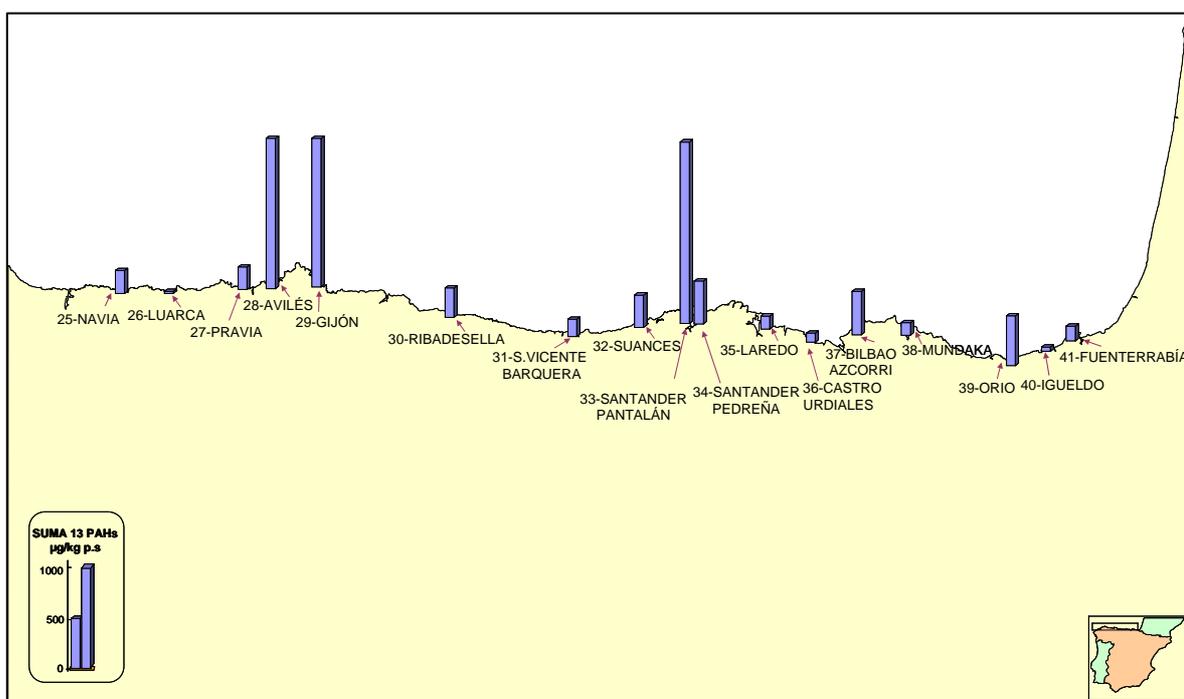


Figura 4.2- Suma de 13 PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000

En cuanto a los niveles extremos ($>500 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$), las concentraciones más elevadas, aparecen en Santander-Pantalán, que corresponde a una zona portuaria (no representativa de la bahía de Santander) con más de $1800 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ y en las estaciones de Gijón y Avilés con cerca de $1500 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ Estas estaciones próximas a puertos o a zonas fuertemente urbanizadas e industrializadas pueden considerarse como puntos calientes (“hot spots”).

Por otro lado, los valores más bajos aparecen en estaciones alejadas de focos importantes de contaminación como Luarca (Asturias) o en estaciones situadas en zonas muy batidas como Igueldo (Guipúzcoa) con concentraciones menores de $50 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$

También la estación de Orio, presenta concentraciones comparativamente elevadas, que pueden ser debidas a un vertido puntual. Se han descrito concentraciones muy elevadas de otros contaminantes orgánicos (CBs) en mejillón silvestre de la misma fecha y zona (**González-Quijano et al, 2003**), lo que puede confirmar la hipótesis del vertido, ya que no aparecen en fechas posteriores.

En general los datos obtenidos reflejan que las concentraciones más elevadas de PAHs en el ambiente marino tienen una relación directa con el grado de industrialización y urbanización de la zona y tienden a disminuir de forma apreciable con la distancia a la fuente.

4.1.2.1.1. Distribución de los PAHs

Cada fuente de contaminación genera una distribución característica entre los diferentes PAHs. Para poder comparar los resultados obtenidos en otras zonas, así como para determinar el posible origen de la contaminación es necesario tener en cuenta los valores de concentración de los PAHs de forma individual, así como las relaciones existentes entre ellos.

Para facilitar la interpretación de los resultado obtenidos, se muestran a continuación (Figura 4.3) gráficos Box-and-Whisker para cada PAH estudiado. Los lados del rectángulo representan el primer y el tercer cuartil de la muestra y la línea intermedia la mediana. Los segmentos por encima y por debajo del rectángulo representan los datos más grandes y más pequeños respectivamente, salvo puntos representados separadamente. Como puntos aislados en negro se representan porcentajes 1.5 veces por encima o por debajo del rango intercuartílico y en rojo porcentajes separados 3 veces dicho rango que podrían clasificarse como anómalos.

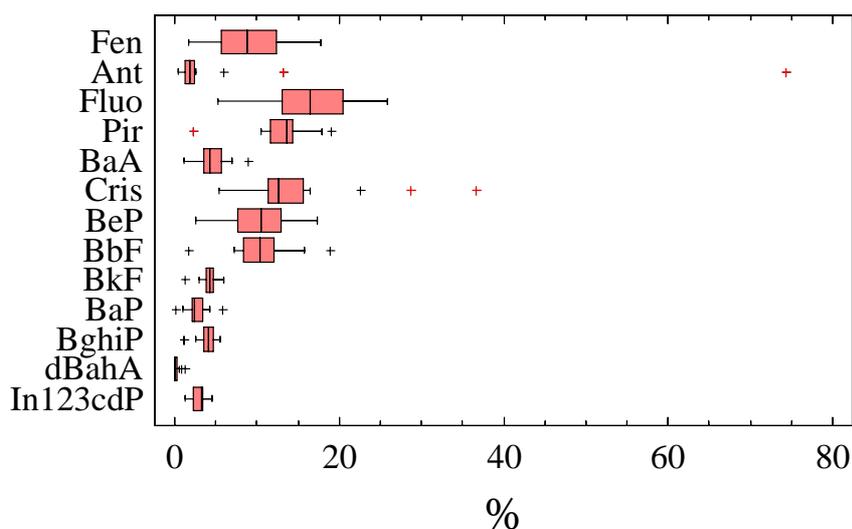


Figura 4.3. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000

Estudiando las 17 estaciones de forma conjunta, la huella característica está dominada fundamentalmente por el Fluo, y en menor medida por el Pir y Cris, representando estos tres hidrocarburos cerca del 45% de la suma total de los 13PAHs estudiados. Fen, BeP y el BbF presentan porcentajes individuales de participación alrededor del 10%. Esta distribución coincide con la descrita en estudios anteriores en la costa española (**Porte et al, 2001**) y en otras zonas como la bahía de Arcachon, en Francia (**Devier, 2003**). El resto de hidrocarburos salvo excepciones presentan porcentajes de participación por debajo del 5%.

En el diagrama de cajas (Figura 4.3) se observan valores anormalmente elevados de Antraceno en Ribadesella con más del 13% y especialmente en Navia con más del 70% de participación, lo cual se discutirá más adelante.

También se observan porcentajes comparativamente elevados de Criseno, especialmente en Fuenterrabía y Orio.

Utilizando representaciones tipo radial, donde los compuestos están ordenados por peso molecular creciente, se pueden observar los perfiles de distribución de PAHs de forma individual para cada una de las 17 estaciones del estudio. La forma de las superficies geométricas obtenidas es característica de la composición en PAHs y pueden agruparse por tipos, no obstante, para niveles de contaminación bajos (<50-75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.), teniendo en

cuenta que la precisión de los métodos de análisis disminuye al aproximarse a los límites de detección, así como a las numerosas fuentes de contaminación existentes que pueden aportar hidrocarburos en estas mínimas concentraciones, la interpretación de la huella obtenida es menos precisa (Soriano-Sanz et al., 2006).

Considerando las 17 representaciones en tipo radial, salvo Navia y las estaciones con baja concentración ($<50\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$), éstas pueden agruparse en dos tipos principales de distribución, aunque determinadas estaciones presenten diferentes particularidades.

Un *primer tipo* se caracteriza por un elevado porcentaje de Criseno y el predominio del Pireno sobre el Fluoranteno. Los ejemplos más característicos son los de Fuenterrabía y Orio que se pueden ver en las siguientes representaciones (Figura 4.4).

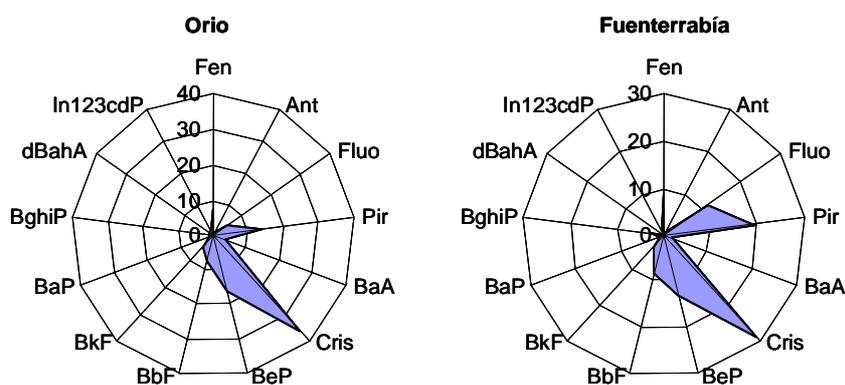


Figura 4.4. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Dentro de este tipo, también se encontraría la estación de Suances, donde sigue predominando el Cris, pero el Fluo y el Pir presentan porcentajes de participación más próximos entre sí, con mayor participación del primero.

Un *segundo tipo* se caracteriza por el predominio del Fluoranteno, presentando siempre mayor contribución que el Pireno, y un menor porcentaje de Criseno. Dentro de este tipo se encuentran la gran mayoría de las estaciones aunque con sus particularidades. En la Figura 4.5, se pueden ver ejemplos de este perfil.

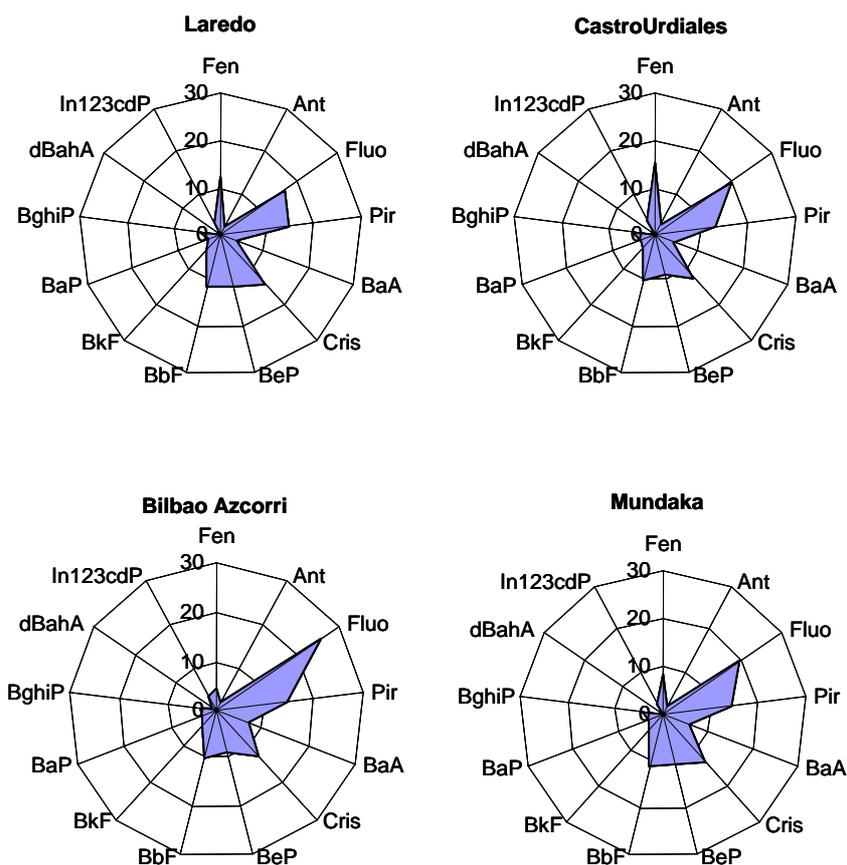


Figura 4.5 Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

También dentro de este perfil, están las estaciones de Santander-Pantalán y Santander-Pedreña (Figura 4.6). Aunque el nivel de concentración es muy diferente en ambas estaciones, algo más de 1800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en S. Pantalán y apenas 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en S. Pedreña, las dos presentan un perfil muy particular que puede indicar una misma fuente de contaminación. Estas estaciones presentan un elevado porcentaje de BeP y en mayor medida de BbF, un producto típico derivado de combustión (Dach et al, 1997; Budzinski et al, 1997; Porte et al, 2001) y asociado a zonas con actividades náuticas importantes (RNO, 2002). Una elevada proporción de BbF se ha descrito también, en sedimentos de la bahía de Santander, fundamentalmente en los puntos más próximos al principal astillero de la bahía (Antizar-Ladislao, 2009). Las actividades náuticas y el astillero parecen, en este caso, los principales responsables de la elevada proporción de BbF.

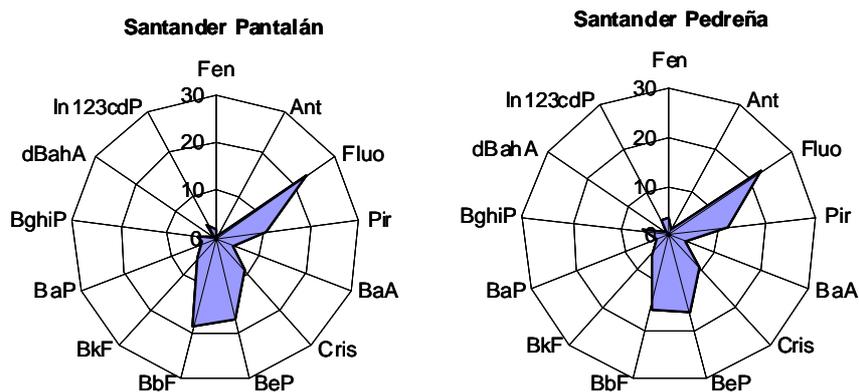


Figura 4.6. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Un caso particular lo muestra Gijón, que además de presentar, al igual que las dos estaciones de Santander, un elevado porcentaje de BbF, presenta la proporción de hexaaromáticos más elevada, con más del 10%, característico de origen pirolítico (Budzinski et al, 1997).

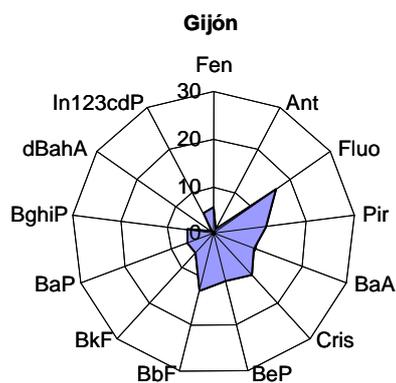


Figura 4.7. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

También se ha descrito el predominio de BbF, en mejillón próximo a una fundición de Aluminio (McIntosh et al., 2004) y en muestras de particulado atmosférico de diferentes tamaños de una ciudad urbana e industrializada como A Coruña (Piñeiro-Iglesias, 2002), causas que pueden contribuir en el caso de Gijón en la elevada participación de BbF.

Avilés y Pravia, al igual que las estaciones de Santander, también presentan un perfil muy similar con diferentes niveles de contaminación, indicando probablemente una fuente contaminante común (Figura 4.8).

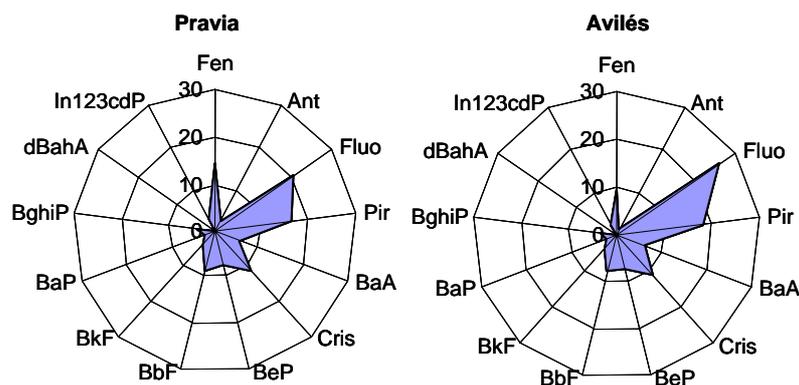


Figura 4.8. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En estaciones con bajas concentraciones ($<100\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) como Igueldo o Luarca, el Fenantreno es el hidrocarburo predominante. Este hecho resulta habitual en casos de ausencia de focos importantes de contaminación (Baumard et al., 1998a; Soclo et al., 2008). Una posible explicación sería pensar, que en ausencia de focos concretos, la deposición atmosférica, (incluyendo fase gas y particulada) habitualmente con Fenantreno como componente mayoritario, (Boström et al., 2002; Callén et al., 2008; Gigliotti et al., 2005; Halsall et al., 1994) sería la vía predominante de acumulación.

Por último, estarían los casos de Navia y Ribadesella, en los cuales aparece una elevada presencia de Antraceno, especialmente en el caso de Navia, que distorsiona el perfil de distribución y que como se ha dicho ya se comentarán posteriormente en 4.1.2.1.3.

En la Figura 4.9, se muestra la distribución espacial indicando en cada estación de muestreo el PAH predominante. Como ya se ha comentado el Fluoranteno es mayoritario, salvo los casos comentados de Fuenterrabía y Orio (Cris, Navia (Ant) y las estaciones con bajas concentraciones como Luarca e Igueldo donde predomina el Fenantreno.

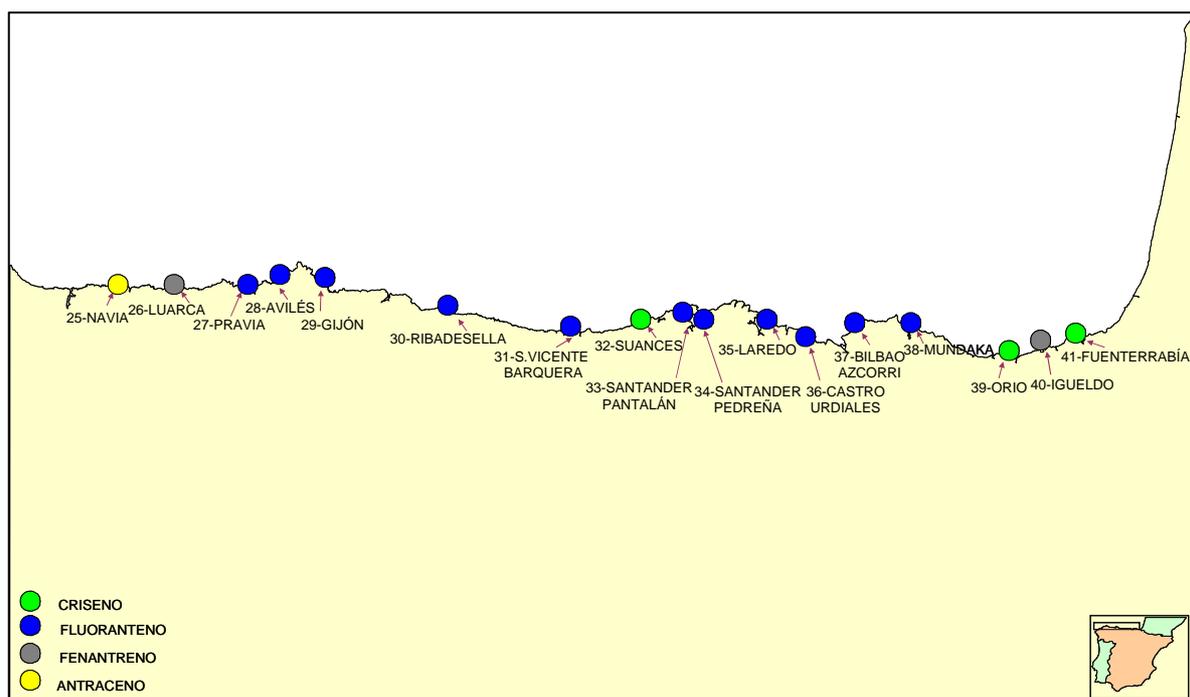


Figura 4.9. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre 2000

4.1.2.1.2. Relaciones Isoméricas

Además de la distribución de PAHs individuales, frecuentemente se utilizan distintos índices moleculares (Tablas 1.4 y 1.5) basados en la estabilidad termodinámica de varios componentes isómeros. De este modo, se puede distinguir mejor los hidrocarburos aromáticos, de acuerdo con los procesos a partir de los cuales han sido generados. Estos índices se han usado en distintas matrices tales como plantas (Culotta et al., 2005; Poupart et al., 2005), atmósfera (Sicre et al., 1987; Simcik et al., 1999) y ampliamente en sedimentos marinos (Baumard et al., 1999a y b; Budzinski et al., 1997; Colombo et al., 1989; De Luca et al., 2004; Garrigues et al., 1995; Yim et al., 2005). También se han usado, aunque en menor medida, en organismos marinos (Gianguzza & Orecchio, 2006) y concretamente en mejillón silvestre (Porte et al., 2001; Webster et al., 2003; Oros & Ross, 2005).

Su uso en biota es más limitado, ya que su interpretación en esta matriz es más compleja debido al reparto y la posible metabolización selectiva de PAHs más reactivos (Hellou et al., 2000) y a diferentes formas de acumulación por el mejillón que pueden afectar a los valores observados (Webster et al., 2006). No obstante, resulta muy útil como una

primera herramienta para poder estimar diferencias respecto al origen y contribuciones de distintas fuentes.

En los estudios de contaminación marina por hidrocarburos aromáticos, tiene especial interés, poder distinguir entre fuentes derivadas de combustión (pirolíticas) y derivadas del petróleo no combustionado (petrogénicas). Para evitar confundir factores tales como volatilidad, solubilidad en agua, absorción etc., las relaciones usadas se limitan a PAHs dentro de una masa molecular determinada (**Yunker et al., 2002**). Para PAHs no sustituidos, el aporte derivado de actividades antrópicas y/o combustión se confirma a menudo por un aumento en la proporción de los isómeros menos estables cinéticamente frente a los termodinámicamente más estables. Según cálculos de estabilidad relativa, los isómeros de masa 202 (Fluo/Pir) y los de masa 276 (In123cdP y BghiP) presentan mayor diferencia en estabilidad y por tanto mayor seguridad como indicadores de termodinámica vs. cinética (petróleo vs. combustión fuentes) mientras que masas 278 (dBahA) y 228 (Cris y BaA) muestran menor seguridad como tales indicadores. Sin embargo, en la práctica, los índices más utilizados para diferenciar entre origen petrogénico y pirolítico y especialmente en organismos marinos, son aquellos en los que intervienen los isómeros Fenantreno y Antraceno por un lado y Fluoranteno y Pireno por otro.

Se ha demostrado por cálculos termodinámicos, que el Fenantreno es el isómero triaromático más estable y que la relación Fen/Ant (concentración de Fenantreno frente a concentración de Antraceno) depende de la temperatura. De acuerdo con esto, procesos a elevada temperatura como combustión de materia orgánica, están caracterizados por bajas relaciones Fen/Ant (<10). Por el contrario la lenta maduración de materia orgánica da lugar a relaciones Fen/Ant mucho más altas (>15). Las mismas consideraciones se pueden aplicar para el caso de la relación Fluoranteno/Pireno: el Fluoranteno es mucho menos estable termodinámicamente y predomina sobre el Pireno en procesos pirolíticos (Fluo/Pir >1), mientras que en PAHs derivados del petróleo el Pireno es mucho más abundante, puesto que a bajas temperaturas predominan los isómeros más estables (Fluo/Pir <1) (**Baumard et al, 1999a**). No obstante, para ambas relaciones, los límites entre los dos procesos no son precisos y deben considerarse los dos índices simultáneamente para proporcionar una estimación más segura de fuentes de PAHs (**Raoux, 1991**)

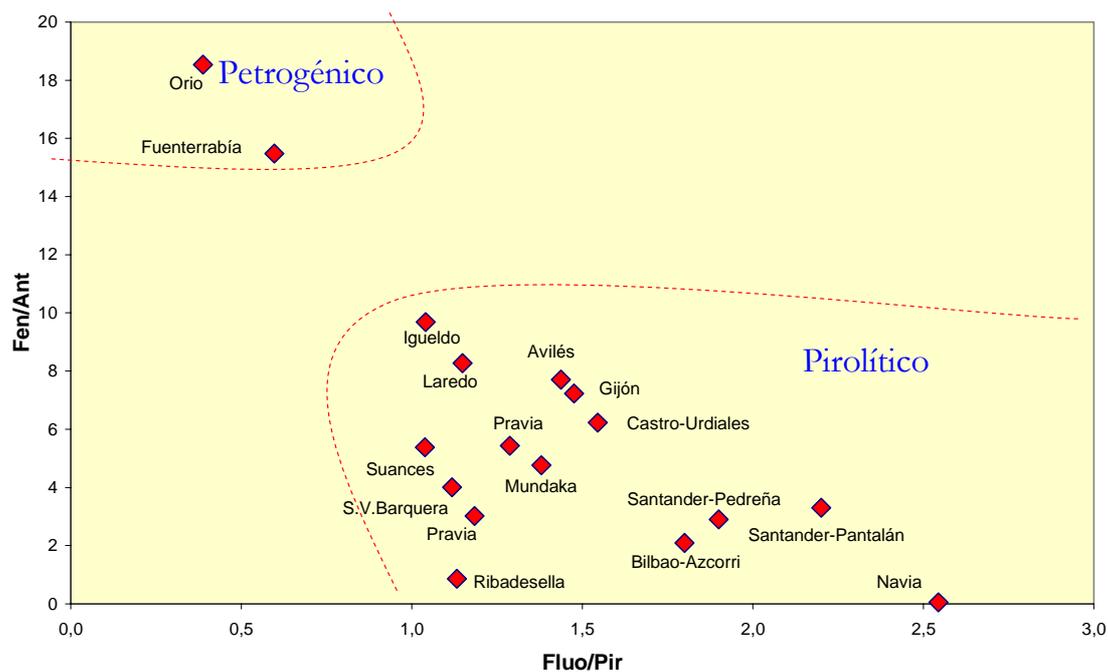


Figura 4.10. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre 2000

En la Figura 4.10, se representan éstas relaciones isoméricas y se observa que en todos los casos, salvo en Fuenterrabía y Orio, el origen principal de la contaminación es pirolítico. Estas estaciones además de relaciones Fluo/Pir < 1 y Fen/Ant > 15 también presentan un elevado porcentaje de Criseno de presumible origen petrogénico (Dach et al, 1997).

Para diferenciar el origen, también se han utilizado relaciones de masa 228, así la relación Cris/BaA > 1 diferencia entre origen petrogénico y pirolítico si ésta es mayor o menor que 1 respectivamente (Sicre et al., 1987; Raoux, 1991). En muestras de mejillón silvestre este índice no parece ser discriminante, al menos con el límite descrito, puesto que prácticamente la totalidad de las muestras analizadas presentan una relación Cris/BaA > 1 . Con las relaciones de masa 276 (In123cdP y BghiP) también descritas en la literatura ocurre lo mismo, no son discriminativas. Estas relaciones parecen ser más útiles para corroborar fuentes de combustión que para distinguir entre origen petrogénico y pirolítico (Yunker et al., 2002).

Por último, (Broyelle, 1997) utilizando relaciones de masa 252 en sedimento marino, definió que si la relación BeP/BaP era menor que 2 indica origen pirolítico mientras que si era mayor que 5 indicaba origen petrogénico. En este caso tampoco parece resultar útil en el caso de mejillón silvestre ya que la mayoría de los datos presentan una relación BeP/BaP

entre 2 y 5 y los valores más altos en muestreos posteriores al vertido no se han correspondido con las estaciones más afectadas.

Por último, aunque no es indicador de origen, es necesario mencionar la distribución de BaP, ya que es un hidrocarburo que exhibe un importante carácter carcinogénico y mutagénico, y su presencia puede indicar que otros PAHs carcinogénicos están presentes (Shchekaturina et al, 1995).

Teniendo en cuenta la inestabilidad del BaP debido a su fotosensibilidad (Kamens et al, 1988; McDow et al, 1994) y a que diversos autores han asociado valores altos de BaA/Cris en muestras atmosféricas con PAHs emitidos recientemente (Lohmann et al., 2000) se han representado conjuntamente en la Figura 4.11, el porcentaje de participación de BaP y la relación BaA/Cris, existiendo en la mayoría de los casos una buena correlación.

Se puede observar como en ámbos casos los valores más bajos de BaA/Cris se observan en Fuenterrabía y Orío y los más altos se dan en Gijón. Valores altos de estas variables, podría indicar una contaminación reciente o más probablemente un aporte continuo.

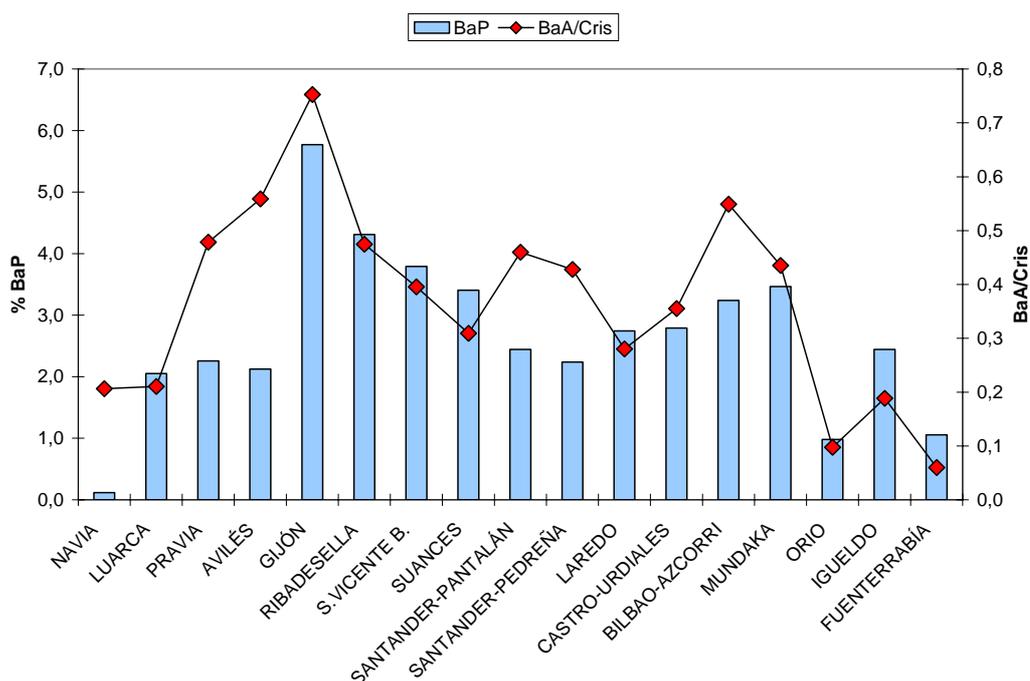


Figura 4.11- Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000

Las características y distintas particularidades de las estaciones estudiadas, se resumen en la Tabla 4.3., donde se hace referencia al probable tipo de aporte principal (petrogénico, pirolítico o mixto) en cada una de las estaciones estudiadas.

Tabla 4.3. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Octubre de 2000 en al costa cantábrica

PAH predominante	Estaciones	Particularidad	APORTE PRINCIPAL
CRISENO	Fuenterrabía y Orio	Pir > Fluo	PETROGÉNICO
	Suances	Fluo > Pir Alto porcentaje de BbF	MIXTO: PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO)
FLUORANTENO	Mundaka, Bilbao Azcorri Castro-Urdiales, Laredo S.Vicente de la Barquera, Avilés y Pravia		PIROLÍTICO
	Santander-Pantalán y Santander-Pedreña	Altos porcentajes de BeP y BbF	
	Gijón	Alto porcentaje de BbF	
	Ribadesella	Alto porcentaje de Antraceno	
ANTRACENO	Navia		
FENANTRENO	Luarca		NO REPRESENTATIVOS Suma < 50-75µg/kg p.s.
	Igueldo	Alto porcentaje de Criseno	

Finalmente en la Tabla 4.6, se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000.

Tabla 4.4. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje medio	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	16.0	143	Avilés	3.55	Luarca	9.22	17.7	Luarca	1.7	S.Pantalán
Ant	4.00	168	Navia	0.70	Igueldo	6.69	74.3	Navia	0.5	S.Pantalán
Fluo	26.4	413	S.Pantalán	3.45	Luarca	16.6	25.5	Avilés	5.3	Orio
Pir	34.8	268	Avilés	2.91	Luarca	13.0	19.0	Fuenterrabía	2.2	Navia
BaA	12.4	132	Gijón	0.66	Luarca	4.70	8.9	Gijón	1.1	Navia
Cris	31.2	181	Orio	3.12	Luarca	15.0	36.6	Orio	5.4	Navia
BeP	18.9	313	S.Pantalán	1.25	Luarca	10.5	17.3	S.Pantalán	2.5	Navia
BbF	19.9	342	S:Pantalán	1.47	Luarca	10.5	18.9	S.Pantalán	1.7	Navia
BkF	22.4	102	S.Pantalán	0.59	Luarca	4.20	6.0	Gijón	1.2	Navia
BaP	8.44	85.4	Gijón	0.27	Navia	2.66	5.8	Gijón	0.1	Navia
BghiP	5.04	81.8	Gijón	0.80	Luarca	3.88	5.5	Gijón	1.1	Orio y Navia
dBahA	<LD	6.64	Gijón	<LD	9 estaciones	0.23	1.18	Orio	0	9 estaciones
In123cdP	6.06	68.4	Gijón	0.65	Luarca	2.81	4.63	Gijón	1.2	Suances y Navia
Σ13PAHs	226	1805	S.Pantalán	20	Luarca	100	-	-	-	-

4.1.2.1.3 Estudio del caso de Navia (Asturias)

Durante el estudio de la distribución espacial de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en diferentes estaciones de la costa Cantábrica, se observó un porcentaje muy elevado de Antraceno en Ribadesella y especialmente en Navia, donde el Antraceno representaba más del 70% de los PAHs presentes en las muestras.

En la Figura 4.12, se representa el porcentaje de Antraceno con respecto al total de los PAHs presentes, en las 17 estaciones de la costa Cantábrica objeto de este estudio y se observa cómo en la mayoría de las estaciones la contribución de Antraceno a la suma total es muy baja, siempre por debajo de un 5% excepto en Luarca, Ribadesella y Navia.

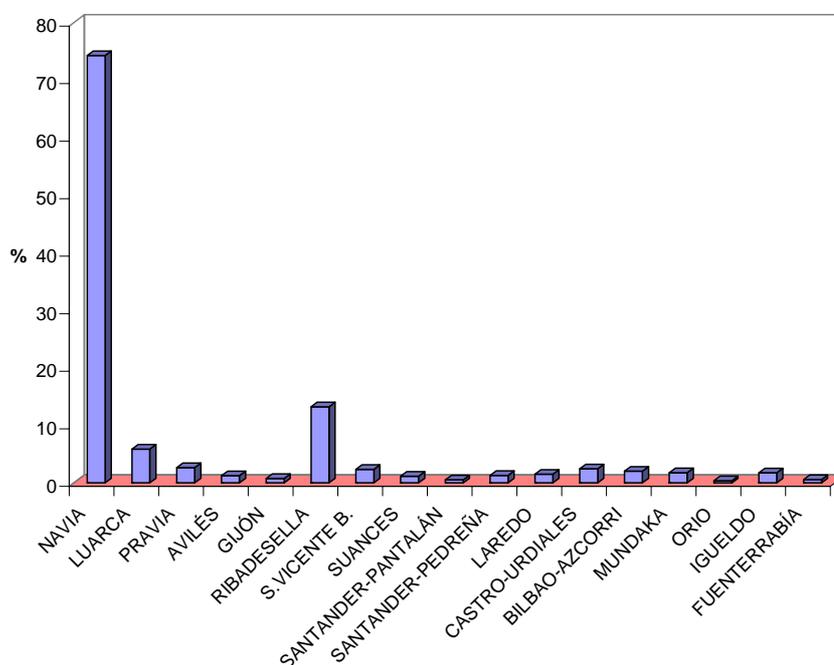


Figura 4.12- Porcentaje de Antraceno en mejillón silvestre de la costa Cantábrica

Debido a esta elevada proporción de Antraceno en estas estaciones, se realizó un nuevo muestreo en Mayo de 2001 en la estación de Ribadesella y en la de Navia junto con otras tres estaciones muy próximas a ésta, dos al este y una al oeste de dicha estación.

El muestreo se llevó a cabo antes del primer periodo de desove, con el objeto de minimizar las fluctuaciones temporales en la alimentación y concentración de lípidos. En la estación de **Ribadesella** se produjo un descenso en la suma de los 13 PAHs de cerca de 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. a algo menos de 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Este descenso podría indicar una variación estacional, bien debido a variaciones fisiológicas del mejillón (contenido lípido, tasa de filtración...)

variaciones de los aportes de origen antrópico (en invierno la combustión de petróleo y carbón con fines domésticos es más importante). En mejillón silvestre de la ría de Vigo se han descrito niveles más bajos en primavera respecto al otoño salvo en estaciones muy próximas al núcleo urbano (Viñas-Diéguez, 2002). El porcentaje de Antraceno disminuyó del 13 al 10% aunque sigue siendo alto si lo comparamos con el resto de las estaciones del Cantábrico.

En la Figura 4.13, se observa como la concentración de Antraceno descendió en el mismo orden que las del resto de hidrocarburos analizados, con lo que es muy probable que su origen, esté asociado a las mismas fuentes que las del resto de PAHs.

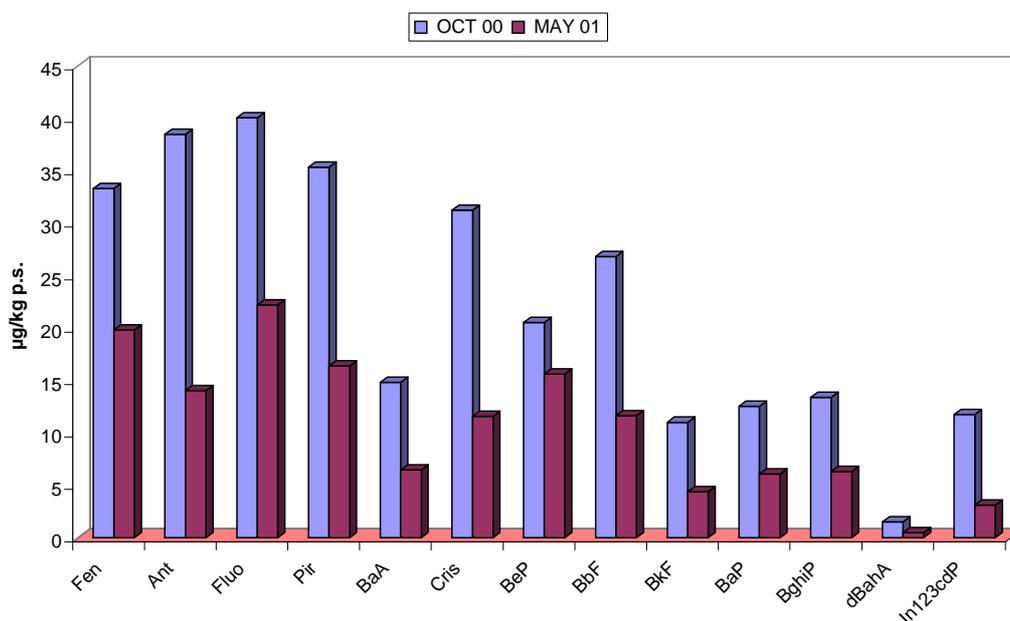


Figura 4.13- Concentraciones individuales de PAHs en mejillón silvestre de Ribadesella (Octubre 2000 y Mayo 2001)

En la estación referencia de *Navia* y adyacentes, los porcentajes de Antraceno en Mayo de 2001 oscilaban entre un 10 y un 39% y el porcentaje más bajo de Antraceno aparece en la estación tomada como referencia con un 10% (en Octubre se había alcanzado más de un 70%).

Al contrario que en Ribadesella, en *Navia*, aunque también se produce un descenso en la suma de 13 PAHs de 225 µg/kg p.s. a 130 µg/kg p.s. éste es debido a la disminución de la concentración de Antraceno de 167 a 13 µg/kg p.s. (Figura 4.14). Si excluimos la

concentración de Antraceno en la suma total, ésta se habría doblado en Mayo respecto a Octubre.

También se observa un aumento en la proporción de Antraceno hacia el este y el oeste, siendo la estación más oriental la que presenta la mayor proporción, por encima del 39% (Figura 4.15). Aunque ha descendido la concentración de Antraceno, todavía se observan niveles muy altos si los comparamos con otras estaciones de la costa Cantábrica.

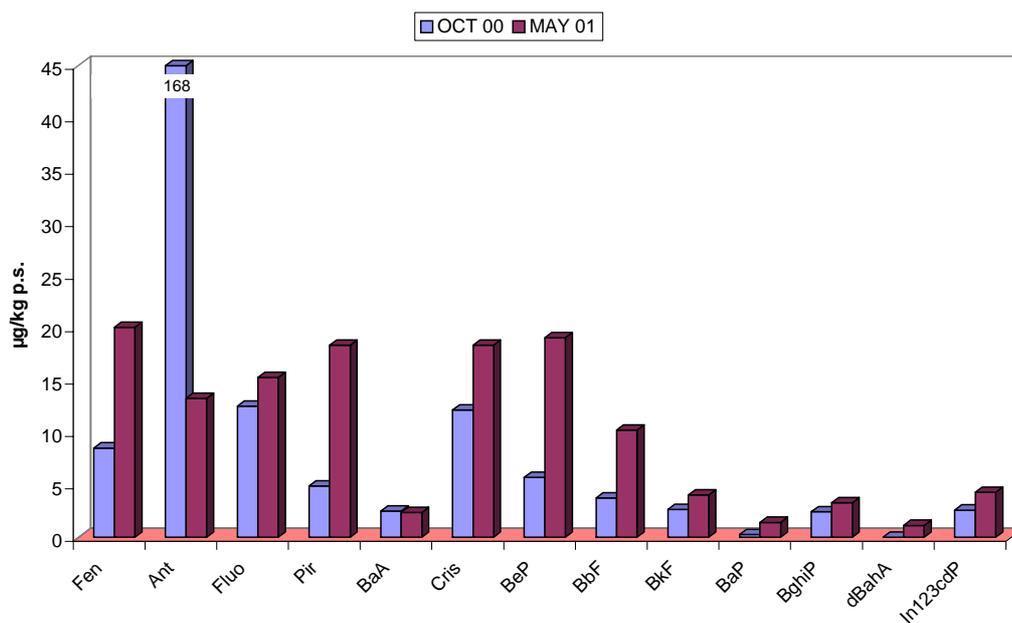


Figura 4.14- Concentraciones individuales de PAHs en mejillón silvestre de Navia en Octubre 2000 y Mayo 2001

Posteriormente, en Octubre de 2001 se realizó un nuevo muestreo en Navia en las mismas estaciones muestreadas en la primavera. Los porcentajes de Antraceno continuaban siendo altos, variando entre el 9 y el 21%.

En la Figura 4.15, se representan los porcentajes de Antraceno y la suma de 13 PAHs en Navia, en Octubre del 2000 y los posteriores muestreos de Mayo y Octubre de 2001.

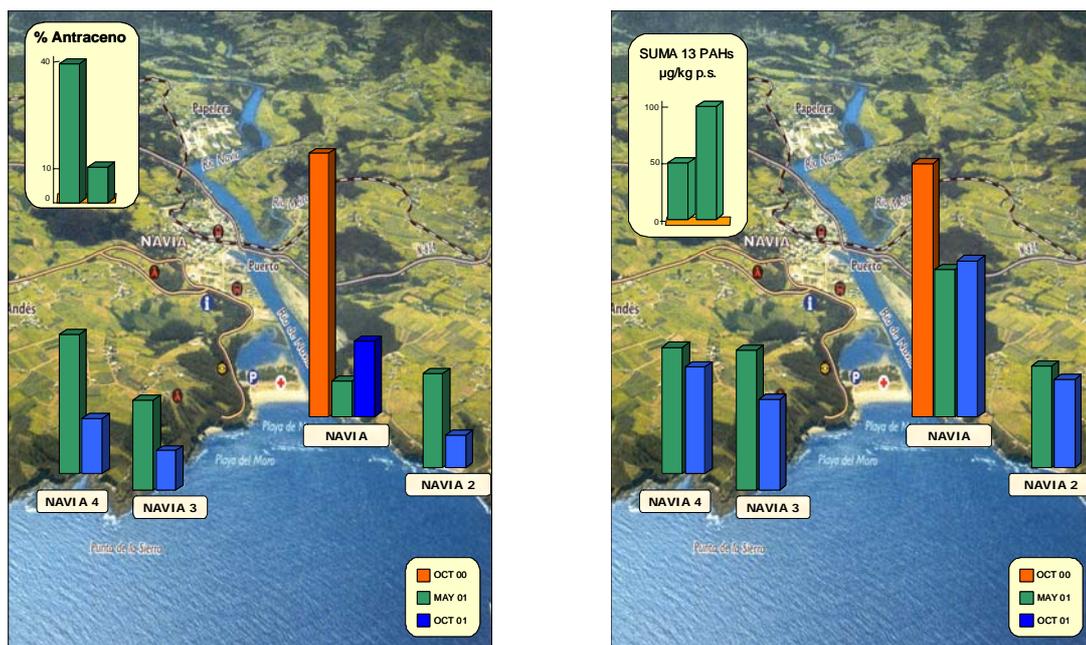


Figura 4.15- Porcentajes y niveles de Antraceno en mejillón silvestre de Navia en Octubre 2000, Mayo y Octubre 2001

El nivel de Antraceno, descendió de forma apreciable de Octubre de 2000 a Mayo de 2001, pero en la estación de referencia se observa un repunte en Octubre de 2001. A diferencia del caso de Ribadesella, la concentración de Antraceno no parece que tenga una relación directa con la suma total lo que puede reflejar una contaminación específica en el estuario y con diferentes máximos a lo largo del año.

En los muestreos posteriores al vertido del Prestige llevados a cabo en la estación de Navia, las concentraciones de Antraceno eran menores que las encontradas anteriormente y con porcentajes de participación inferiores al 10%, si bien en Febrero, Junio de 2003 y posteriormente en Noviembre de 2004, Navia continuaba siendo la estación de la costa Cantábrica con el porcentaje más alto de Antraceno.

En la ría de Navia, hay una planta de producción de celulosa que descarga al mar a través de un emisario y podría ser una explicación a los altos porcentajes de Antraceno en el mejillón silvestre, ya que el Antraceno se utiliza entre otros usos, como diluyente para conservantes de madera (**Mastandrea et al., 2005**). Se ha observado también elevados porcentajes de Antraceno en mejillón silvestre de Pontevedra y en sedimentos de la ría de

Pontevedra (>40%) (**Franco-Hernández et al, 2001**) donde también existe una planta similar, próxima a las estaciones de muestreo.

Es posible que el descenso observado en las concentraciones de Antraceno posteriores al año 2001 en Navia, tengan relación con la entrada en vigor de la Directiva 2001/90/CE y su transposición a la normativa española (orden 2666/2002) mediante la cual la creosota no puede usarse en el tratamiento de la madera y no puede comercializarse la madera tratada de esta forma. La creosota es el nombre usado para describir una mezcla de unos 200 compuestos químicos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos aromáticos policíclicos siendo el principal compuesto el BaP. Con el término creosota se incluyen la creosota de madera, la creosota del alquitrán del carbón, el alquitrán del carbón, y la brea de alquitrán del carbón. Esta sustancia ha sido utilizada durante años como agente de impermeabilización en traviesas de ferrocarril, postes de tendido eléctrico y telefónico, cercas, puentes etc.

Aunque existe amplia bibliografía sobre toxicidad y carcinogenicidad sobre un gran número de hidrocarburos aromáticos, (**Woodhead et al, 1999; Chuang et al, 1992**) la información existente sobre toxicidad del Antraceno es más limitada. Algunos PAHs, además de la toxicidad directa, muestran un aumento de su toxicidad tras exposición a la luz ultravioleta, en particular, para el Antraceno se ha descrito un aumento de su toxicidad tras fotomodificación (**Mallakin et al, 1999**). No parece probable, sin embargo, que se produzcan efectos adversos en el medio teniendo en cuenta los últimos criterios de valoración ecotoxicológica (EACs) definidos por OSPAR (290 µg/kg p.s. de Antraceno), que actualmente son las únicas herramientas disponibles para poder comparar niveles en mejillón silvestre con efectos negativos en el ecosistema marino.

En cuanto a la toxicidad para el hombre, según la clasificación de carcinogenicidad de la IARC, el Antraceno está clasificado como grupo 3, sustancia química no clasificable y según la clasificación de carcinogenicidad de la EPA está clasificada como grupo D, no clasificable como cancerígeno para el hombre. No obstante si que está incluido el Antraceno dentro de la lista de contaminantes prioritarios de esta organización.

4.1.2.2. Costa de Galicia

En la costa de Galicia, la suma de las concentraciones de 13 PAHs analizados, que se muestran en la Figura 4.16, se encuentran en la mayoría de los casos por debajo de 500µg/kg p.s. Únicamente cuatro estaciones, Coruña-Torre, Coruña-Mera, Vigo-La Guía y Pontevedra-Raxó (algo más del 15%) presentan concentraciones superiores, por lo que puede considerarse que los niveles son comparables a los observados en la costa Cantábrica.

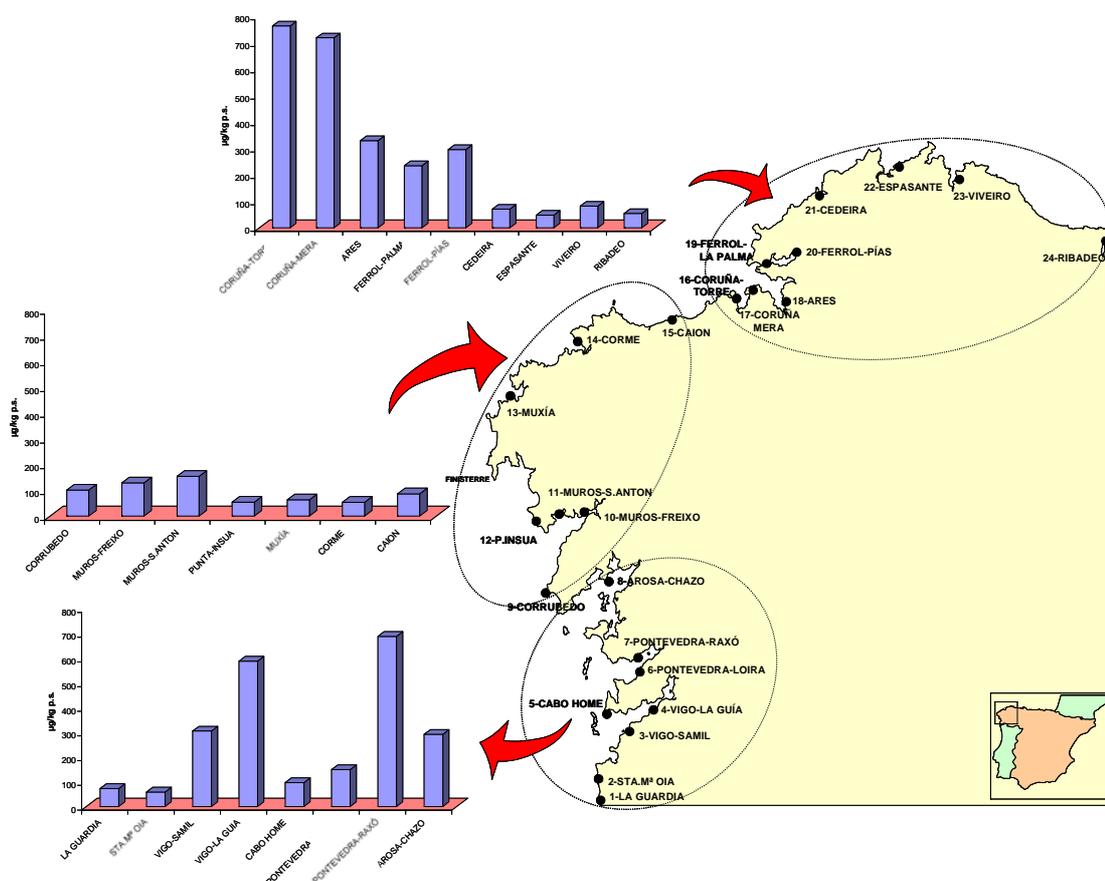


Figura 4.16- Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre 2000

Se observa, que los niveles más bajos de PAHs se encuentran en la zona comprendida entre Corrubedo y Caión. En esta zona la mayoría de las estaciones son exteriores (salvo las estaciones en el interior de la ría de Muros con niveles algo mayores) y alejadas de focos importantes de contaminación.

En el norte de Galicia se observan los niveles más altos en las estaciones de la ría de A Coruña y algo menores en los de las rías de Ares y Ferrol. Todas son estaciones próximas a

importantes núcleos urbanos e industriales. Lo mismo ocurre en el sur de Galicia, donde los valores más altos también se observan Pontevedra-Raxó y en Vigo- La Guía.

Antes del vertido del Prestige (Octubre de 2000) y dos años después del mismo (Noviembre de 2004) los niveles más altos se encuentran en la estación de Coruña-Torre. Un extenso estudio de contaminantes orgánicos en mejillón silvestre, incluyendo los hidrocarburos aromáticos, llevado a cabo antes del vertido del Mar Egeo, ya reveló el área de A Coruña como la más afectada por contaminación por hidrocarburos (Soler et al., 1989).

4.1.2.2.1 Distribución de los PAHs

En la Figura 4.17, se muestra la distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia y a diferencia de la costa cantábrica, el perfil está dominado por el Pireno y a continuación por el Criseno y el Fluoranteno, que presentan porcentajes similares. Estos tres hidrocarburos representan en este caso más del 50% del total. Al igual que en el Cantábrico, Fen y BeP presentan porcentajes alrededor del 10% aunque el BbF presenta porcentajes inferiores (8%). El resto de hidrocarburos presenta una contribución relativa inferior al 5%.

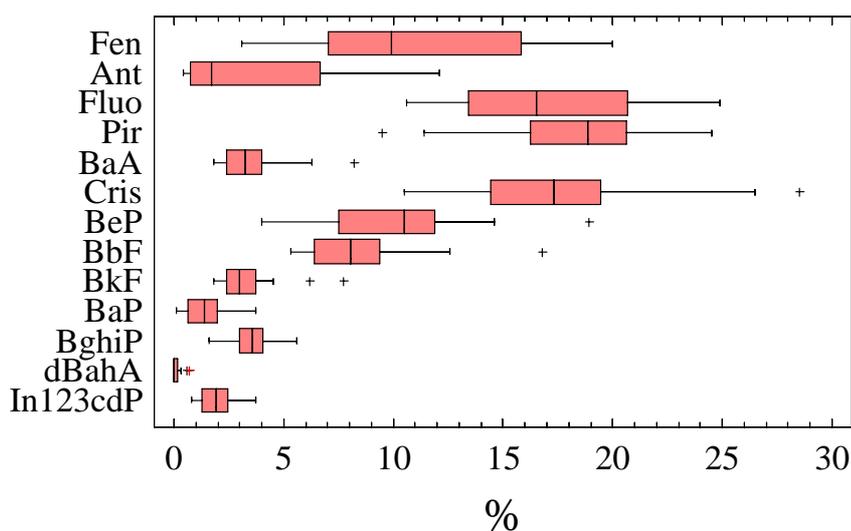


Figura 4.17. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre de 2000.

También se observa en la Figura 4.17, porcentajes especialmente elevados de Criseno y BeP en Corrubedo y Vigo-Samil que pueden ser indicativos de una contaminación petrogénica puntual, y porcentajes elevados de BaA, BkF y BbF en Coruña-Torre y de BkF en Pontevedra-Raxó, indicativo de contaminación pirolítica. Muestras de particulado atmosférico de diferentes tamaños de A Coruña también mostraban concentraciones elevadas de BbF (Piñeiro-Iglesias, 2002).

Utilizando las representaciones tipo radial (Figuras 4.18-4.22) y exceptuando Corme y Punta Insua con bajos niveles de contaminación y donde predomina el Fenantreno, se pueden considerar tres tipos fundamentales, aunque con una mayor variabilidad que en el Cantábrico.

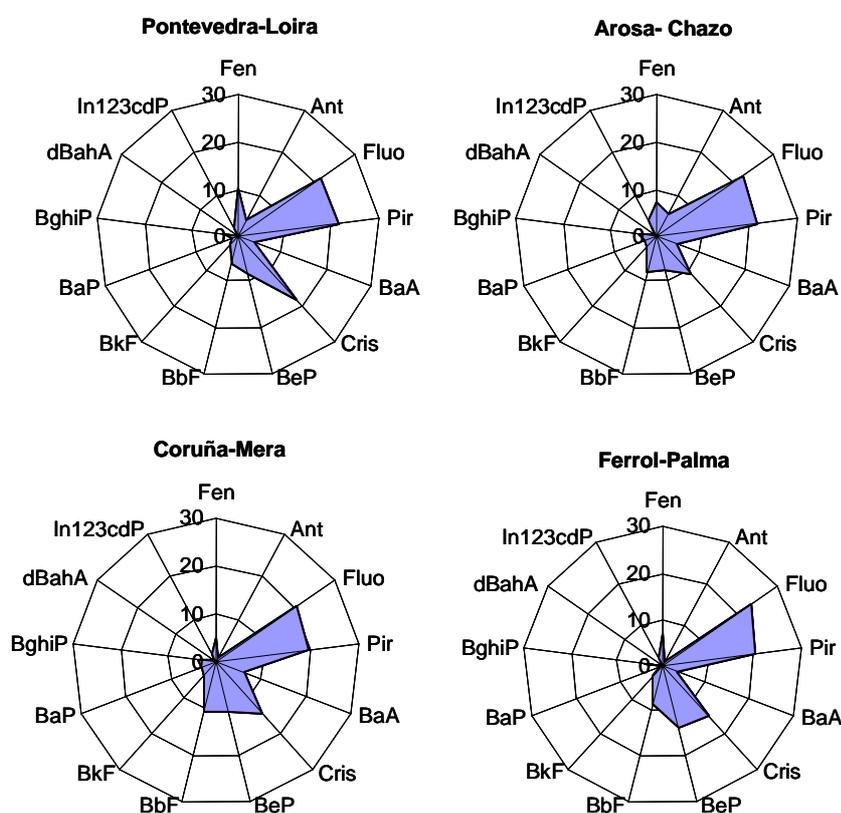


Figura 4.18. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

El *primer tipo* corresponde con estaciones donde predomina el Fluoranteno, indicativo de una fuente principalmente pirolítica. Los perfiles representados en la Figura 4.18, son similares a los de la mayoría de las estaciones del Cantábrico y corresponde a las estaciones

de Cabo Home, Pontevedra-Loira, Arosa-Chazo, Muros-S.Antón, Coruña-Mera, Ares y Ferrol-Palma.

En un *segundo tipo* donde predomina el Criseno, indicativo de una fuente principal petrogénica, están las estaciones de Vigo-La Guía y Coruña-Torre. Estas estaciones están próximas a puertos, con un importante tráfico marítimo. Frecuentemente, la presencia de petróleo en la superficie del agua puede apreciarse visualmente mediante irisaciones y el mejillón silvestre estaría expuesto principalmente a hidrocarburos del petróleo. En este caso, los moluscos acumulan preferentemente Fenantreno (el más soluble de los PAHs estudiados pero también de los más biodegradables, lo que podría justificar su baja presencia en estas muestras si se trata de un vertido puntual) pero también hidrocarburos tetraaromáticos, que están presentes de forma abundante en el petróleo como el Criseno.

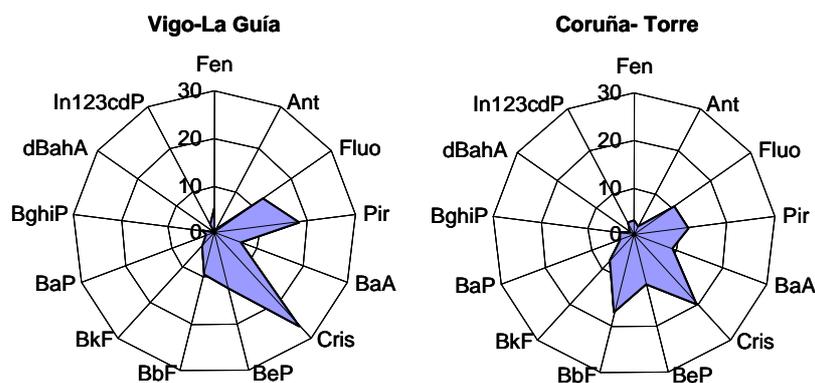


Figura 4.19. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

También estaciones alejadas de focos importantes de contaminación como Caion y especialmente Corrubedo (Figura 4.20), presentan un porcentaje muy elevado de Criseno, que en este caso puede ser consecuencia de un vertido puntual más reciente, por la mayor contribución del Fenantreno y con aporte pirolítico (Fluo>Pir).

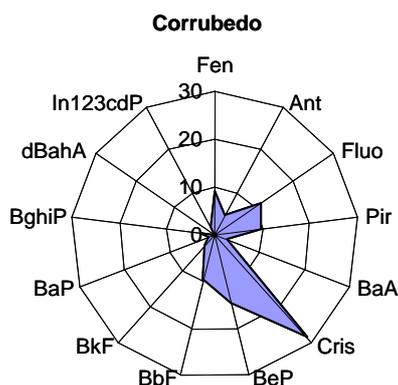


Figura 4.20. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Por último, un *tercer tipo* que se corresponde con estaciones con predominio de Pireno, (también indicativo de aporte petrogénico) y con una contribución importante de Criseno y de Fluoranteno (indicativo de aporte pirolítico). Se encontrarían estaciones como Vigo-Samil y Pontevedra-Raxó (Figura 4.21) y las estaciones de Muros Freixo y Ferrol Pías con una contribución de Fluoranteno más importante (Figura 4.22).

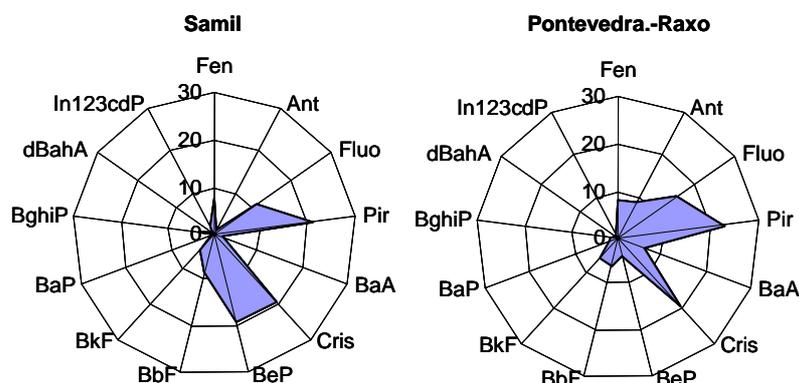


Figura 4.21. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En el caso de Pontevedra-Raxó (Figura 4.21) se observa en el perfil, un elevado porcentaje de Antraceno que también se ha descrito en sedimentos de la ría de Pontevedra (**Franco-Hernández, et al. 2001**) lo que al igual que en el caso de Navia, puede estar relacionado con la planta de producción de celulosa de Pontevedra.

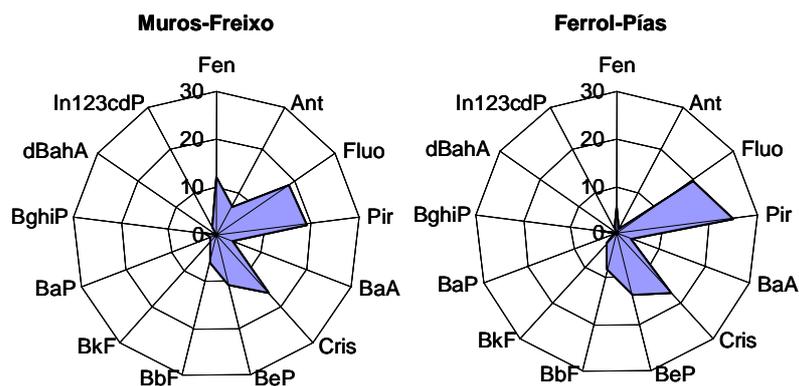


Figura 4.22. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Finalmente con Punta Insua y Corme, estaríamos en un caso similar al de Igueldo y Luarca en el Cantábrico, (pág. 131) estaciones con bajas concentraciones, donde el Fenantreno es predominante.

En la Figura 4.23, se muestra gráficamente la información contenida en la Tabla 4.5. Si se compara con la figura correspondiente al mejillón del Cantábrico, en Galicia e observa una mayor variabilidad, sin ningún PAH claramente predominante.

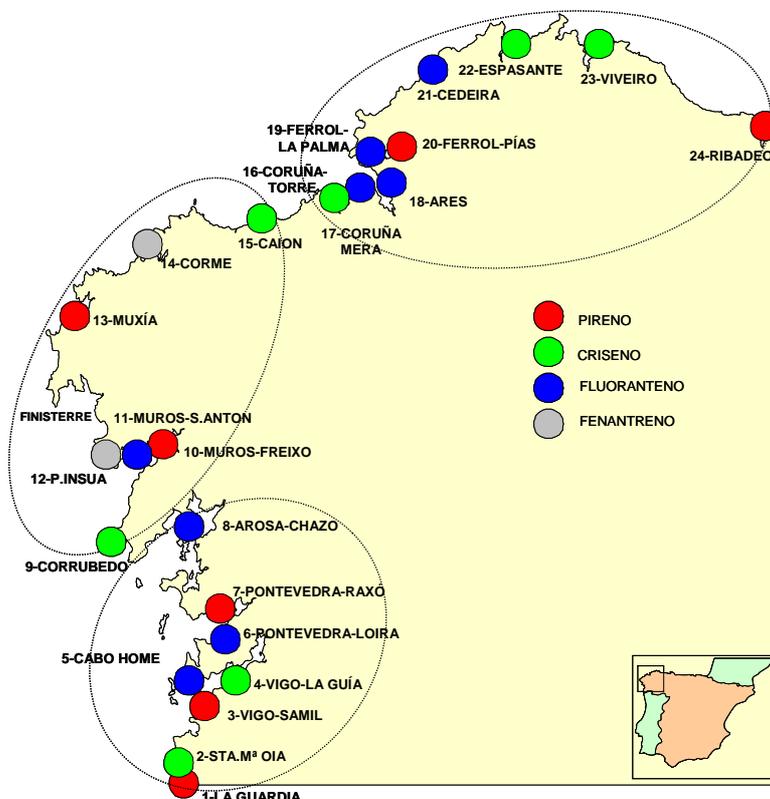


Figura 4.23. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre de 2000

4.1.2.2.2 Relaciones Isoméricas

Así como el mejillón silvestre de la costa cantábrica mostraba, en la gran mayoría de las estaciones, una pronunciada huella pirolítica, en la costa de Galicia, hay gran número de estaciones con una aparente contribución mixta de hidrocarburos de origen pirolítico y petrogénico, como se observa en la Figura 4.24.

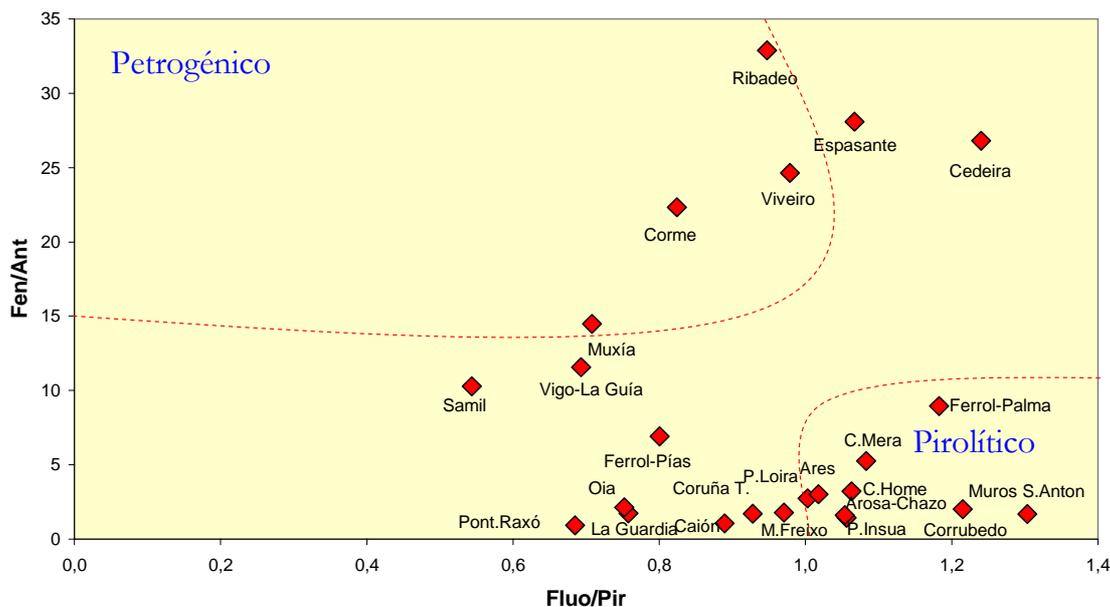


Figura 4.24. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre 2000

En general, aunque predominan los aportes de hidrocarburos originados por combustión incompleta de materia orgánica (origen pirolítico), hay un número considerable de estaciones cuya contribución principal es petrogénica y muchas otras con contribución mixta (petrogénica y pirolítica).

Por último, en la Figura 4.25, se puede observar la distribución de BaP y la relación BaA/Cris (indicativa de contaminación reciente) en la costa gallega. En general, los porcentajes de BaP son algo más bajos que los observados en la costa cantábrica. En Galicia, sólo las estaciones de Oia, Arosa, Coruña (Torre y Mera) y Ares superan el 2% (en la Cantábrica sólo 2 estaciones estaban por debajo).

En cuanto a la relación BaA/Cris, los valores más altos se observan en estaciones próximas a núcleos urbanos como A Coruña, Ares y Arosa, coincidiendo también con valores altos de la relación BaA/Cris. Estos valores pueden indicar un aporte continuo de hidrocarburos aromáticos.

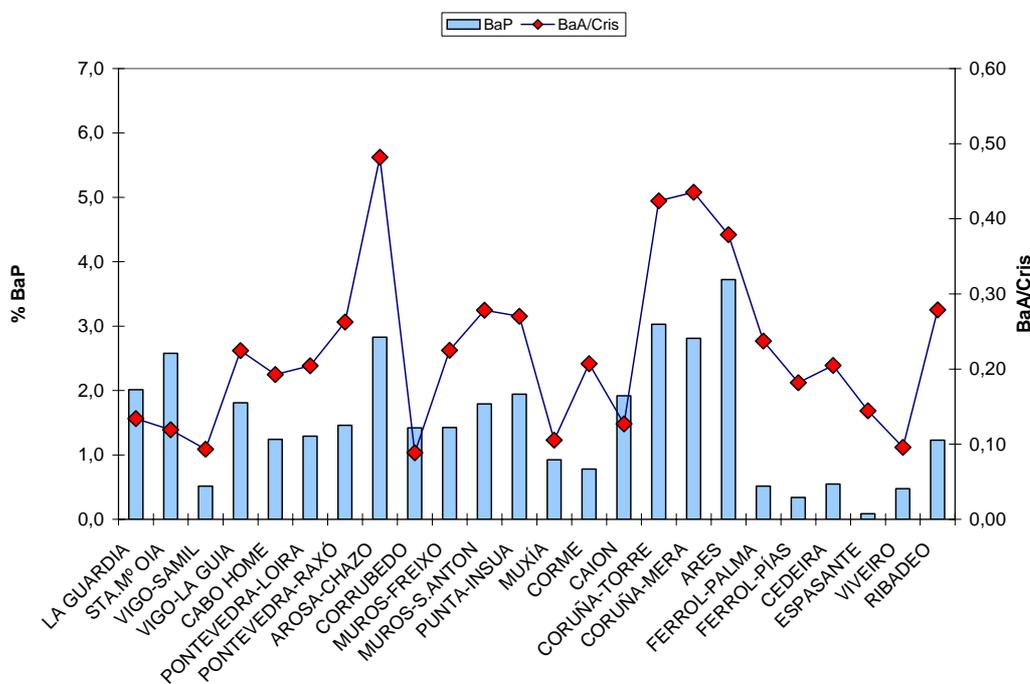


Figura 4.25. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa gallega en Octubre de 2000

Las características y distintas particularidades de las estaciones estudiadas en Octubre de 2000 en la costa de Galicia, se resumen en la Tabla 4.5., haciendo referencia al probable tipo de aporte principal (petrogénico, pirolítico o mixto) en cada una de las estaciones estudiadas.

Tabla 4.5. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Octubre de 2000 en la costa de Galicia

PAH predominante	Estaciones	Particularidad	APORTE PRINCIPAL
CRISENO	Vigo-La Guía, Caion Coruña-Torre Viveiro	Pir > Fluo	PETROGÉNICO
	Sta.Mª Oia		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
	Corrubedo	Fluo > Pir	MIXTO: PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO
	Espasante		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
PIRENO	Vigo-Samil, Pontevedra-Raxó Muros-Freixo y Ferrol-Pías		MIXTO: PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO
	La Guardia, Muxía y Ribadeo		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
FLUORANTENO	Cabo Home, Pontevedra-Loira Arosa-Chazo, Muros S.Antón Coruña-Mera, Ares, y Ferrol-Palma		PIROLÍTICO
	Cedeira		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
FENANTRENO	Punta Insua Corme		NO REPRESENTATIVOS Suma < 50-75µg/kg p.s.

Finalmente en la Tabla 4.6 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre de 2000.

Tabla 4.6. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre de 2000

PAH	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	14.5	52.5	Pont.-Raxó	7.22	Caion	10.5	20.0	Ribadeo	3.0	Coruña-T.
Ant	4.24	62.1	Pont.-Raxó	0.28	Espasante	1.65	12.1	P.Insua	0.44	Vigo-Guía
Fluo	22.0	148	Coruña-Mera	7.48	Oia	16.5	24.9	Cedeira	10.4	Coruña-T.
Pir	21.7	167	Pont.-Raxó	7.34	Espasante	18.8	24.5	Ferrol Pias	9.6	Corrubedo
BaA	4.11	64.6	Coruña-Torre	1.21	Espasante	3.25	8.45	Coruña T	1.69	Vigo-Samil
Cris	19.9	152	Coruña-Torre	5.71	P. Insua	17.3	28.5	Corrubedo	10.3	Arosa Chazo
BeP	12.4	84.0	Coruña-Torre	3.41	Muxía	10.5	14.6	Corrubedo	3.7	Pont.Raxó
BbF	9.11	129	Coruña-Torre	3.13	P.Insua	8.08	16.9	Coruña T.	5.1	Pont.Raxó
BkF	3.30	59.1	Coruña-Torre	0.96	P.Insua	3.00	7.74	Coruña T.	1.76	P. Insua
BaP	1.45	23.2	Coruña-Torre	<LD	Espasante	1.42	3.72	Ares	0.34	Ferrol Pias
BghiP	3.99	25.8	Coruña-Mera	1.92	P.Insua	3.49	5.58	Oia	1.31	Pont.Raxó
dBahA	<LD	6.67	Coruña-Torre	<LD	18 Estaciones	0.00	0.87	Coruña T.	0	18 Estaciones
In123cdP	2.23	21.0	Coruña-Torre	0.52	Ribadeo	1.90	3.73	Ares	0.75	Cedeira
Σ13PAHs	115	764	Coruña-Torre	48.0	Espasante	-	-	-	-	-

4.1.2.3. Comparación de niveles de PAHs con otros estudios

Como consecuencia de la amplia distribución de los hidrocarburos aromáticos en el medio ambiente, sus numerosas fuentes y las distintas técnicas empleadas en su determinación, es habitual en los estudios de estos contaminantes en el medio marino una gran variabilidad en el número de PAHs analizados. Aunque se ha alcanzado cierta estandarización en determinados análisis para grupos de PAHs como por ejemplo, los 6 PAH de Borneff (Borneff & Kunte, 1979) o los 16 PAH de la EPA (Collins et al., 1998) no ha sido así en el caso de seguimiento de vertidos accidentales, donde los datos de los PAHs en la literatura, se presentan como una extensa combinación de PAHs alquilados y no alquilados dando como resultado listas de hasta 35-45 compuestos (Law et al., 2002; Webster et al., 1997). Para facilitar la comparación se ha llegado a sugerir una lista básica de PAHs a determinar (Law & Klungsoyr al., 2000) pero su adopción se ha visto limitada por la disponibilidad de materiales puros y el número limitado de materiales de referencia para algunos de estos compuestos. Esta gran variabilidad implica que el término “ Σ PAHs” resulte inespecífico ya que además, en muchas ocasiones no se detallan los hidrocarburos individuales analizados.

A continuación en las Tablas 4.7 y 4.8, se muestran niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en mejillón silvestre de diferentes puntos de España y de distintas partes del mundo respectivamente. Siempre que ha sido posible, se ha comparado frente a los mismos 13 PAHs estudiados en este trabajo, sin embargo, en muchos de los casos, no hay datos sobre PAHs individuales y resulta complicado establecer comparaciones inequívocas. Además, todos los datos, deberían haberse obtenido utilizando una metodología analítica sujeta a un apropiado control de calidad.

Tabla 4.7. Comparación de niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en mejillón silvestre de la costa española

Localidad/Region	Fluo	Pir	Cris	B(a)P	Σ 13 PAHs	Referencia
Galicia	-	-	-	-	25-448^a	Pastor, 1995
Mediterráneo (Agosto-1996)	6.55-41.0	1.75-64.2	3.74-73.0	0.40-1.31	23.1-313^a	Baumard et al., 1999a
Callela	9.00	10.2	8.88	1.72	81.3	
Barcelona (exterior puerto)	6.55	8.21	10.3	1.24	57.0	
Barcelona (interior Puerto)	41.0	64.2	73.0	5.31	313	
Salou (urbanizado-zona ocio)	4.91	4.69	6.65	1.31	46.5	
Cabo Roig-Delta del Ebro	3.65	1.75	3.74	0.40	23.1	
Galicia (Octubre-95)	21.5-234	15.0-160	20.0-262	4.0-24.5	104-1014	Porte et al., 2001
Meirás (punto de referencia)	21.5	15.0	20.0	4.0	104 ^a	
Mera (Próximo a La Coruña)	234	160	262	24.5	1014 ^a	
Cariño (Ría Ferrol-industrial)	162	34.0	73.0	15.5	942 ^a	
Ría de Vigo (Galicia) 1998-2000	7.54-80.3	3.12-207	2.82-199	<0.29-4.10	27.8-1006	Viñas-Diéguez, 2002
Vigo-La Guía (Octubre-98)	80.3	207	199	4.10	1006	
Vigo-Samil (Octubre-98)	20.9	29.5	26.2	0.80	138	
Cabo Home (Octubre 98)	17.7	10.9	7.97	0.27	58.5	
Cantábrico (Octubre, 2000)	3.40-414	2.91-268	3.12-176	0.27-85.4	20.0-1805	Este estudio
Santander-Pantalán (interior Puerto)	414	109	156	44.1	1805	
Orio (desembocadura)	26.4	68.2	181	4.86	495	
Luarca (alejado de fuentes importantes.)	3.40	2.91	3.12	0.41	20.0	
Galicia (Octubre, 2000)	7.50-148	7.10-158	5.71-156	<0.09-23.1	48.0-762	Este estudio
Vigo-La Guía	72.4	105	156	10.6	589	
Sta. M ^a Oia	7.50	9.90	10.9	1.52	58.8	
Ferrol-Pías	58.1	72.6	49.6	1.01	296	
Mediterráneo (Mayo-Junio, 2000)	2.87-104	5.44-86.6	1.57-56.9	0.86-38.8	21.7-555	No publicados
Islas Medas	4.64	6.99	2.22	1.19	33.2	
Cartagena	104	86.6	54.2	38.8	555	
Barcelona	30.6	34.0	25.9	3.63	169	
Mediterráneo (Mayo-Junio, 2001)	2.16-60.5	2.74-54.1	0.48-49.2	0.45-11.0	16.1-323	No publicados
Islas Medas	4.99	7.10	2.67	1.01	34.3	
Cartagena	2.41	4.55	7.70	1.65	56.1	
Barcelona	29.9	24.5	16.8	2.70	132	

La conversión a peso seco, se realiza cuando es necesario asumiendo una relación 5:1 (agua: tejido) (Meador et al., 1995). ^asin BeP

Tabla 4.8. Niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) en mejillón silvestre en el mundo

Localidad/Region	Fluoranteno	Pireno	Criseno	B(a)Pireno	Σ PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Referencia
Puerto Halifax (Canada)	129-350				Σ 31PAH: 200-2650	Hellou et al., 2000
Irlanda	10.9-28.3	5.5-26.6	5.7-18.3	4.3-10.5	-	Guinan et al.,2001
Francia					^e Σ 13PAH: 75-200 ^e	RNO, 2002
Arcachon (Francia)	22.9-457	30.1-337	24.4-193	13.8-166	^b Σ 14 PAH : 259-2339	Baumard et al., 1999a
Isla «Oiseau » Altamente urbanizada—zona de ocio	457	337	193	166	^b Σ 14 PAH: 2042	
Puerto de Arcachon	49.1	57.9	50.6	24.0	^b Σ 14 PAH:459	
Bahía Arcachon-Mejillón transplantado	7.6-236	4.1-508	4.8-551	0.4-64.8	^d Σ 16PAH: 37-1923	Devier, 2003
Bahía de Arcachon					Σ 11PAH: 238-428 Máximo: 2108	OSPAR, 2000
Mar Baltico	9.91-72.5	5.41-59.1	11.7-56.3	2.36-8.24	^b Σ 14 PAH: 86.8-354	Baumard et al., 1999b
Puerto industrializado	72.5	59.1	56.3	6.74	^b Σ 14 PAH :355	
“offshore coast”	16.6	5.41	28.9	2.79	^b Σ 14 PAH: 117	
Báltico (Islancia, Noruega y Suecia)					Σ 32 PAH :40-11670	Skarphédinsdottir et al., 2007
Islancia-Pequeño puerto pesquero					Σ 32 PAH :10830	
Suecia- Punto remoto					Σ 32 PAH :100	
Mar Báltico	4.35-31.1	1.35-15	8.6-17.6	1.4-11.9	^a Σ 12PAH: 43.2-148	Potrykus et al., 2003
Mar Báltico- Costa danesa	<10-250	<5-180	4-110	<0.5-15	Σ 14 PAH: 50-555	Granby & Spliid, 1995
Mediterráneo	1.62-44.5	1.25-134	3.30-56.6	0.22-7.62	^b Σ 14PAH: 25.6-390	Baumard et al., 1999a
Isla Sanghinaires (area prístina)	1.98	1.62	3.30	1.10	^b Σ 14 PAH: 25.5	
Puerto Ajaccio	18.5	52.7	47.3	1.78	^b Σ 14 PAH: 207	
Puerto Torres (terminal refinería de Petróleo)	20.0	47.9	142	7.30	^b Σ 14 PAH:386	
Mediterráneo (Francia, Italia)	1.2-20.0	1.6-134	3.3-56.6		^a Σ 13PAH: 25.4-388	Baumard et al, 1998b
Saronikos Gulf (Grecia)	36-465	<4.5-61	17-31	<4.5-31	^f Σ 12 PAH: 115-1126	Valavanidis et al, 2008
Mar Negro	30-1500	12-410	18-400	<LD-120	Σ 10PAH: 94-3600	Shchekaturina et al.,1995
Costa de Benin (Golfo de Guinea)	10.0	4.6	10.3	1.4	^f Σ 12PAH: 102	Soclo et al., 2008

^asin BkF; ^b Σ 13 PAHs + BjF; ^cantes del vertido del Erika; ^d Σ 16PAH-EPA + BjF; ^eLos 13 de este estudio pero (Fl por BeP); ^f(sin BeP)

Además de la inespecificidad en ocasiones del término ΣPAHs, hay que tener en cuenta los múltiples factores que pueden afectar al contenido de hidrocarburos en los tejidos, como tasas de filtración, variaciones estacionales, reproducción o contenido lípidico por lo que la comparación de niveles entre distintas zonas siempre debe realizarse con precaución. Teniendo en cuenta esto, los niveles de Galicia y Cantábrico observados en este trabajo pueden considerarse similares a otros citados en otros estudios anteriores, sin embargo, los niveles encontrados en el Mediterráneo son bastante más bajos que los observados en la costa Atlántico-Cantábrica. Una posible explicación podría ser la ausencia de mareas que hace que el mejillón esté siempre sumergido y por tanto no expuesto a la microcapa superficial, que como se ha comentado anteriormente muestra un algo grado de enriquecimiento en PAHs, especialmente en áreas costeras urbanizadas e industrializadas. Si comparamos con estudios realizados en otros países del Océano Atlántico, Mar Báltico, Mediterráneo y otros es difícil extraer conclusiones aunque si parece que en la costa española, incluso en estaciones como Santander-Pantalán próxima a una zona portuaria, no se alcanzan los máximos que se observan en determinadas zonas del Mar Báltico o del Mar Negro.

4.1.2.4. Comparación de niveles de PAHs con criterios de evaluación establecidos por OSPAR

Los resultados obtenidos también se comparan con las herramientas definidas actualmente por OSPAR para la evaluación de los contaminantes en biota marina.

OSPAR, desarrolló y adaptó unas concentraciones “Background” de referencia (BCRs) (concentraciones típicas de zonas prístinas seleccionadas del área OSPAR) y unos criterios de valoración ecotoxicológica, Ecotoxicologic Assessment Criteria, (EACs) (**OSPAR, 1997**). Los EACs se establecieron usando todos los datos ecotoxicológicos disponibles que cumplieran unas condiciones de calidad predeterminadas y fueron definidos como los niveles de concentración de una sustancia por debajo del cual, el riesgo potencial de efectos adversos sobre el ecosistema marino es mínimo. Estos valores facilitan la identificación de áreas de preocupación preferente a las que se les debe prestar especial atención. Sin embargo, posteriormente OSPAR decidió prescindir de ellos ya que claramente necesitaban ser revisados y mejorados para tener en cuenta nuevos datos sobre toxicidad marina.

OSPAR-SIME 2008, propuso nuevos EACs (Tabla 4.9) calculados en base a toxicidad directa y teniendo en cuenta la fototoxicidad de determinados compuestos como,

Antraceno, Fluoranteno y Pireno. Sin embargo, salvo para Fenantreno, Pireno y B(a) Pireno estos EACs continúan siendo provisionales.

Por otro lado, los BCRs fueron reemplazados por los valores BCs (“Background concentrations” que son herramientas de evaluación destinadas a representar las concentraciones de ciertas sustancias peligrosas que serían de esperar, de no haber un desarrollo industrial. Representan las concentraciones de estas sustancias en lugares remotos o en condiciones prístinas. Para sustancias naturales como es el caso de los PAHs, los BCs son las concentraciones típicas observadas en puntos no contaminados del área marítima OSPAR (Atlántico-Nordeste). En 2008, el Grupo de trabajo de Química Marina (MCWG) del ICES propuso “low concentrations” (LCs) para PAHs en mejillón y ostras. MCWG sugirió que las concentraciones naturales background deberían ser menores que los LCs propuestos. El MCWG usó los limitados datos disponibles de áreas identificadas como prístinas (datos en mejillón silvestre de España y Escocia y de mejillón y ostra en Francia) para estimar los LCs como el percentil 10th de los datos.

Para facilitar la evaluación de los datos recogidos bajo OSPAR-CEMP, también se desarrollaron los BACs “Background Assessment Concentrations”, los cuales están definidos, aunque de manera provisional, por OSPAR (Tabla 4.9). Los BACs, son herramientas estadísticas definidas en relación con las concentraciones (BCs) las cuales sirven para comparar con las concentraciones observadas y decidir si se pueden considerar cercanas a los valores “Background”. Así se considera, si la media de las concentraciones observadas está estadísticamente por debajo de los BACs.

Tabla 4.9. Concentraciones LCs (“Low Concentrations”), BACs (“Background Assessment Criteria”) y EACs en mejillón silvestre

Compuesto	LC ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	BAC ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) (T_0)	EAC ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) (T_1)
Fen	4.0	12.6	1700
Ant		2.7	290
Fluo	5.5	11.2	110
Pir	4.0	10.1	100
BaA	1.0	3.6	80
Cris	4.0	21.8	
BeP	2.5		
BbjF	3.0		
BkF	1.0		260
BaP	0.5	2.1	600
BghiP	2.5	7.2	110
In123cdP	2	5.5	

Fuente: OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environmental of the North-East Atlantic. Meeting of the Working Group on Monitoring (MON). Copenhagen (ICES): 24-28 de Noviembre 2008.

En la última reunión del grupo de trabajo de Monitoring (MON) de OSPAR en Noviembre de 2008, se propuso, que una vez establecidos los criterios de evaluación, era necesario concretarlo de un modo visualmente comprensible. Para ello se ha desarrollado un “semáforo” tricolor basado en los criterios de evaluación previamente descritos en la Tabla 4.9, que se puede observar en la Figura 4.26.

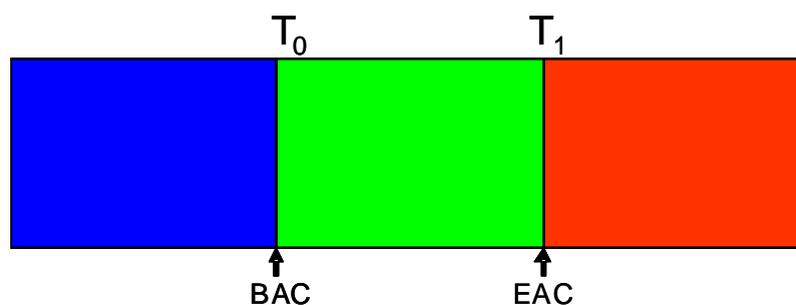


Figura 4.26. Puntos de transición propuestos para PAHs en biota

En la Tabla 4.10, se detallan los descriptores genéricos propuestos para este sistema tricolor.

Tabla 4.10. Descriptores genéricos propuestos para el sistema “semáforo”, rojo, verde y azul.

Color Semáforo	Significado del color	Posibles tipos de gestión
Rojo	<p>Estado Inaceptable</p> <p>Concentraciones de contaminantes por encima de los niveles definidos para proteger el Medio Ambiente y sus recursos</p> <p>Potenciales efectos negativos para el medio o la salud humana</p>	<p>Establecimiento de medidas para establecer la causa</p> <p>“Monitoring” para determinar el estado y la tendencia</p>
Verde	<p>Estado Aceptable</p> <p>Concentraciones de contaminantes por debajo de los niveles definidos para proteger el Medio Ambiente y sus recursos.</p> <p>No hay riesgo significativo de efectos negativos para el medio o la salud humana</p>	<p>Generalmente no serían necesarias medidas para mejorar el estado, pero si para establecer si hay una tendencia a deteriorarse el estado inicial.</p> <p>“Monitoring” adecuado para asegurar que no hay empeoramiento</p>
Azul	<p>Estado aceptable</p> <p>Las concentraciones están próximas al “background” o zero</p> <p>El objetivo último de la Estrategia OSPAR para sustancias peligrosas se ha alcanzado</p>	<p>No se requieren medidas</p> <p>“Monitoring” apropiado para asegurar que no hay empeoramiento</p>

A continuación, en la Tablas 4.11 y 4.12, se comparan los resultados de PAHs individuales en este trabajo con los BACs y EACs, en la costa Cantábrica y en la costa de Galicia respectivamente.

En la costa Cantábrica, únicamente Luarca e Igueldo no tienen ningún hidrocarburo que supere el BAC, mientras que hay 8 estaciones en las que todos los hidrocarburos superan este límite. Además se supera el EAC establecido para Fluoranteno en cuatro estaciones (Avilés, Gijón, S.Pantalán y Bilbao-Azcorri), tres veces para el Pireno (Avilés, Gijón y

S.Pantalán) y dos veces para el BaA (Avilés y Gijón) por lo que hay riesgo potencial de efectos negativos para el medio ambiente.

Tabla 4.11. Comparación de los datos obtenidos en la costa cantábrica con los BACs y EACs

Estación	Nº	Fen	Ant	Fluo	Pir	BaA	Cris	BaP	BghiP	In123cdP
	HAP>BACs▶ HAP>EACs▶									
Navia	2	▶	▶	●	●	●	●	●	●	●
Luarca	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pravia	9	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Avilés	9/3	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Gijón	9/3	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Ribadesella	9	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
S.V.Barquera	9	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Suances	8	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	●
S.Pantalán	9/2	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
S.Pedreña	9	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Laredo	5	▶	●	▶	▶	▶	●	▶	●	●
Castro-Urdiales	5	▶	●	▶	▶	▶	●	▶	●	●
Bilbao-Azcorri	9/1	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Mundaka	4	●	●	▶	▶	▶	●	▶	●	●
Orio	7	▶	●	▶	▶	▶	▶	▶	●	▶
Igueldo	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Fuenterrabía	4	▶	●	▶	▶	●	▶	●	●	●

● PAH < BAC

En la costa de Galicia (Tabla 4.12) también hay únicamente dos estaciones (Corme y Espasante) donde ningún hidrocarburo supera el BAC, aunque también es menor el número de estaciones (4) en la que todos los hidrocarburos superan este límite.

Únicamente, Pireno en Vigo-La Guía y Fluoranteno y Pireno en Coruña-Mera superan el EAC.

Tabla 4.12. Comparación de los datos obtenidos en la costa de Galicia con los BACs y EACs

Estación	Nº	Fen	Ant	Fluo	Pir	BaA	Cris	BaP	BghiP	In123cdP
	PAH>BACs ► PAH>EACs ►									
La Guardia	2	●	►	●	►	●	●	●	●	●
Sta. Mª Oia	1	●	►	●	●	●	●	●	●	●
Vigo-Samil	7	►	●	►	►	►	►	●	►	►
Vigo-La Guía	8/1	►	●	►	►	►	►	►	►	►
Cabo Home	3	●	►	►	►	●	●	●	●	●
Pont.Loira	6	►	►	►	►	►	►	●	●	●
Pont.Raxó	8	►	►	►	►	►	►	►	►	●
Arosa-Chazo	9	►	►	►	►	►	►	►	►	►
Corrubedo	3	●	►	►	●	●	►	●	●	●
Muros-Freixo	5	►	►	►	►	►	●	●	●	●
Muros-S.Antón	6	►	►	►	►	►	●	►	●	●
Punta Insua	1	●	►	●	●	●	●	●	●	●
Muxía	1	●	●	●	►	●	●	●	●	●
Corme	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Caion	2	●	►	●	►	●	●	●	●	●
Coruña-Torre	9	►	►	►	►	►	►	►	►	►
Coruña-Mera	9/2	►	►	►	►	►	►	►	►	►
Ares	9	►	►	►	►	►	►	►	►	►
Ferrol- Palma	6	►	●	►	►	►	►	●	►	●
Ferrol-Pías	6	►	●	►	►	►	►	●	►	●
Cedeira	3	►	●	►	►	●	●	●	●	●
Espasante	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Viveiro	2	●	●	►	►	●	●	●	●	●
Ribadeo	1	●	●	●	►	●	●	●	●	●

● PAH < BAC

Se puede concluir a partir de los datos obtenidos tanto en la costa de Galicia como en la costa Cantábrica, que la suma de las concentraciones de PAHs, tiene una relación directa con el grado de industrialización y urbanización de la zona.

Con el objetivo de establecer un estado inicial de referencia con los niveles observados en toda la costa Atlántico-Cantábrica puede considerarse como contaminación de fondo concentraciones por debajo de $50\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. ($\Sigma 13\text{PAHs}$). Niveles por encima de los $200\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. indicarían la proximidad de fuentes urbanas e industriales y estaciones por encima de los $500\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. pueden designarse como puntos calientes (“hot spots”) (Soriano et al, 2006).

En la costa cantábrica, (Figura 4.27) además de determinados niveles elevados fácilmente reconocibles como “hot spots” por su proximidad a puertos y áreas fuertemente industrializadas como Avilés, Gijón, Santander y Bilbao, las concentraciones encontradas se situaban mayoritariamente por debajo de los $200\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (8 de 17) siendo algo superiores a las observadas en la costa gallega.

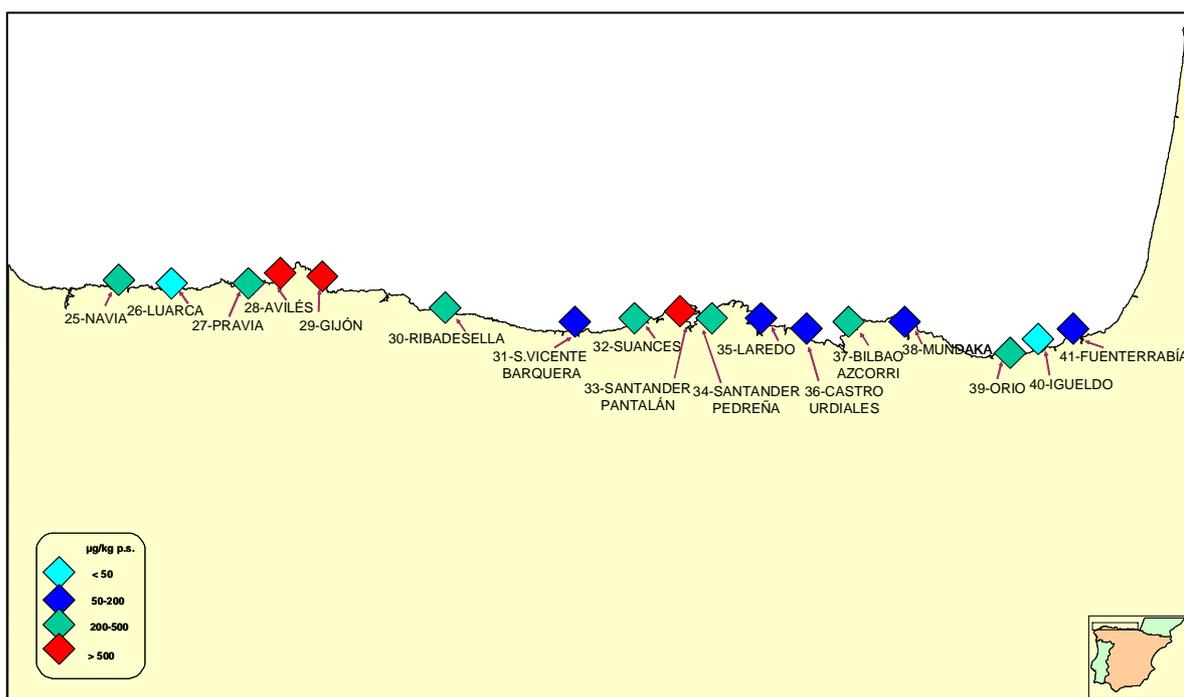


Figura 4.27. Distribución de estaciones en función de la suma de 13PAHs

En la costa de Galicia (Figura 4.28), el rango de concentraciones (suma de 13PAHs) en el mejillón silvestre dos años antes del vertido del Prestige variaron desde los $48\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en

Espasante hasta los 762 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en Coruña-Torre, pero la mayoría de las estaciones (15 de 24) mostraban valores por debajo de los 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Al igual que en el Cantábrico se identifican estaciones próximas a zonas urbanas e industriales como Vigo, Pontevedra y A Coruña con niveles por encima de los 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.

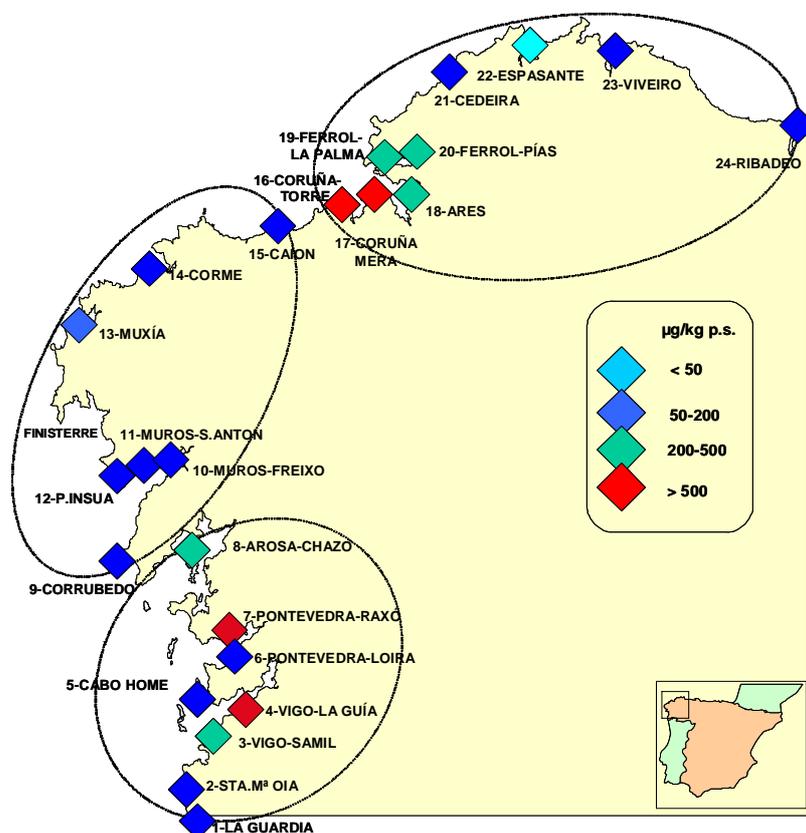


Figura 4.28. Distribución de estaciones en función de la suma de 13PAHs

En definitiva, salvo casos puntuales, los niveles de contaminación en costa gallega y Cantábrica no son elevados, sin embargo, en muchos casos los niveles de hidrocarburos aromáticos individuales superan los “BAC” establecidos por OSPAR, por lo que no pueden considerarse próximos a los valores “background” indicando una cierta contaminación de fondo. Además en algún caso, para determinados hidrocarburos se superan los EACs indicando un riesgo potencial de efectos adversos sobre el medio marino.

4.1.3 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (FEBRERO-ABRIL 2003)

El 13 de Noviembre de 2002, el petrolero Prestige, cargado con unas 77.000 toneladas de fuel, comenzó a verter a unas 30 millas de la costa gallega y seis días después se hundió con unas 60.000 toneladas de combustible en sus tanques, originando la catástrofe ecológica más importante de la costa española. El fin de semana del 16 y 17 de Noviembre, antes de que el barco se hundiese, la costa de la muerte sufrió la primera oleada de fuel, procedente del reguero que fue soltando el buque en su trayectoria y que afectó aproximadamente a unos 200 km de costa entre Fisterra y A Coruña. Estimaciones posteriores cifran en 20000, las toneladas de fuel derramadas por el Prestige antes de partirse en dos a 130 millas de la costa, a la altura de las Islas Cíes (**Albaigés et al., 2006**). El fuel derramado durante el hundimiento fue afectando a diferentes puntos de la costa gallega, incluido el Parque Nacional de las Islas Atlánticas y la acción combinada del viento con la corriente cálida hacia el polo (corriente de navidad) provocó, que la marea negra también se extendiera a Asturias, (donde el 25 de Noviembre los marineros detectaron nasas manchadas de fuel) Cantabria, País Vasco y el sur de Francia en los primeros días de Diciembre.

La deposición de fuel en la costa Atlántico-Cantábrica se caracterizó por una dispersión de manchas, más o menos compactas que fueron alcanzando la costa en distintas oleadas.

Sin lugar a dudas, la costa de Galicia fue la más afectada por el vertido, y concretamente el área comprendida entre Corrubedo y Malpica. En las rías bajas, el impacto fue mucho menor, debido, además del efecto pantalla de las islas Atlánticas, a los fenómenos característicos en la hidrografía invernal de la zona, como la corriente de navidad y los frentes asociados al agua dulce de las descargas de agua continental (**Cabanas & Sánchez, 2003**).

En la costa cantábrica, el cambio de dirección del viento de SW a NE, provocó la llegada de fuel a las playas cubriendo una gran extensión, pero de forma menos intensa que en Galicia. En Cantabria y en el País Vasco la principal llegada de fuel se produjo en Febrero de 2003 (**González et al., 2006b**) continuando durante la primavera-verano. Durante el periodo estival, la costa lucense (muy poco impactada inicialmente) fue la más afectada de Galicia (La Voz, 02/09/03) y un total de 63 playas asturianas sufrieron la llegada de fuel, cifra que doblaba a la de Galicia (El País, 18/08/2003). En líneas generales, sin embargo, el fuel se depositó más intensamente al este del cabo de Peñas (**Acuña et al., 2008**).

A pesar de que los tanques del barco, sumergidos a una profundidad de 3600 metros todavía generaban pequeñas fugas de fuel, desde finales de Enero de 2004 no se registraron llegadas significativas de fuel a la deriva, a la costa gallega. No obstante, más de año y medio después del accidente todavía se generaban diariamente en Galicia una media de tres toneladas de residuos debido a removilizaciones. El cambio de perfil primaveral de diversos arenales exteriores de Carnota, Finisterre y Touriñán hicieron aflorar restos de fuel que permanecían enterrados (La Voz, 27/05/04).



Figura 4.29. Rocas impregnadas de fuel en Corrubedo (Marzo 2003). Fuente: J.A.Soriano

Inmediatamente después del accidente, el Instituto Español de Oceanografía (IEO) estableció un programa de vigilancia para evaluar la evolución espacial y temporal de los hidrocarburos aromáticos en el área afectada, incluyendo muestreo de agua (**González et al., 2006a**), sedimentos (**Franco et al., 2006**), y mejillón silvestre (**Soriano et al., 2006 y 2007**) y otros organismos comerciales (**Viñas et al., 2009a**). Estos estudios periódicos de concentraciones de PAHs en mejillón silvestre se llevó a cabo en las mismas estaciones habitualmente utilizadas en los programas de control de la contaminación marina del IEO, de modo que los valores obtenidos pudieran ser comparados con datos previos al vertido. Además de los muestreos previstos de otoño-principios de invierno de 2003 y 2004, también se recogieron muestras en Febrero-Marzo; Junio-Julio de 2003 y en Abril y Julio de 2004. Todas las muestras recogidas y analizadas en este trabajo se detallaron en las Tablas 4.1 y 4.2.

4.1.3.1 Costa Cantábrica

Entre Febrero y Abril de 2003, meses después del vertido, 6 de las 17 estaciones estudiadas (más del 35%) presentan una suma de concentraciones de los 13 PAHs analizados por encima de los 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Figura 4.30), mientras que antes de éste eran sólo 3, las que la superaban. Respecto a Octubre de 2000, se produjo un aumento en la mayoría de las estaciones (11 de 17; >64%) especialmente acusado en estaciones de Cantabria y País Vasco como Laredo, Castro-Urdiales e Igueldo.

Los niveles más altos aparecen en Avilés y Gijón, rondando los 2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. y en Santander-Pantalán y Bilbao-Azcorri con valores próximos a los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Aunque estas cuatro estaciones presentan una importante actividad urbana e industrial, en todas ellas, salvo en la estación de Santander, se produjo un importante aumento respecto a las concentraciones observadas antes del vertido.

Los valores más bajos se encuentran en la parte más occidental de Asturias (Luarca y Navia) con valores inferiores a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. aunque en el caso de Luarca la suma de 13PAHs se ha multiplicado por 3. En Navia, los niveles son menores que antes del vertido, pero éste es un caso particular ya que en Octubre de 2000 había una contaminación importante por Antraceno, muy inferior en este muestreo.

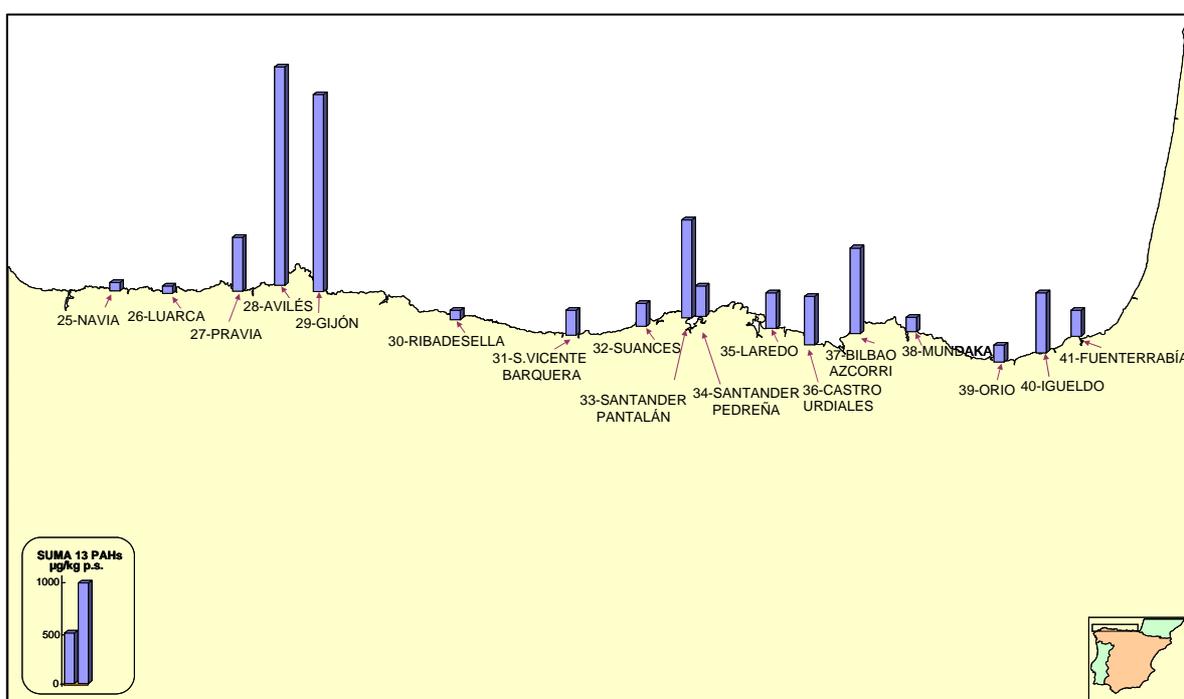


Figura 4.30- Suma de concentraciones de 13 PAHs en mejillón silvestre la costa Cantábrica en Febrero-Abril de 2003

4.1.3.1.1. Distribución de los PAHs

Los diagramas de cajas de la Figura 4.31, muestran un cambio del perfil característico después del vertido del Prestige, ahora dominado por el Criseno. También hay una contribución importante de Fluoranteno, aunque ahora no es predominante como antes del accidente. Pir, BeP y BbF presentan todos ellos porcentajes de participación mayores del 10% y por encima de la situación anterior al vertido.

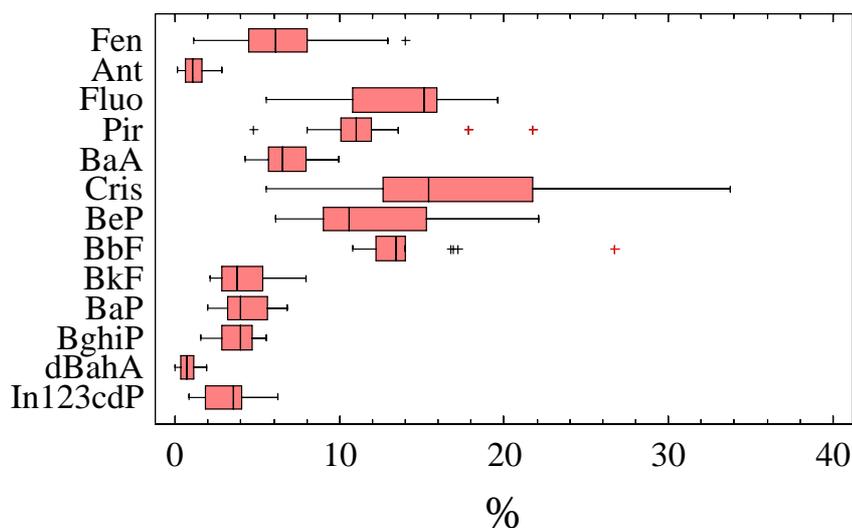


Figura 4.31. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril de 2003.

Como puntos aislados, con porcentajes 3 veces por encima del recorrido intercuartílico, se observan porcentajes especialmente altos de Pireno que corresponden a Fuenterrabía (también observado en Octubre de 2000) y a Luarca (no observado anteriormente). También un porcentaje de BbF que corresponde a Santander-Pantalán, también observado en Octubre de 2000.

Otros puntos representados separadamente (1.5 veces por encima del recorrido intercuartílico) son porcentajes altos de BbF en S.Pedreña, Orio e Igueldo; de Fenantreno en Luarca y bajos porcentajes de Pireno en Santander Pantalán.

En la Figura 4.32, donde se representan las medianas de las concentraciones de cada uno de los hidrocarburos estudiados, se observa un aumento generalizado de las concentraciones excepto para Fenantreno y Antraceno.

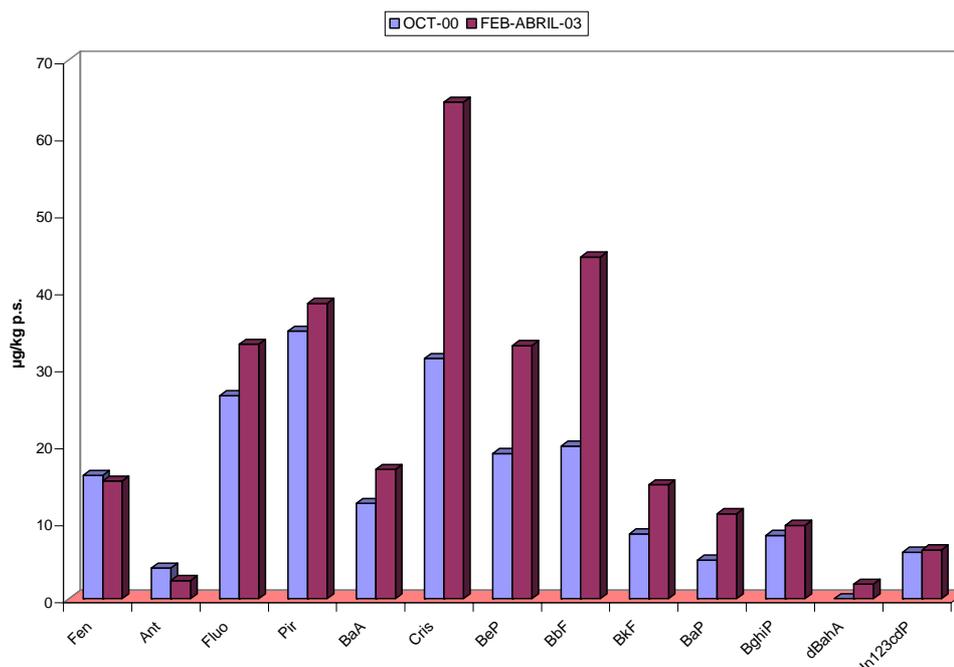


Figura 4.32- Medianas de las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Octubre de 2000 y Feb-Abril de 2003

Estudios de la biodegradación del fuel del Erika de similares características que el del Prestige, mostraron al Fenantreno y al Antraceno entre los hidrocarburos aromáticos más biodegradados tres meses después del vertido, mientras que los de mayor peso molecular especialmente Pir y BeP estaban entre los menos biodegradados (**Bordenave et al., 2004**). Además, respecto al Antraceno se ha descrito que el procedente de vertidos es degradado más rápidamente que el procedente de fuentes de combustión (**Olivella et al., 2006**) y se ha comprobado en estudios de degradación del fuel del Prestige que éste se degrada más rápidamente por fotooxidación que su isómero Fenantreno (**Nguyen et al., 2007**).

En la misma línea, después del vertido del Braer se comprobó la rápida bioacumulación de Fenantreno en tejido de navaja y lapas descendiendo las concentraciones muy significativamente tres meses después, alcanzando valores de fondo a los seis meses (**Glegg & Rowland, 1996**). Así mismo, después de un vertido de fuel-oil tipo IFO 180 (20% de gasoleo y 80% de fuel-oil) en la ría de Vigo en Agosto de 2004, se comprobó como un día después del vertido se alcanzaron concentraciones en mejillón silvestre por encima de los 4000µg/kg (suma de 13PAHs) aunque los niveles más altos se observaron una semana después (>6000µg/kg p.s.). Sin embargo, no ocurrió lo mismo con las concentraciones de Fenantreno y Antraceno cuyos máximos se observaron un día después del vertido con más de 600 y 250 µg/kg p.s., respectivamente pasando a niveles de 284 y 30 µg/kg p.s. una

semana después y a valores por debajo de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en ámbos casos, apenas 20 días después del incidente (Franco et al., 2004).

Esto puede explicar las bajas concentraciones de Antraceno y Fenantreno (componente mayoritario en el fuel del Prestige) encontradas en el tejido de mejillón analizado, ya que las primeras muestras fueron recogidas 2-3 meses después del vertido.

Como ya se observaba en el diagrama de cajas (Figura 4.31), la Figura 4.32 también corrobora el aumento importante que sufre el Cris y también, aunque en menor medida, BeP y BbF.

Utilizando representaciones tipo radial para estudiar individualmente cada una de las estaciones, se observa que mientras en Octubre de 2000, sólo en 4 de las 17 estaciones estudiadas predominaba el Criseno (23.5%), en Febrero-Abril de 2003, varios meses después del vertido, el Criseno predominaba en 9 de las 17 estaciones (52.9%). No obstante, dentro de estas estaciones, como se resume posteriormente en la Tabla 4.13, hay diferentes particularidades.

En la Figura 4.33 se muestran un *primer tipo* de representaciones en las que el Criseno es el componente mayoritario y con predominio de Pireno sobre Fluoranteno.

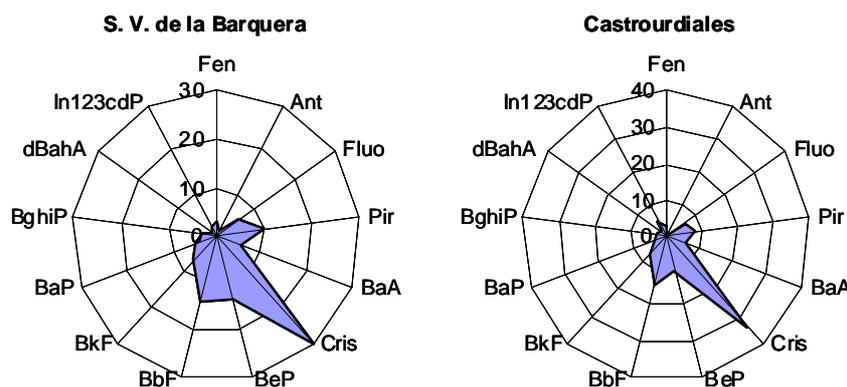


Figura 4.33. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.34 se muestra un *segundo tipo* de representaciones presentan un predominio de Criseno pero con una contribución importante de BeP y BbF.

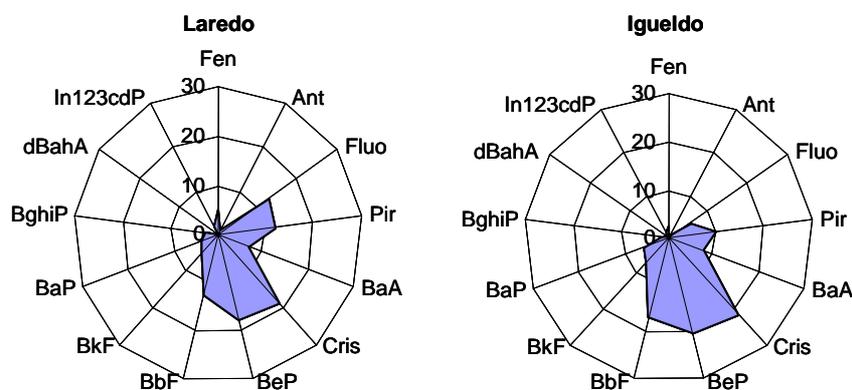


Figura 4.34. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Una proporción elevada de Criseno también ha sido descrita después de otros vertidos de petróleo como el del Mar Egeo (Porte et al, 2000), el Nakhodka (Koyama et al, 2004) o el Erika (RNO, 2002) acompañado de un predominio de Pireno sobre Fluoranteno (Tronczynski et al, 2004). El predominio de este hidrocarburo en las estaciones descritas en las Figuras 4.33 y 4.34 junto con un aumento importante de las concentraciones (la sumas de 13 PAHs se multiplicaron hasta 5 y 15 veces en Castro-Urdiales e Igueldo) resulta indicativo del impacto del vertido.

Esta hipótesis fue confirmada por el Departamento de Química Ambiental del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales del CSIC, que comparó diferentes relaciones de componentes individuales en la fracción aromática de los extractos de mejillón (criseno/benzofluorantenos y metilfenantrenos/metildibenzotiofenos) con las del fuel, observándose como Laredo, Castro-Urdiales, Bilbao-Azcorri e Igueldo presentaban los valores más próximos a los de éste. Así mismo se determinaron también en estas mismas muestras los perfiles de hopanos y esteranos en la fracción alifática, cuyas distribuciones relativas constituyen la “huella digital” del residuo (Albaigés & Albrecht, 1979). La presencia de estos marcadores moleculares en todas las muestras del Cantábrico mostraba una amplia presencia de contaminación petrogénica, aunque los indicadores de origen eran en general bastante diferentes a las del fuel. Sin embargo, nuevamente estaciones como Castro-Urdiales, Bilbao-Azcorri e Igueldo mostraban una posición intermedia sugiriendo una contribución mixta del Prestige y de contaminación crónica (Soriano et al., 2007).

La contribución del vertido al aumento observado en estaciones con niveles previos de contaminación altos, como Avilés, Gijón y Bilbao-Azcorri (Figura 4.35) parece probable, teniendo en cuenta el cambio de perfil, pero resulta más difícil de apreciar al coexistir dicha fuente con altos niveles de hidrocarburos de origen industrial y urbano. En estas estaciones, el Criseno también es el componente mayoritario (que indica contribución del vertido de fuel), pero en éstas predomina el Fluoranteno sobre el Pireno (indicando aporte pirolítico).

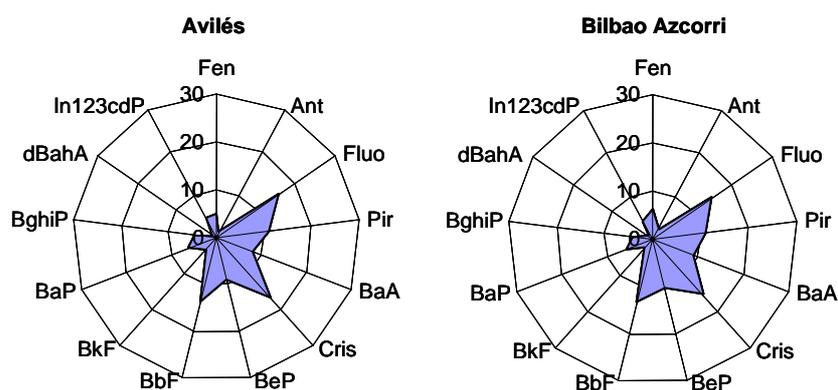


Figura 4.35. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Un caso particular es la estación de Orio (Figura 4.36) cuyo perfil de distribución es muy similar al de estaciones afectadas como Laredo e Igueldo pero con predominio de BeP, sin embargo el Criseno también presenta una participación importante.

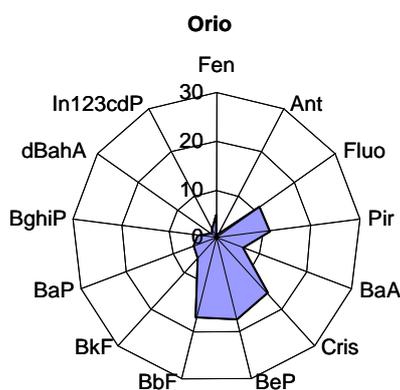


Figura 4.36. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En otros trabajos sobre mejillón silvestre después del vertido del Prestige, el BeP también ha presentado una contribución importante (Nieto et al., 2006) así como en análisis de plantas después del vertido del Erika (Poupart et al., 2005). También se ha detectado BeP más frecuentemente que otros hidrocarburos de mayor peso molecular, después de otros vertidos como el Exxon Valdes (Carls et al., 2001) por lo que este hidrocarburo también puede considerarse indicativo de vertidos de hidrocarburos en mejillón silvestre.

Tanto Orio (Figura 4.36), como estaciones también afectadas como Laredo e Igueldo (Figura 4.34) presentan una importante participación del BbF, hidrocarburo típicamente pirolítico, pero que también fue detectado en la composición original del fuel del Prestige, de acuerdo con el tratamiento térmico del producto original. Las concentraciones individuales de compuestos como BaP, BbF e In123cdP en el fuel original se sitúan entre los 4-34 mg/kg y el total de hidrocarburos de 4-5 anillos era de 400 mg/kg (AESAs, 2003). Después del vertido de fuel en la ría de Vigo ya comentado anteriormente, el BbF era componente mayoritario en el tejido de mejillón, unos 10 días después del vertido (Franco et al., 2004), con lo que el BbF puede indicar un impacto reciente del fuel.

Respecto a las estaciones donde el Criseno no es el componente principal, estaciones como Pravia o Mundaka (Figura 4.37) mantienen el perfil característico anterior al vertido, con Fluoranteno como hidrocarburo predominante. Luarca y Fuenterrabía tienen un perfil similar aunque con predominio de Pireno.

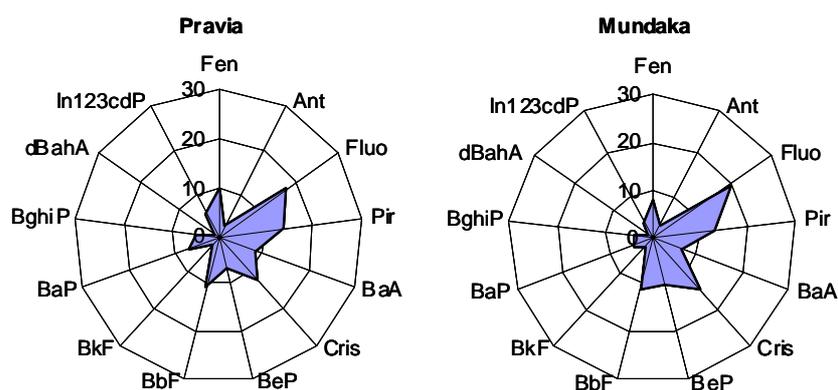


Figura 4.37. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Las estaciones de Santander (Figura 4.38), muestran una distribución muy característica con una contribución muy importante de BbF y similar a la observada en Octubre de 2000, lo

que indica que las fuentes de contaminación son las mismas que antes del vertido y que este no afectó al interior de la bahía de Santander.

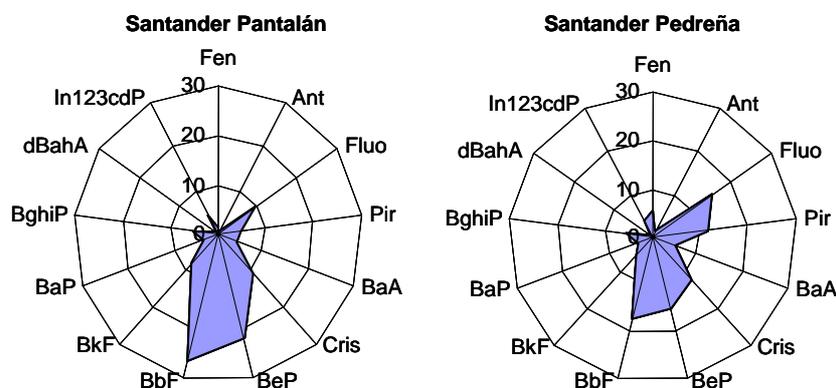


Figura 4.38. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.39 se representan más visualmente los PAHs predominantes en cada una de las estaciones de mejillón silvestre del Cantábrico muestreadas en Febrero-Abril de 2003, así como el aumento o disminución de los niveles respecto a Octubre de 2000 representado por el aumento o disminución proporcional del tamaño de los círculos.

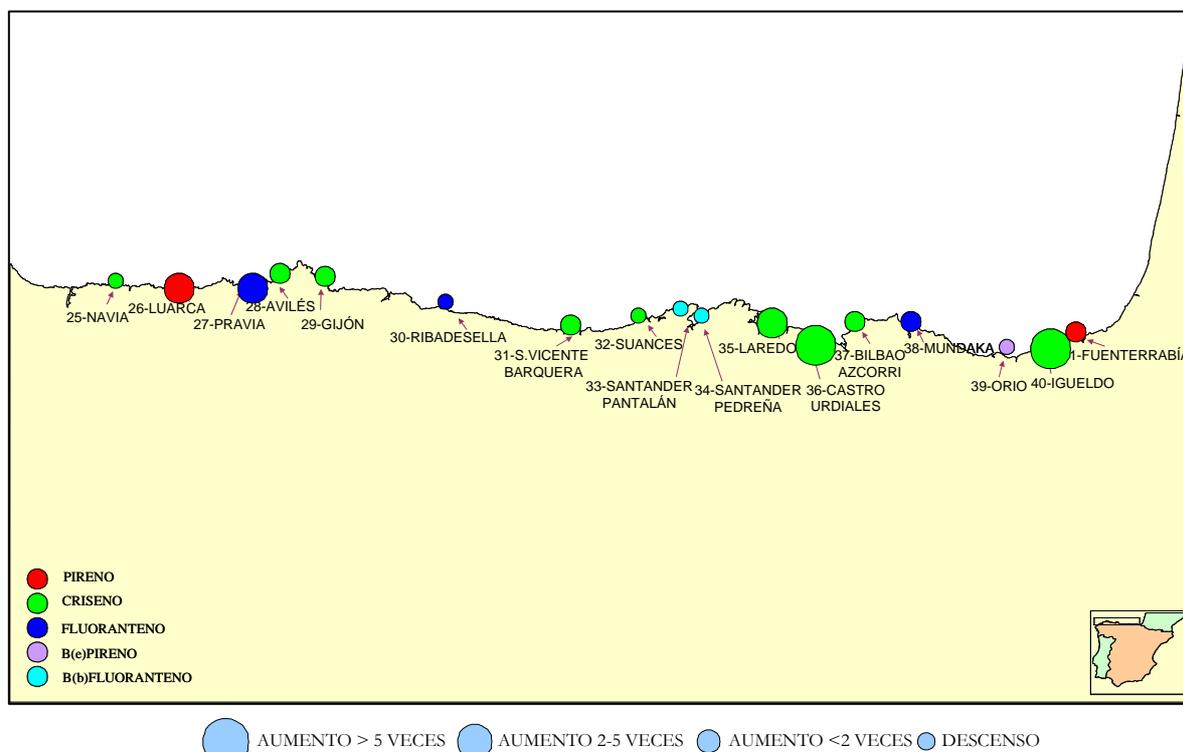
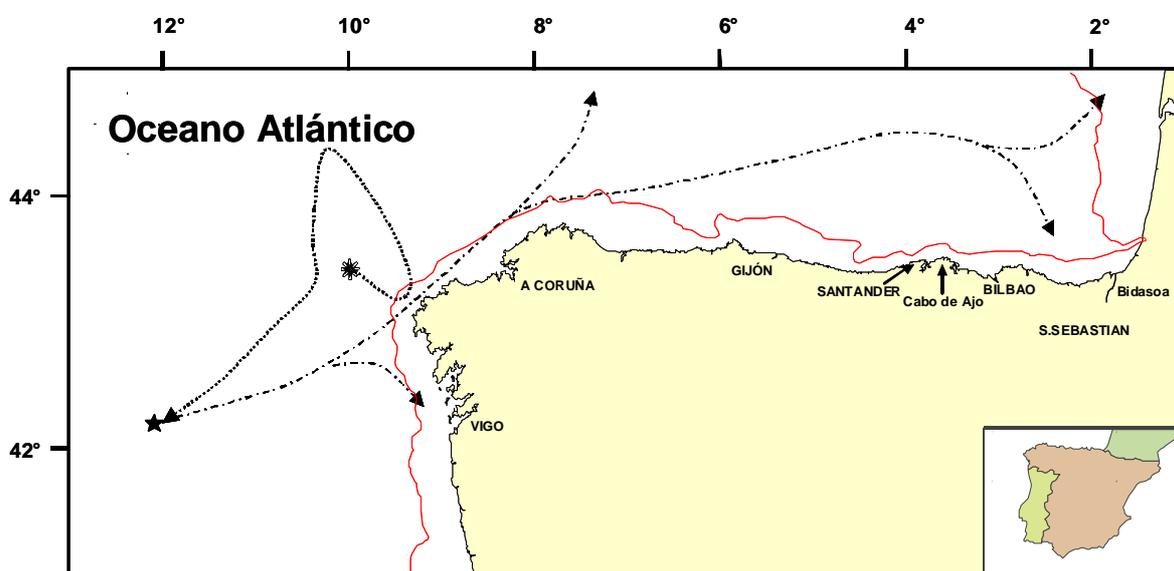


Figura 4.39. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril de 2003. Aumento/descenso respecto a Octubre de 2000

Se puede observar que en mayor o menor grado hay estaciones afectadas a lo largo de toda la costa cantábrica, sin embargo, el área comprendida entre Cabo de Ajo (al este de Santander) y el Bidasoa parece la más impactada. Esta distribución es coherente con el recorrido que realizó inicialmente la mancha de fuel en el mar Cantábrico llevada por los vientos y las corrientes superficiales, superando Estaca de Bares por la parte exterior de la plataforma (el fuel pasó de puntillas por la costa lucense y Asturias) y continuando desde Cabo de Peñas hasta el interior del golfo de Vizcaya (**Ruiz-Villarreal et al, 2006**). Además, el hecho de que el área cántabra del cabo de Ajo tenga la menor anchura de plataforma de todo el Cantábrico, pudo favorecer que el vertido se concentrara allí (Figura 4.40).



● ---- Trayectoria Buque * Punto hundimiento -.-.- Trayectoria fuel .— plataforma

Figura 4.40. Trayectoria del Vertido

Por otra parte, los estudios de distribución de fuel en el fondo de la plataforma del Cantábrico llevados a cabo por el IEO, también encontraron su presencia exclusiva y uniforme al este de cabo de Peñas, coincidiendo con el recorrido realizado por la mancha (**Sánchez, 2003**). En Marzo de 2003, las mayores concentraciones de fuel se encontraron frente a Guetaria y en menor medida frente a Gijón. Entre Ribadeo y cabo Peñas no se detectó su presencia en ninguna de las estaciones muestreadas. La concentración de fuel en el Cantábrico aumentaba a medida que se desplazaban hacia su zona oriental (**Punzón & Serrano, 2003; Sánchez, 2003**). Un mes después, en Abril de 2003 la situación era similar

a la descrita en Marzo, con las mayores cantidades de fuel frente a Guetaria (**Martínez-Gómez et al, 2006**).

En la misma línea, estudios de la distribución de fuel en la costa (playas) también mostraron una mayor deposición al este del Cabo de Peñas (**Acuña et al., 2008**) y los niveles más altos de hidrocarburos aromáticos totales disueltos/dispersos en agua en Marzo de 2003 se observaron en la zona más oriental de la costa Cantábrica (**González et al., 2006a**).

En el área más afectada de la costa cantábrica comprendida entre Laredo y Fuenterrabía, hay varias estaciones donde no se produjo un aumento importante de los niveles de hidrocarburos (Mundaka, Fuenterrabía y Orio) ni tampoco presentan una contribución importante de Criseno (Mundaka y Fuenterrabía). Estas últimas, son estaciones interiores, por lo que probablemente, el impacto del vertido fue menor. Además, las muestras de mejillón en el País Vasco se recogieron en Abril de 2003, mes y medio después de la principal oleada de fuel a la costa vasca, de hecho, si se ha descrito la incidencia del vertido en ostra de Mundaka en Febrero de 2003 (**Cortazar et al., 2008**).

La distribución de las concentraciones de hidrocarburos encontradas en mejillón silvestre del País Vasco mostraron diferencias entre la boca y el interior de los estuarios y también por la orientación de la costa (**Valencia et al, 2005**) puesto que la llegada de fuel a la costa vasca provenía de vientos del oeste y noroeste. Orio, una estación exterior y orientada al noroeste es un caso diferente, ya que aunque el descenso en la suma de 13 PAHs respecto a Octubre de 2000 pueda indicar lo contrario, los importantes porcentajes de BeP y Cris comentados anteriormente demuestran que si resultó afectada. El descenso de los niveles respecto a Octubre de 2000 puede no ser realista puesto que probablemente entonces se había producido un vertido puntual que habría elevado aquellos valores ($\Sigma 13\text{PAHs}$: 495 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) ya que desde esa fecha y hasta Noviembre de 2008 no se han sobrepasado valores por encima de los 225g/kg p.s.

También se observó un descenso en los niveles de PAHs en Navia y Ribadesella en Asturias, aunque hay que tener en cuenta que como se ha descrito anteriormente, en Octubre de 2000, se observó una contaminación puntual con elevados porcentajes de Antraceno (**Soriano-Sanz et al., 2003**), que bajaron sustancialmente meses después. Las estaciones de Santander-Pantalán y Santander-Pedreña están en el interior de la bahía de Santander y tampoco resultaron afectadas por la llegada de fuel.

Por último un caso particular es el de Suances, donde aunque predomina el Criseno este es el hidrocarburo predominante antes y después del vertido, por lo que además del

proveniente del vertido es muy probable que tenga otra procedencia. Hay que tener en cuenta que en el estuario de Suances hay una importante industria de producción y transformación de metales (**Irabien et al., 2008**) y que en el último informe EPER (European Pollutant Emission Register) ha clasificado éstas entre las más contaminantes debido a la descarga cantidades importantes de contaminantes orgánicos (**Pulles et al., 2007**). No obstante, se observa un mayor aumento de las concentraciones de Criseno respecto a las de Fluoranteno y Pireno en Febrero de 2003 lo que parece indicar una cierta contribución del vertido.

4.1.3.1.2. Relaciones Isoméricas

Así como el mejillón silvestre de la costa cantábrica en Octubre de 2000 mostraba en la gran mayoría de las estaciones (excepto dos) una pronunciada huella pirolítica, en Febrero-Abril de 2003 (Figura 4.41) hay un cierto número de estaciones con una contribución mixta de hidrocarburos de origen pirolítico y petrogénico.

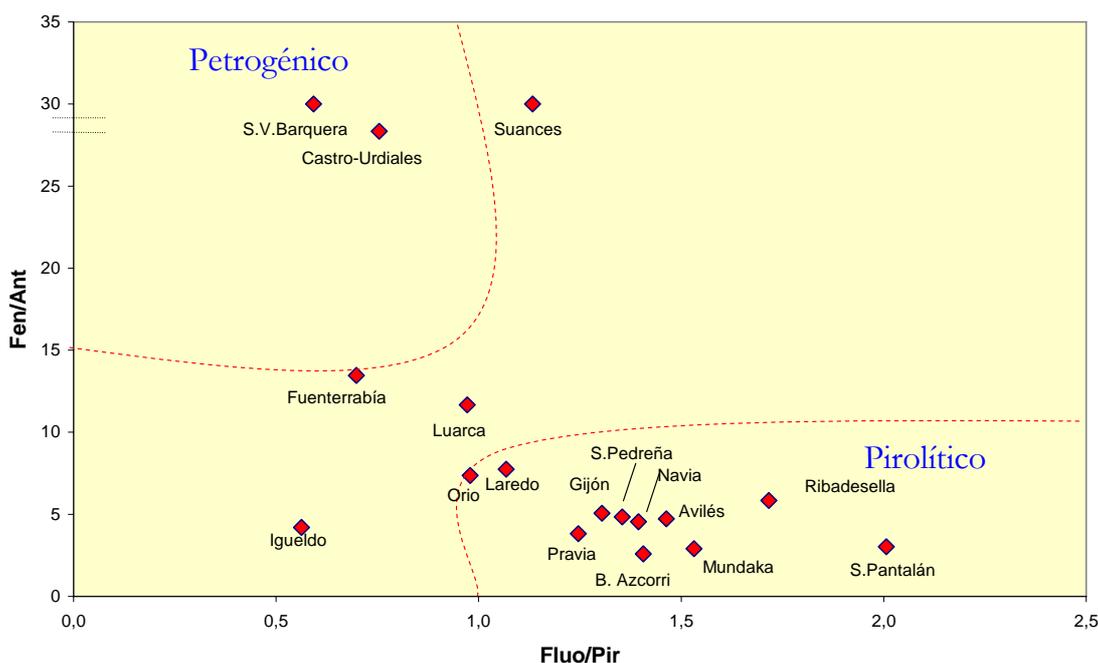


Figura 4.41-Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril de 2003

Hay otras estaciones con marcado carácter petrogénico como San Vicente y Castro-Urdiales, que como se ha descrito anteriormente, presentan un perfil dominado por el Criseno. No obstante, la mayoría de estaciones presentan un carácter pirolítico.

Por último, en la Figura 4.42, se puede observar la distribución de BaP y la relación BaA/Cris, en la costa Cantábrica en Febrero de 2003. Los porcentajes de BaP son en general algo más altos que los observados antes del vertido (antes la mayoría de las estaciones estaban por debajo del 3% y ahora lo están por encima). Los niveles más altos se observan en las estaciones de Pravia, Avilés, Gijón y Bilbao Azcorri que también presentan relaciones BaA/Cris elevadas. Estos valores, observados en estaciones con una contaminación crónica, parecen indicar un aporte continuo de contaminantes.

La relación BaA/Cris se mantiene más constante salvo en casos excepcionales como en Luarca que ha pasado de 0.2 a 1.8. Hay que tener en cuenta que la suma de 13PAHs en Luarca en Octubre de 2000 era de 20µg/kg p.s., por lo que la relaciones entre PAHs individuales son menos representativas.

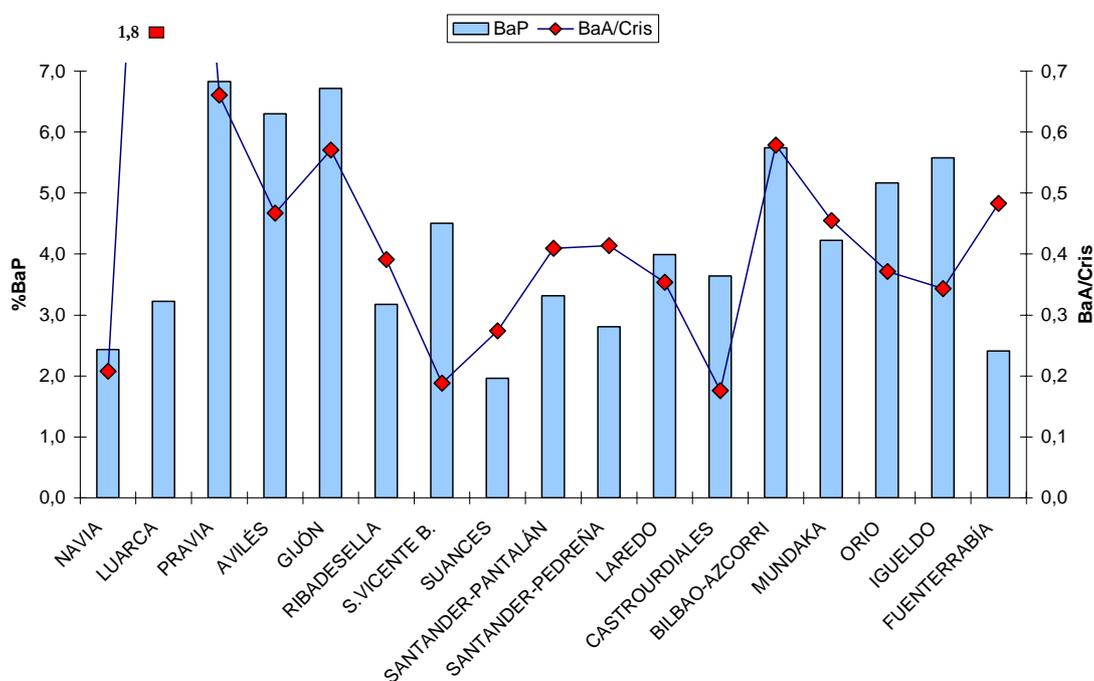


Figura 4.42- Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril 2003

A continuación en la Tabla 4.13, se resume de forma esquemática las principales conclusiones teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas.

Tabla 4.13. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Febrero-Abril 2003 en la costa Cantábrica.

Predominio de CRISENO o BeP		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (NO AFECTADAS PRESTIGE)	
Laredo e Igueldo	Pir > Fluo Alto porcentaje de BeP	Pravia, Ribadesella y Mundaka	Predominio de Fluo
S. Vicente de la Barquera, Castro-Urdiales	Pir > Fluo	Santander-Pantalán y Santander-Pedreña	Predominio de BbF
Orio	Predominio de BeP (altos porcentajes de Cris y BbF)	APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (CON APORTE PETROGÉNICO)	
		Fuenterrabía	Predominio de Pir
		NO REPRESENTATIVA (<50-75µg/kg p.s)	
		Luarca	Predominio de Pir
APORTE PRINCIPAL: MIXTO PETROGÉNICO y PIROLÍTICO			
Navia, Avilés, Gijón, Suances, y Bilbao-Azcorri	Fluo > Pir		

Como se ha comentado anteriormente, la contribución de PAHs cuyo origen es el vertido del Prestige está presente prácticamente a lo largo de toda la costa Cantábrica, aunque como norma general, fue mayor el impacto del vertido cuanto más al este se encontraban las estaciones. El área menos impactada se encuentra en la parte más occidental de Asturias

o bien en estaciones interiores que no fueron alcanzadas por el fuel. Hay un primer grupo de estaciones cuyos niveles son fundamentalmente consecuencia del vertido, un segundo grupo de estaciones ya contaminadas de forma crónica cuya contribución del vertido es menos importante (contribución mixta) y un último grupo de estaciones apenas o nada afectadas por el vertido.

Finalmente en la Tabla 4.14, se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril 2003

Tabla 4.14. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Febrero-Abril 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	15.3	108	Avilés	7.29	S.Vicente	6.14	14.0	Luarca	1.1	S .Pantalán
Ant	2.37	30.6	Gijón	0.49	CastroUrdiales	1.05	2.84	Navia	0.38	S.Pantalán
Fluo	33.1	342	Avilés	12.7	Luarca	15.1	19.59	Mundaka	5.54	Igueldo
Pir	38.4	234	Avilés	9.45	Navia	11.0	21.7	Fuenterrabía	4.73	S.Pantalán
BaA	16.8	173	Avilés	4.27	Navia	6.53	9.94	Luarca	4.29	S.Pantalán
Cris	64.5	370	Avilés	4.04	Luarca	15.4	33.7	CastroUrdiales	5.53	Luarca
BeP	32.9	215	S.Pantalán	5.96	Navia	10.6	22.1	S.Pantalán	6.14	Pravia
BbF	44.4	302	Avilés	8.96	Luarca	13.4	26.7	S.Pantalán	10.9	Pravia
BkF	14.8	77.5	S.Pantalán	2.19	Ribadesella	3.76	7.97	S.Pantalán	2.15	Mundaka
BaP	11.1	137	Avilés	2.02	Navia	3.99	6.83	Pravia	1.96	Suances
BghiP	9.54	109	Gijón	1.74	Navia	4.00	5.55	Gijón	1.54	Igueldo
dBahA	1.89	22.4	Gijón	<LD	Fuent. y Navia	0.70	1.14	Gijón	0	Fuent. Navia
In123cdP	6.34	122	Gijón	0.67	Navia	3.54	6.23	Gijón	0.81	Navia
Σ13PAHs	300	2175	Avilés	73.2	Luarca	-	-	-	-	-

4.1.3.2. Costa de Galicia

En la Figura 4.43, se representan las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero de 2003. Si en Octubre de 2000, sólo estaciones próximas a importantes núcleos urbanos e industriales presentaban concentraciones superiores a $500\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$, después del vertido se puede observar que los niveles más altos de PAHs se encuentran en la zona comprendida entre Corrubedo y Caion (que anteriormente era la zona menos contaminada). Dentro de este área, los valores más altos en Octubre de 2000 correspondían con las dos estaciones interiores de la ría de Muros, sin embargo después del vertido aunque las concentraciones en estos puntos prácticamente se han doblado, son muy inferiores a las concentraciones de las estaciones exteriores, todas ellas superiores a los $1000\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ y en algunos casos como en Corrubedo, con valores próximos a los $8000\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ Esta estación y otras exteriores como Punta Insua, Corme y Caion sufrieron el mayor impacto del vertido, si bien, éste también alcanzó aunque en mucho menor grado a las estaciones interiores de la ría de Muros.

Al igual que en el Cantábrico, el área entre Corrubedo y Caion, donde se observan los niveles de concentración de hidrocarburos más elevadas, coincide con la zona de plataforma entre Finisterre y Muxía donde había más presencia de fuel en los fondos (Sánchez et al., 2006) y con el área donde se encontraron los niveles más altos de hidrocarburos en agua en Diciembre de 2002, Febrero y Marzo-Abril de 2003 (González et al., 2006a; Alvarez Salgado et al., 2006).

En el norte de Galicia los niveles más altos siguen encontrándose en las estaciones de la ría de A Coruña. Respecto al año 2000, se produce el aumento más significativo en las estaciones de Cedeira, Espasante y Viveiro. En las estaciones interiores como las estaciones de la ría de Ferrol y de Ares, los niveles son inferiores a los encontrados antes del vertido.

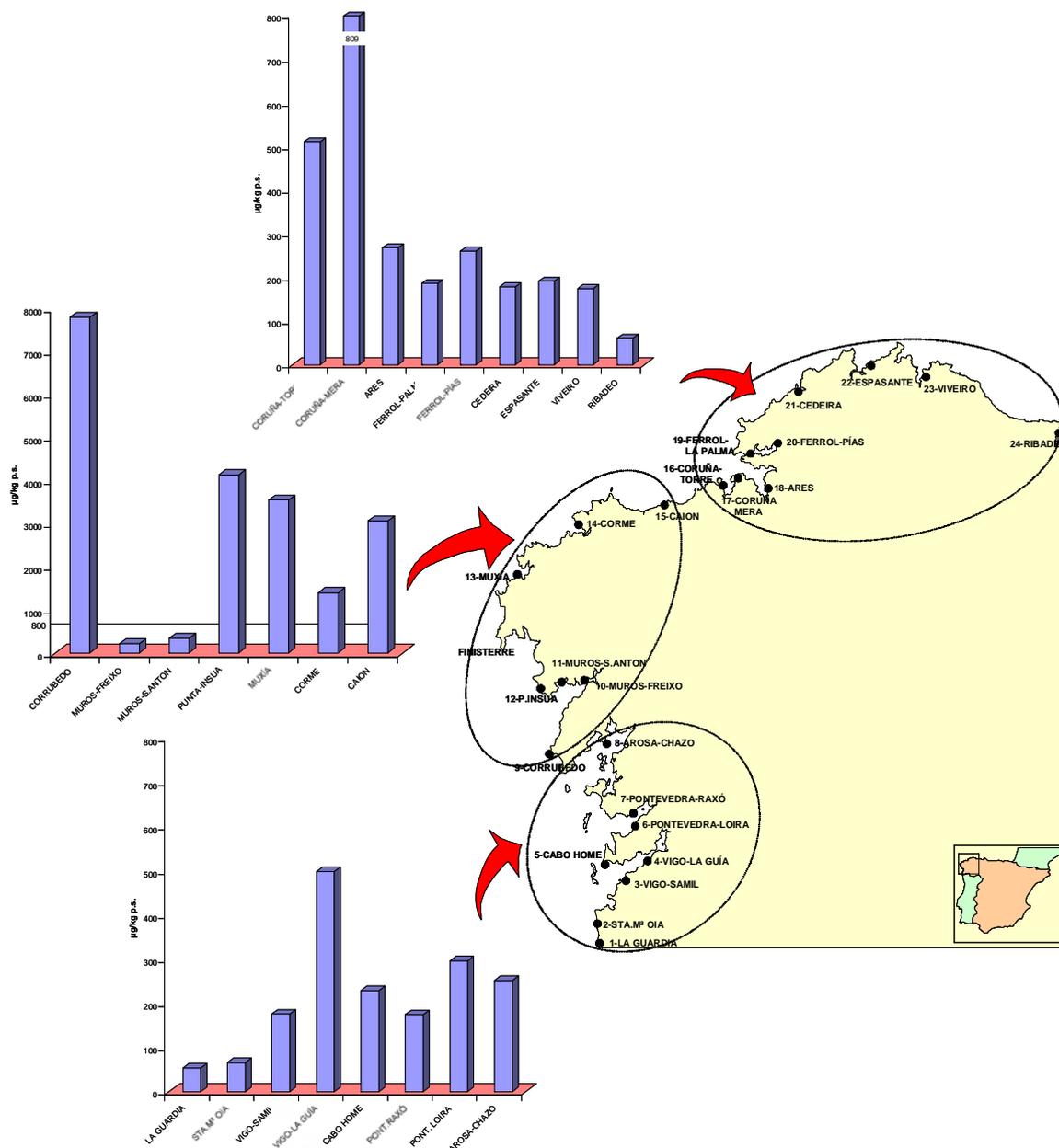


Figura 4.43- Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero 2003

En las estaciones al sur de la ría de Arosa, las concentraciones más altas se observan nuevamente en la estación más interior de la ría de Vigo (Vigo-La Guía) en principio, no afectada por el Prestige. En la ría de Pontevedra, se observa un descenso de las concentraciones en la estación de Pontevedra-Raxó ya observado en Octubre de 2001.

Se aprecia un aumento significativo de la suma de 13 PAHs en Cabo Home, la estación más exterior de la ría de Vigo, mucho más expuesta a la llegada de fuel. Las Islas Cíes, Ons y Sálvora ejercieron de pantalla evitando la entrada de fuel de forma apreciable en las rías bajas.

4.1.3.2.1 Distribución de los PAHs

El mejillón silvestre de la costa de Galicia después del vertido del Prestige presenta un perfil completamente diferente al del año 2000 como se puede observar en la Figura 4.44. Ahora está dominado claramente por el Criseno con un porcentaje medio de participación por encima del 20%.

También hay un aumento importante en la contribución de BeP, también indicativo del vertido y de BbF (contacto reciente con el fuel) que presentan porcentajes de participación más altos que el Fluoranteno y Pireno, que eran predominantes en Octubre de 2000.

La diferencia más importante respecto al Cantábrico es que en Galicia el Pireno predomina sobre el Fluoranteno indicando un mayor impacto del vertido y una menor contribución pirolítica. El resto de hidrocarburos salvo el BaA presentan porcentajes de participación inferiores al 5%. Este cambio de perfil con predominio de Criseno añadido al aumento de las concentraciones de PAHs en un gran número de estaciones confirma, el impacto del fuel del Prestige.

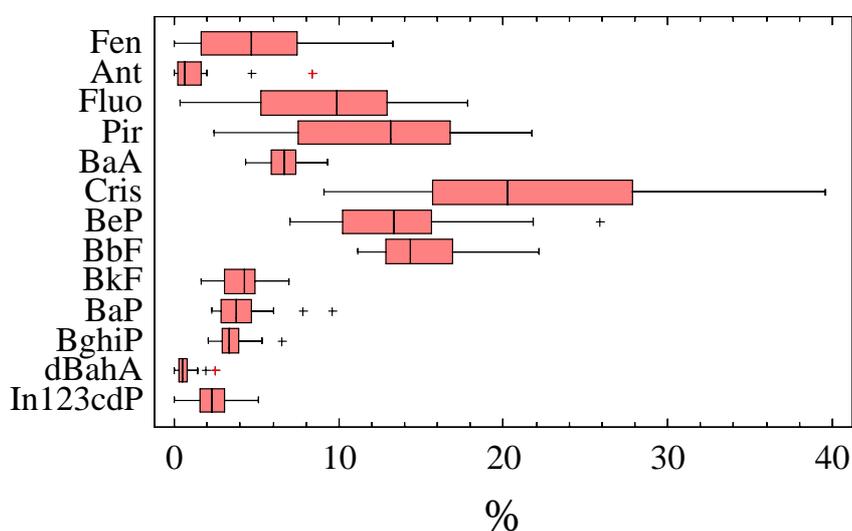


Figura 4.44. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero de 2003

En el diagrama de cajas de la Figura 4.44, se observan porcentajes especialmente altos de Antraceno y corresponden a las estaciones de la ría de Pontevedra, muy probablemente relacionado con la planta de celulosa como se ha citado anteriormente. También hay porcentajes altos de BaP en estaciones fuertemente afectadas por el vertido como

Corrubedo y Corme y de BeP (también indicativo de fuente petrogénica) también en Corme.

En la Figura 4.45, se representan las medianas de las concentraciones de cada uno de los hidrocarburos estudiados. Se observa al igual que en el Cantábrico un aumento generalizado excepto para Fenantreno y Antraceno. Los aumentos más importantes se observan para el Cris, Pir y BeP indicativos de contaminación petrogénica y de BbF.

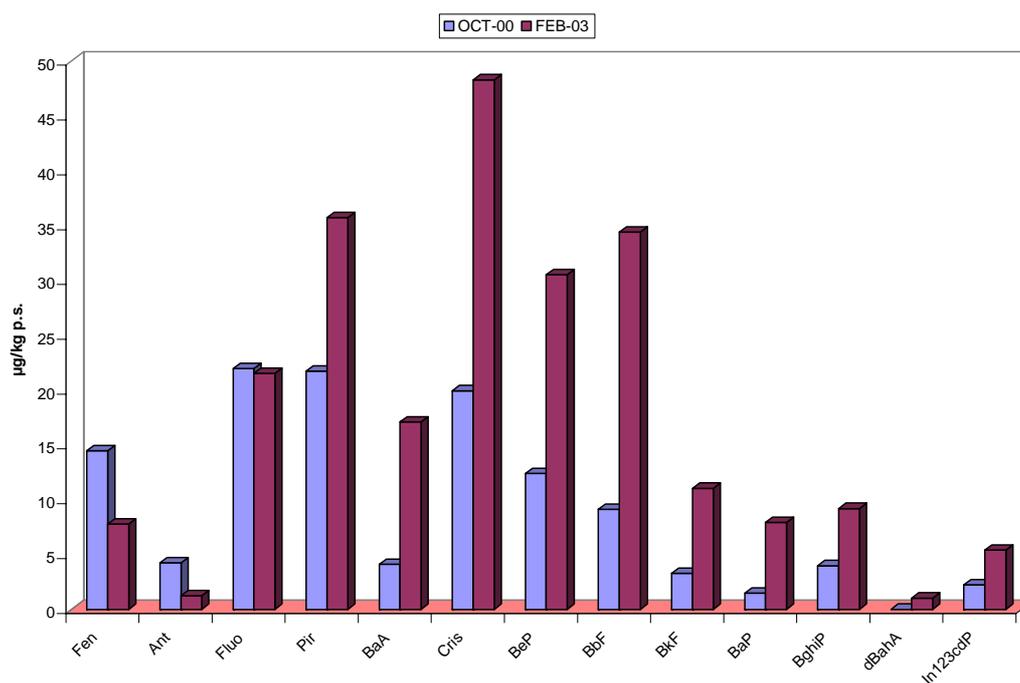


Figura 4.45- Medianas de las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Octubre de 2000 y Febrero de 2003

Utilizando las representaciones tipo radial, se observa que más de un 70% de las estaciones presentan un predominio de Criseno, mientras que en Octubre de 2000, sólo en tres estaciones (12.5%) predominaba este hidrocarburo. Estaciones fuertemente impactadas de la zona comprendida entre Corrubedo y Caion, presentan un perfil con un claro predominio de Criseno. Como ejemplo en la Figura 4.46 se representan los perfiles de izquierda a derecha, desde el interior al exterior de la ría de Muros. Aunque presentan un perfil similar de distribución, los niveles son muy inferiores en el interior de la ría indicando un menor impacto del fuel, como ya preveían las condiciones oceanográficas de la zona (Alvarez-Salgado et al., 2006). A medida que aumenta la suma de 13 PAHs (218, 337 y más de 4000 µg/kg p.s desde Freixo hasta Punta Insua) se observa menor participación de Fluo y Pir y mayor contribución del Cris.

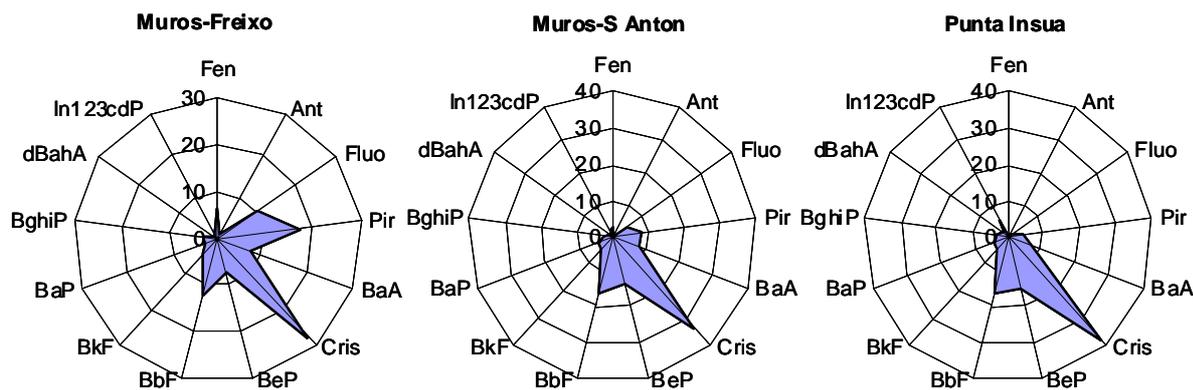


Figura 4.46- Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales en estaciones de la ría de Muros

Otras estaciones de la costa de la muerte, así como Cabo Home, estación exterior situada en la ría de Vigo, presentan un perfil similar (Figura 4.47).

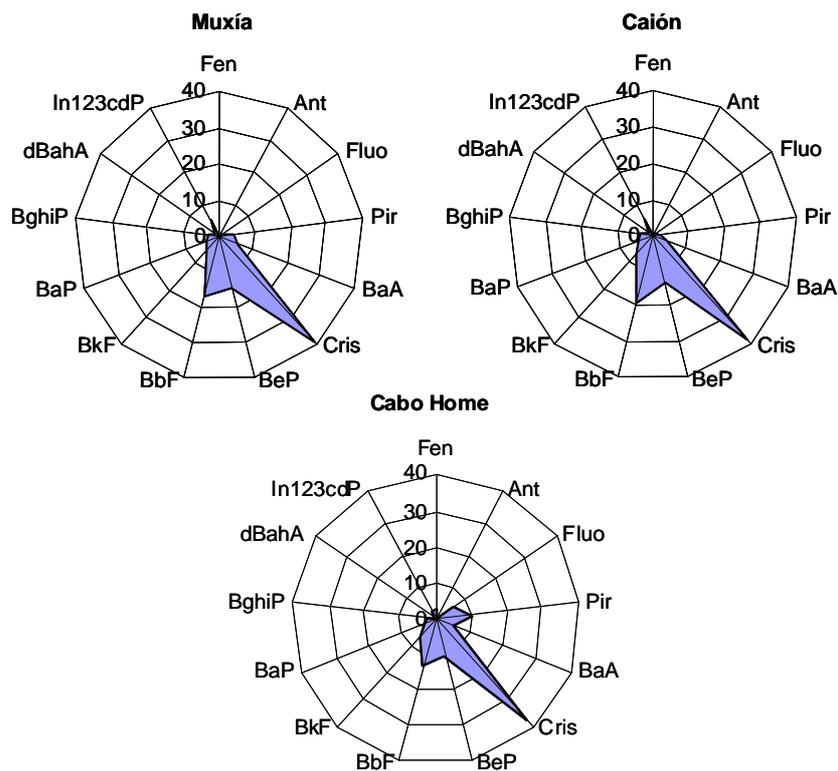


Figura 4.47. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Al igual que en la costa cantábrica hay una serie de estaciones como Corme y Coruña-Mera (Figura 4.48) que además de presentar una importante contribución de Cris tienen altos porcentajes de BeP, también indicativo de contaminación petrogénica y de BbF (contacto reciente con el vertido).

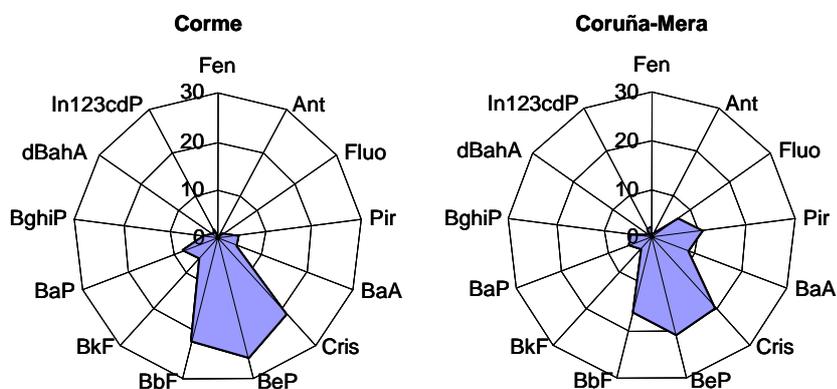


Figura 4.48. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En Febrero de 2003, hay muy pocas estaciones donde el Criseno no sea predominante, únicamente la estación de Ribadeo (el fuel apenas alcanzó la costa lucense) y las estaciones de Ferrol (Figura 4.49) y de Pontevedra-Raxó (interiores y con aportes pirolíticos crónicos) presentan un perfil similar a los observados antes del vertido.

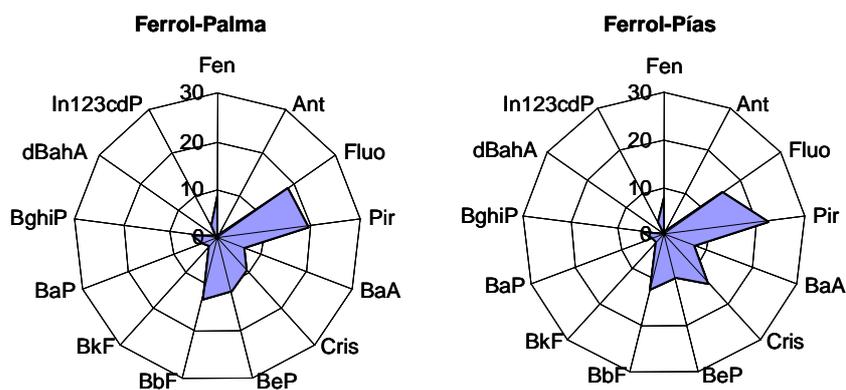


Figura 4.49. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

A continuación en la Figura 4.50, se representa gráficamente con diferentes colores los PAHs predominantes en cada una de las estaciones, observándose un cambio muy significativo respecto a Octubre 2000 (Figura 4.9). También se puede observar (con diferentes tamaños de los círculos) el aumento o disminución de la suma de 13 PAHs respecto al estado inicial, antes del vertido.

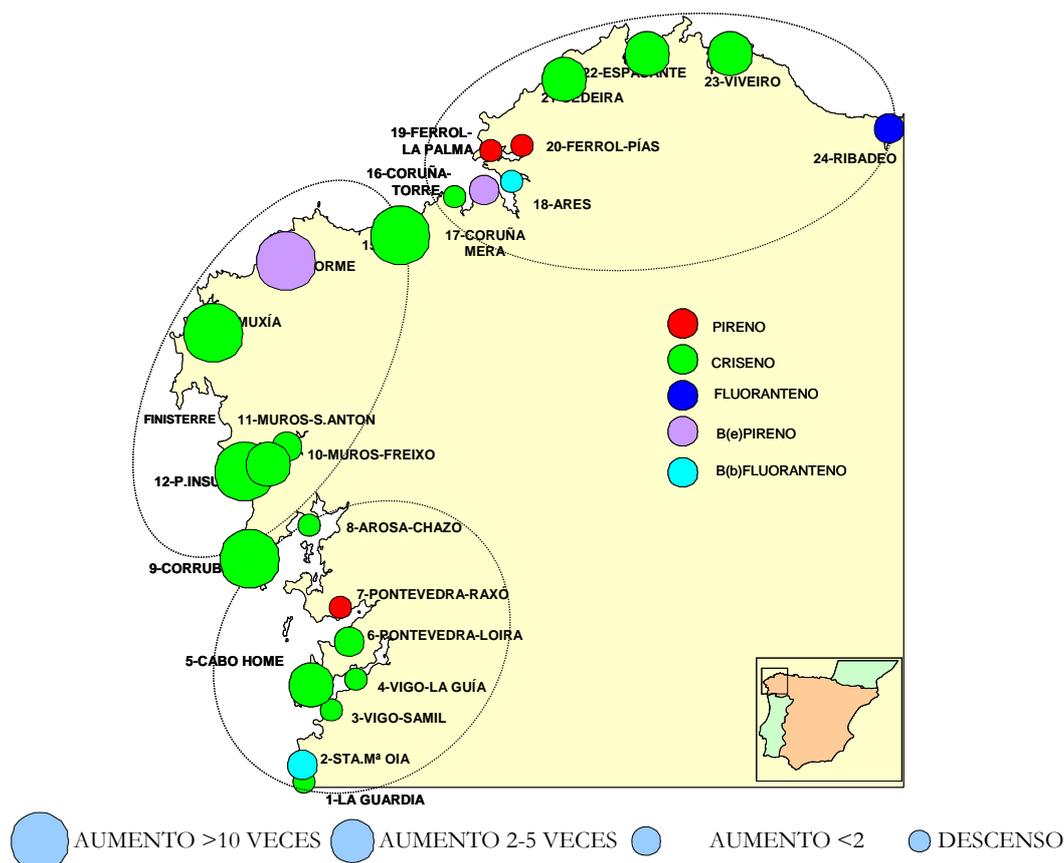


Figura 4.50- PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero de 2003. Aumento/descenso respecto a Octubre de 2000

El área comprendida entre Corrubedo y Caión se muestra claramente como el área más afectada. También en este caso, el Departamento de Química Ambiental del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales del CSIC, utilizando indicadores de origen, hopanos y esteranos, confirmaron claramente y de forma más evidente que en el Cantábrico, la contribución del fuel en estas estaciones (**Soriano et al., 2006**).

También se observa, que el fuel impactó en la zona comprendida entre Cedeira y Viveiro. Por otro lado, las estaciones interiores de las rías bajas, así como Coruña-Torre, Ares, Ferrol y como he comentado anteriormente Ribadeo, apenas resultaron afectadas.

El vertido del Prestige aportó al agua, además de hidrocarburos, ciertas cantidades de metales pesados, fundamentalmente Vanadio y Níquel. Se ha demostrado que el mejillón es capaz de acumular estos metales aunque en cantidades no demasiado elevadas, en ambos casos, la acumulación tiene lugar preferentemente del agua, aunque la incorporación en forma particulada o a través del alimento puede ser importante.

Diversos estudios han mostrado un retraso de 3-5 meses en el máximo de acumulación de Vanadio respecto al de PAHs (**Chiffolleau et al., 2004; Besada et al., 2005a**) que se podría explicar por la lenta liberación del vanadio de los complejos porfirínicos a los que está ligado en el seno del fuel, favorecida en muchos casos por los procesos de limpieza con detergentes y agua a presión, o por el efecto del fitoplancton como vector de vanadio.

Se observaron niveles máximos de Vanadio en Junio de 2003, en estaciones fuertemente afectadas por PAHs en Febrero de 2003 como Cabo Home, Punta Insua o Corrubedo confirmando también el impacto del vertido en esta área e incluso en estaciones aparentemente no afectadas como Oia (en Oia la llegada de fuel fue posterior a la fecha del primer muestreo por lo que no se observaron indicios en los niveles de hidrocarburos). Los mejillones recuperaron los niveles normales de Vanadio en 2-3 meses (**Besada et al., 2005b**).

4.1.3.2.2. Relaciones Isoméricas

En Octubre de 2000 se observaba un gran número de estaciones con contribución mixta de hidrocarburos de origen pirolítico y petrogénico pero había bastantes estaciones con un claro origen pirolítico. En Galicia el cambio es mucho más drástico que en el Cantábrico y en Febrero de 2003 (Figura 4.51), únicamente la estación de Ribadeo tiene una contribución exclusivamente pirolítica. Además estaciones fuertemente impactadas como Muxía, Punta Insua, Corrubedo y Caion muestran un evidente origen petrogénico de la contaminación.

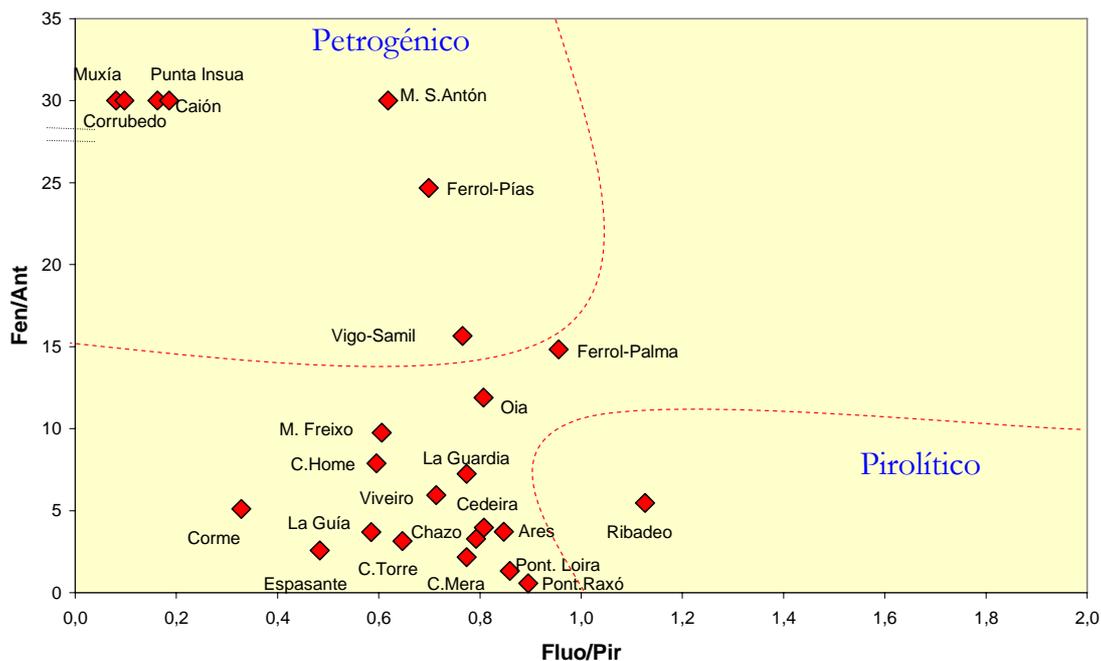


Figura 4.51. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero de 2003

Por último representado los porcentajes de BaP (figura 4.52) respecto al total de los PAHs estudiados y comparando con los niveles observados antes del vertido, los niveles son ahora en general más altos con porcentajes entre 7-9% en estaciones como Corrubedo o Corme fuertemente afectadas por el vertido (antes los máximos se encontraban entre 3-4%) indicando un contacto muy reciente con el fuel.

En cuanto a la relación BaA/Cris se observa una concordancia mucho menor con el porcentaje de BaP, que en Octubre de 2000. Lógicamente la información relativa a contaminación reciente del indicador BaA/Cris queda ahora en un segundo plano frente al aporte de Criseno del fuel del Prestige. Esta relación, es ahora más alta en estaciones contaminadas de forma crónica, donde no ha habido aporte de criseno del fuel como Arosa-Chazo y las estaciones de Coruña y Ares.

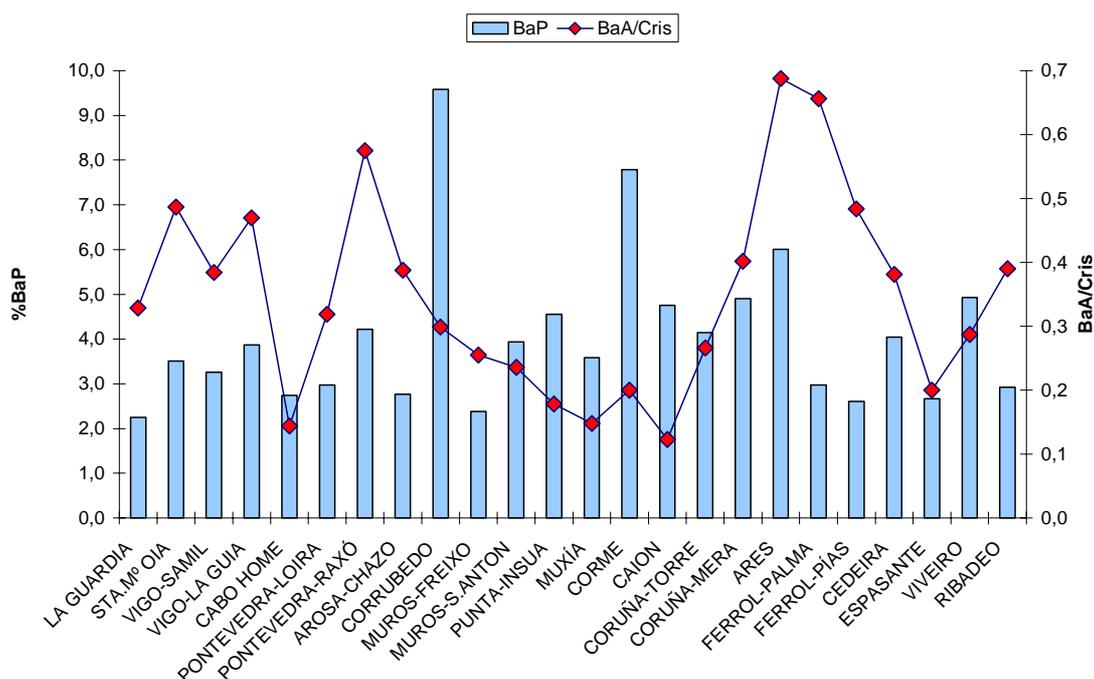


Figura 4.52- Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero de 2003

A continuación en la Tabla 4.15, se resume esquemáticamente los principales aportes contaminantes, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas en la costa de Galicia en Febrero de 2003. La contribución de PAHs procedentes del Prestige es clara en todo el área comprendida entre Corrubedo y Caión, incluidas estaciones interiores. También parece clara en Cabo Home y en la zona comprendida entre Cedeira y Viveiro. Hay otro grupo de estaciones en las que hay un predominio de aporte petrogénico, en parte debido al vertido y en parte procedente de otras fuentes como un intenso tráfico marítimo. Con excepción de Ares, cuyo predominio de BbF parece procedente de fuentes pirolíticas, no hay más estaciones con un claro predominio de aporte pirolítico.

Tabla 4.15. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Febrero de 2003 en la costa de Galicia

Predominio de Criseno o BeP Pireno > Fluoranteno		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO CON APOORTE PETROGÉNICO	
Cabo Home, Corrubedo, Muros-Freixo, Muros-S.Antón, Punta Insua, Muxía, Caion, Cedeira, Espasante y Viveiro		Ferrol-Palma, Ferrol-Pías y Pontevedra-Raxó	Predominio de Pir
Corme y Coruña-Mera	Predominio de BeP (altos porcentajes de BbF y Cris)	APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO	
		Ares	Predominio de BbF
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (POSIBLE APOORTE PRESTIGE)		NO REPRESENTATIVAS (<50-75µg/kg p.s)	
Coruña-Torre, Vigo-Samil y Arosa-Chazo		Sta M^a Oia	Predominio de BbF
Ribadeo		Predominio de Fluo	
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO			
Vigo-La Guía y Pontevedra-Loira			
NO REPRESENTATIVA (<50-75µg/kg p.s)			
La Guardia			

Finalmente en la Tabla 4.16, se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero-Abril 2003

Tabla 4.16. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Febrero-Abril 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	7.78	24.3	Vigo-Guía	<LD	3 Estaciones	4.65	13.3	L. Guardia	0	3 Estaciones
Ant	1.24	24.9	Pont. Raxó	<LD	5 Estaciones	0.63	8.39	Pont.Raxó	0	5 Estaciones
Fluo	21.5	55.9	Mera	6.95	La Guardia	9.88	17.8	Ferrol Pa.	0.38	Muxía
Pir	35.7	529	Corrubedo	8.99	La Guardia	13.1	21.8	Ferrol Pias	2.38	Caion
BaA	17.1	619	Corrubedo	3.17	Ribadeo	6.67	9.27	Vigo- Guía	4.30	Corme
Cris	48.3	2073	Corrubedo	8.12	Ribadeo	20.3	39.6	Muxía	9.12	Ferrol Palma
BeP	30.5	1696	Corrubedo	3.89	La Guardia	13.3	25.9	Corme	7.05	Muros F.
BbF	34.4	961	Corrubedo	6.63	La Guardia	14.4	22.2	Corme	11.2	Pont. Loira
BkF	11.0	427	Corrubedo	1.59	La Guardia	4.29	6.98	Caion	2.57	Ferrol Palma
BaP	7.91	746	Corrubedo	1.21	La Guardia	3.73	9.58	Corrubedo	2.25	La Guardia
BghiP	9.21	293	Corrubedo	2.04	La Guardia	3.32	6.51	Ares	2.06	Pont. Loira
dBahA	1.03	192	Corrubedo	<LD	5 Estaciones	0.46	2.47	Corrubedo	0	5 Estaciones
In123cdP	5.41	206	Pta.Insua	<LD	Ribadeo	2.30	5.14	Muxía	0	Ribadeo
Σ13PAHs	256	7782	Corrubedo	53.7	La Guardia	-	-	-	-	-

4.1.4. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (JUNIO 2003)

4.1.4.1. Costa Cantábrica

En la Figura 4.53 se representan las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa cantábrica en Junio de 2003. En este muestreo, 9 de las 17 estaciones estudiadas presentan una suma de concentraciones comprendida entre 100 y 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (>52%). En general, hay un descenso generalizado de las concentraciones en las estaciones estudiadas respecto al muestreo anterior de Febrero-Abril de 2003 (>82%). Únicamente en las estaciones de Bilbao-Azcorri y sobre todo en Igueldo, se observa un aumento significativo de los niveles de concentración que podría justificarse por la llegada de restos de fuel al País Vasco durante la primavera-verano de 2003 (González et al., 2006b).

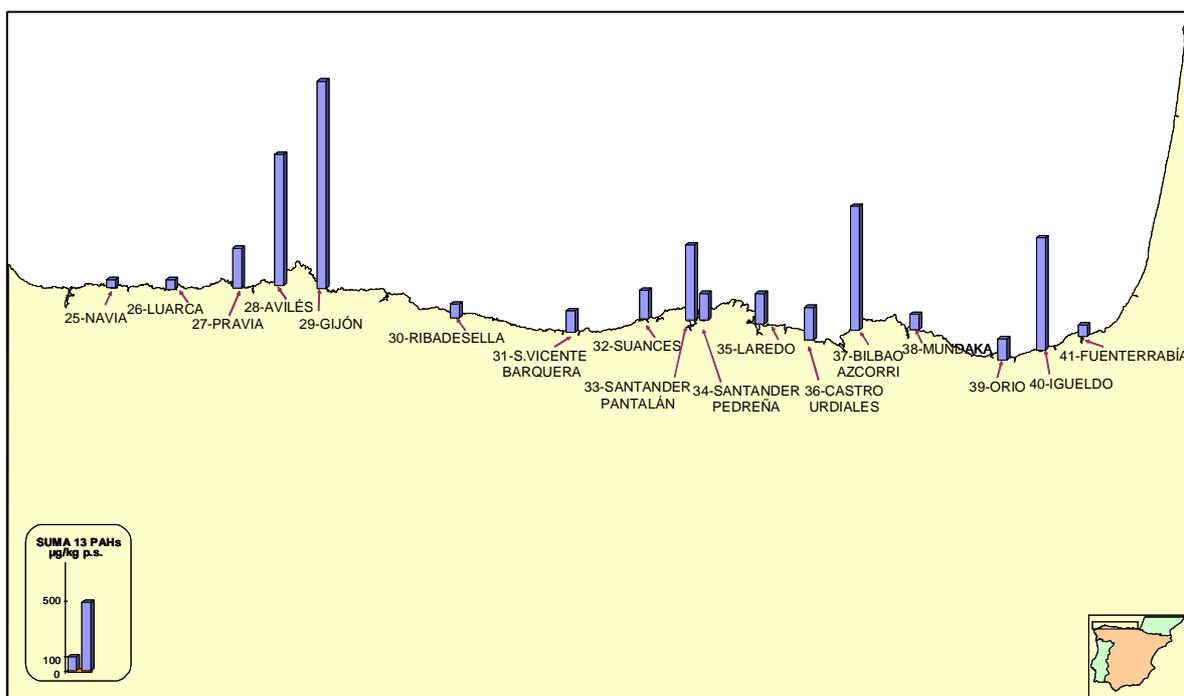


Figura 4.53- Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio de 2003

En Junio de 2003, las estaciones de Gijón y Avilés presentan los niveles más altos, si bien en esta ocasión, Gijón presenta concentraciones sensiblemente superiores a las de Avilés. Niveles de concentración por encima de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. también presentan Santander-Pantalán, aunque muy por debajo de los niveles encontrados en muestreos anteriores,

Bilbao Azcorri e Igueldo. Niveles por debajo de los 100 µg/kg p.s. presentan Navia y Luarca en Asturias y Fuenterrabía en la frontera con Francia.

Este descenso de los niveles de hidrocarburos observado en la gran mayoría de las estaciones no puede explicarse exclusivamente por un menor impacto del vertido, ya que también se observa en estaciones no afectadas por éste y contaminadas de forma crónica como Santander-Pantalán o Santander-Pedreña.

Aspectos relativos al ciclo fisiológico del mejillón parecen estar muy relacionados con las variaciones estacionales observadas en la concentración de PAHs en sus tejidos (**Baumard et al, 1999b; Dyrinda et al, 2000; Law et al, 1999**) así como variaciones estacionales en los aportes de origen antrópico.

A continuación se describen de forma más detallada distintos factores que pueden contribuir al descenso de concentraciones en finales de la primavera-principios de verano respecto al invierno:

- Descenso de aportes de origen antrópico. Un menor uso de calefacciones domésticas respecto al invierno con el consecuente descenso de la deposición atmosférica (**Jacob et al, 1997**). Respecto al invierno también hay un descenso de la escorrentía superficial, así como de resuspensión de sedimentos. Se han descrito también variaciones estacionales en las concentraciones de PAHs en agua de lluvia en estaciones urbanas, disminuyendo de estaciones frías a calurosas (invierno>otoño>primavera>verano) (**Delhomme et al., 2008**).
- Un aumento de la fotodegradación en verano también puede contribuir a reducir las concentraciones de PAHs en la columna de agua.

Relacionado con estos dos factores, se ha observado como los niveles de BaP en atmósfera muestran una marcada fluctuación estacional con valores mucho más bajos en verano, mientras que los PAHs de bajo peso molecular permanecen más constantes durante todo el año (**Halsall et al, 1994**).

- Modificación de factores ambientales como el índice de afloramiento (**Viñas-Diéguez, 2002**).
- Ciclo fisiológico del mejillón. Aunque la capacidad de metabolización del mejillón silvestre es muy limitada en comparación con otros organismos más evolucionados estos poseen un sistema enzimático con una cierta capacidad de metabolización que puede verse reducido en invierno cuando la temperatura del agua es baja, con lo que las reacciones enzimáticas en el tejido de mejillón ocurrirán más lentamente.
- La progresiva acumulación de lípidos durante el otoño e invierno durante el desarrollo gonadal previo a la puesta y el aumento en el nivel de triglicéridos y fosfolípidos en el tejido de mejillón, justo antes del desove, da lugar a un aumento de contaminantes lipófilicos como los PAHs, en sus tejidos. La puesta, es seguida por un periodo de rápido aumento de la temperatura y productividad en aguas costeras contribuyendo al descenso de la bioacumulación de contaminantes hidrofóbicos, como los PAHs. Además, la capacidad de filtración también depende del ciclo reproductivo (**Hellou et al, 2005**).

En el área estudiada, *Mytilus galloprovincialis* tiene dos periodos de desove, uno en otoño y otro de mayor intensidad en primavera, (**Aguirre, 1979; Alonso et al., 2001**).

Ciclos similares en la concentración de PAHs en mejillón silvestre, con un descenso en los niveles de hidrocarburos a finales de primavera, principios de verano coincidiendo con el desove ha sido descrito en numerosos trabajos y distintas áreas geográficas (**Azdi et al, 2006; Law & Kelly, 2004; RNO, 2002; Webster & Moffat, 1997; Webster et al, 2006**) así como en mejillón silvestre del Mediterráneo peninsular (**Porte & Albaigés, 1994**).

4.1.4.1.1. Distribución de los PAHs

Los diagramas de cajas de la Figura 4.54, muestran un perfil similar al encontrado en Febrero-Abril de 2003 quizás con un predominio de Criseno todavía mas acentuado. Nuevamente se observa una contribución importante alrededor del 10% de Fluo, Pir, BeP y BbF.

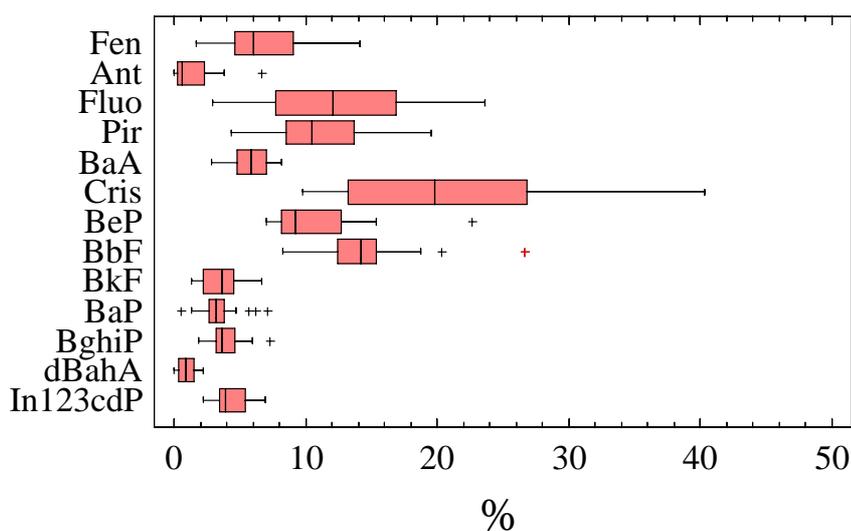


Figura 4.54. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio de 2003.

Como puntos aislados en el diagrama de cajas se observa un elevado porcentaje de Antraceno que corresponde a Navia, que como se ha descrito anteriormente ya presentaba porcentajes elevados en Octubre de 2000 y Febrero de 2003. También se observan porcentajes elevados de BeP y BbF que corresponden a Santander-Pantalán (también observado en Octubre 2000 y Febrero de 2003)

Utilizando las representaciones tipo radial, se observa como en Junio de 2003 todavía hay 10 de las 17 estaciones con predominio de Criseno (58.8 %). Dentro de estas estaciones, hay un grupo que generalmente coincide con las que presentaban un aumento más importante de las concentraciones tras el vertido, donde predomina el Pireno sobre el Fluoranteno (Figura 4.55).

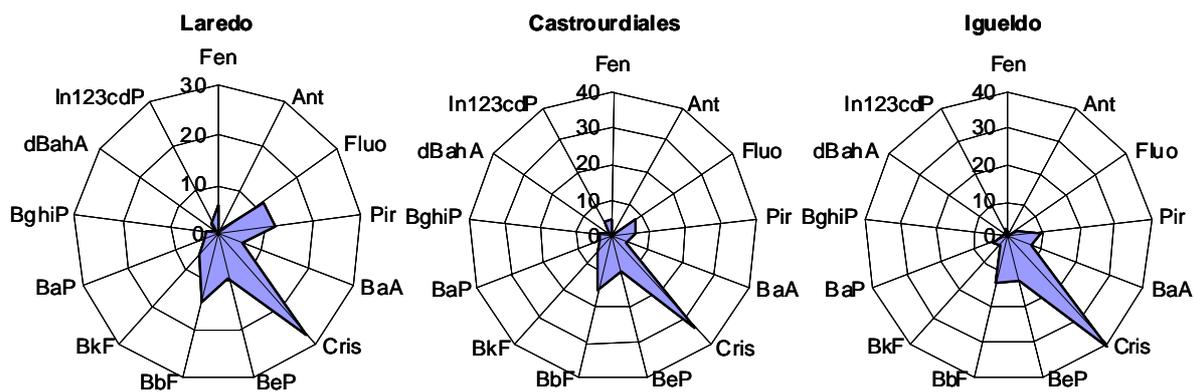


Figura 4.55. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Otras estaciones, en general menos afectadas, muestran también un predominio de Criseno pero menos destacado. Además, el Fluoranteno predomina sobre el Pireno (Figura 4.56).

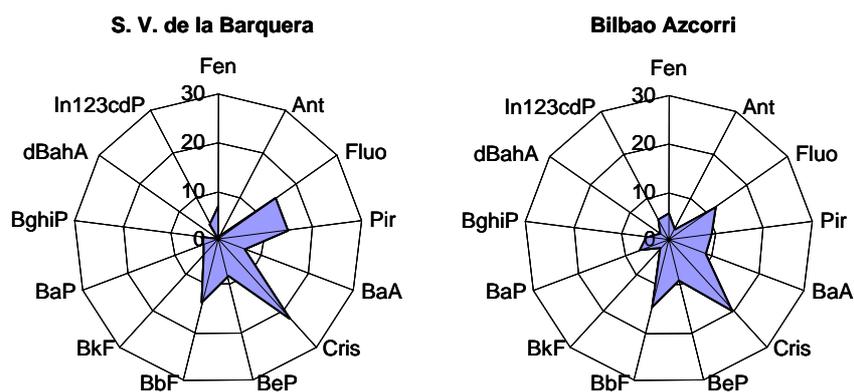


Figura 4.56. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Santander-Pantalán y Santander-Pedreña muestran nuevamente su perfil característico con altos porcentajes de BeP y BbF (Figura 4.57).

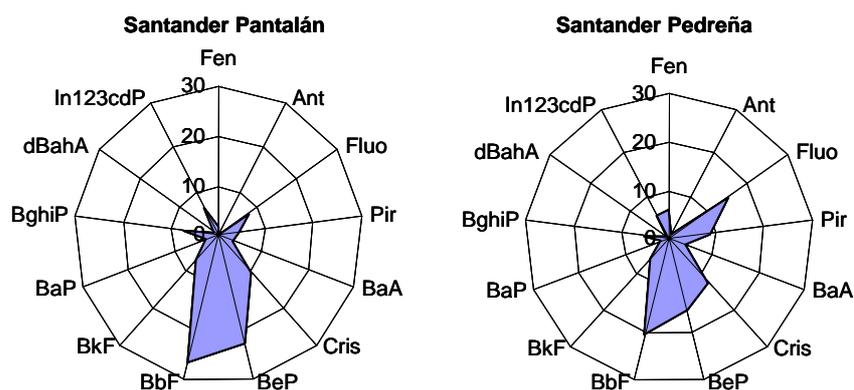


Figura 4.57. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Por último, algunas estaciones como Avilés y Pravia comienzan a recuperar el perfil previo al vertido dominado por el Fluoranteno (Figura 4.58).

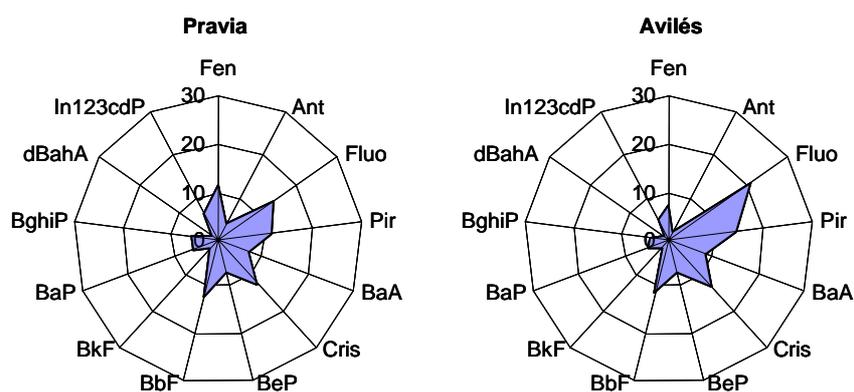


Figura 4.58. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

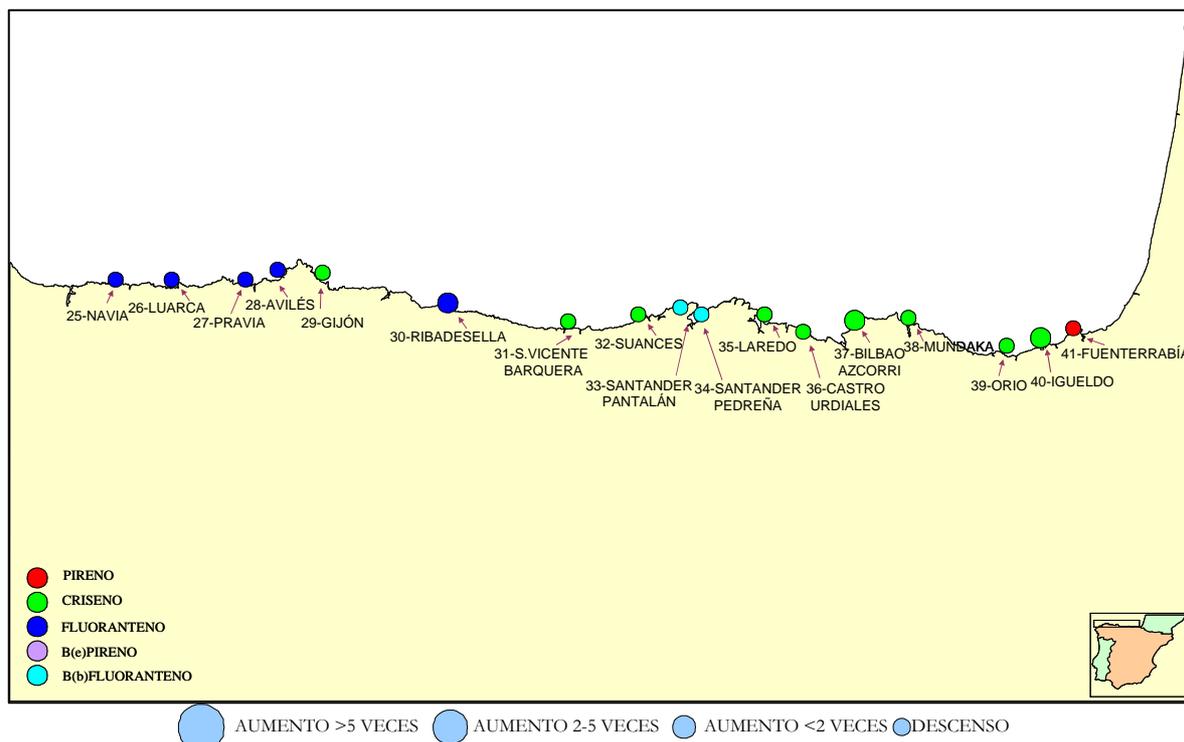


Figura 4.59. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio de 2003. Aumento/descenso respecto a Febrero-Abril 2003

Visualmente se observa en la Figura 4.59, como a pesar de haberse producido un descenso generalizado en las concentraciones en toda la costa cantábrica, en el área comprendida entre San Vicente de la Barquera y la frontera con Francia (excepto en estaciones interiores) hay un mayor número de estaciones con predominio de Criseno que en el muestreo anterior de Febrero-Abril, mostrándose nuevamente la parte más oriental de la costa cantábrica como la más afectada

Estudios de biomarcadores celulares en mejillón silvestre de la costa gallega y Cantábrica en Julio de 2003, corroboran estas observaciones. Además de en la costa de Galicia, estos biomarcadores mostraban situaciones de estrés o estado de salud deteriorado, en determinadas estaciones al este de cabo de Ajo como Laredo (Orbea et al., 2006) si bien la falta de datos previos que faciliten la interpretación de los resultados, no permite extraer conclusiones con estas herramientas.

4.1.4.1.2. Relaciones Isoméricas

En Junio de 2003, como puede observarse en la Figura 4.60, a pesar del descenso generalizado de los niveles de PAHs que podría indicar un menor impacto, aumenta el número de estaciones con una contribución mixta petrogénica y pirolítica. La mayoría coincidentes con las estaciones de Febrero-Abril de 2003.

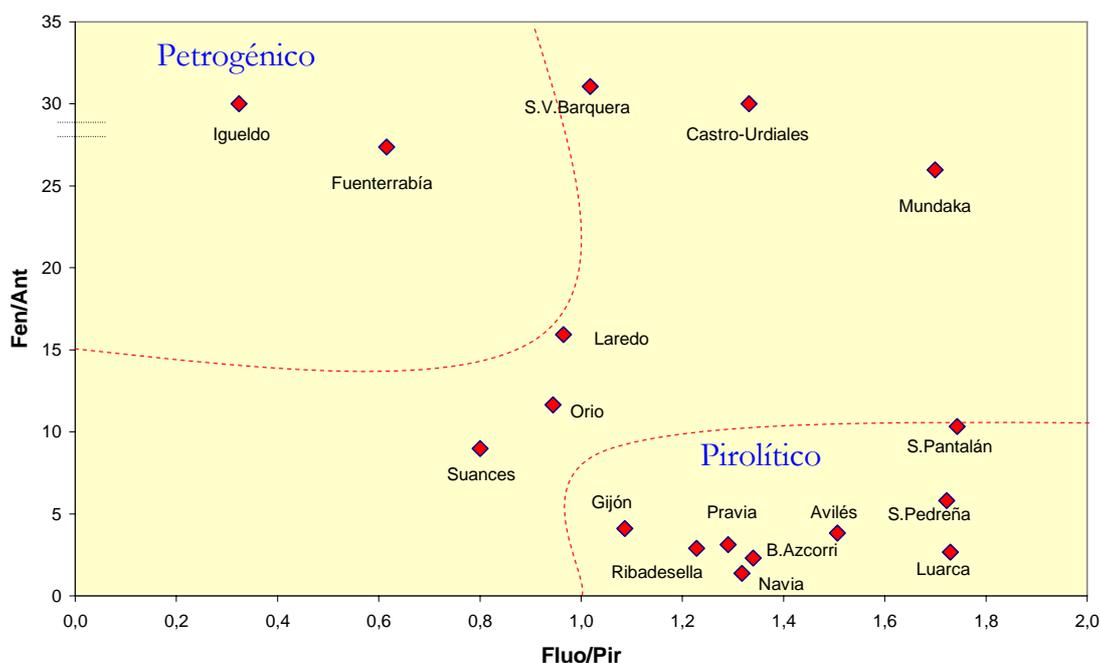


Figura 4.60. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio de 2003

Por último se representa en la Figura 4.61, los porcentajes de BaP y la relación BaA/Cris en la costa cantábrica en Junio de 2003. Los porcentajes más altos de BaP se observan en la zona comprendida entre Pravia y Gijón (ya observado en el muestreo anterior) y también en Bilbao-Azcorri coincidiendo con relaciones altas de BaA/Cris. Todos estos puntos corresponden con áreas fuertemente urbanizadas e industrializadas lo que indica una contaminación crónica.

En cuanto a la relación BaA/Cris los valores más altos también se observan en Bilbao-Azcorri y en la parte más occidental de Asturias, incluyendo en este caso a Luarca que también presentaba estos valores en el muestreo anterior.

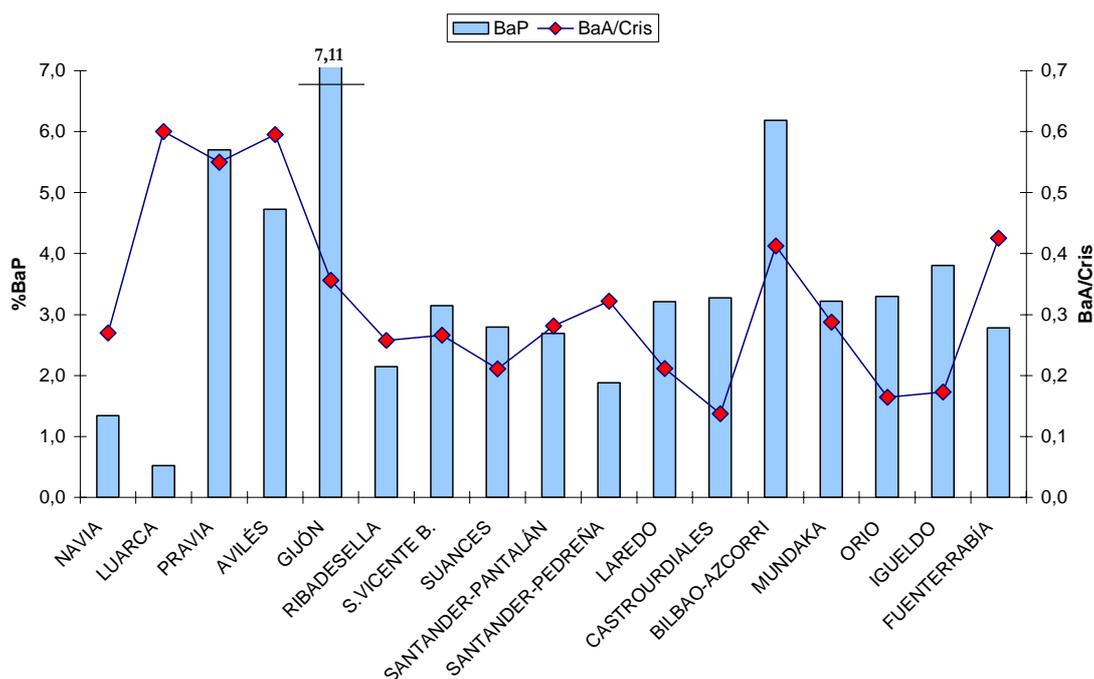


Figura 4.61. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio 2003.

A continuación en la Tabla 4.18, se resume de forma esquemática las principales conclusiones en cuanto a los aportes principales, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas.

Al igual que en el muestreo anterior, hay un grupo de estaciones donde el aporte principal es petrogénico y con un origen claramente derivado del vertido. Hay otras estaciones contaminadas de forma crónica, cuya contribución del vertido es menos evidente, pero que presentan un claro aporte petrogénico (contribución mixta). Hay dos estaciones aparentemente no afectadas anteriormente, como Ribadesella y mundana, en las que sus perfiles de distribución tipo radial si indican un aporte petrogénico. Por último, hay estaciones en la costa más occidental de Asturias y en el interior de la bahía de Santander, apenas o nada afectadas por el vertido y con un aporte principalmente pirolítico.

Tabla 4.17. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Junio de 2003 en la costa cantábrica.

Predominio de Criseno		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (NO AFECTADAS PRESTIGE)	
Igueldo, Laredo y Orio	Pir > Fluo	Navia, Luarca Pravia y Avilés	Predominio de Fluo
S.Vicente de la Barquera y Castro-Urdiales	Fluo > Pir	Santander-Pantalán y Santander-Pedreña	Predominio de BbF
APORTE PRINCIPAL: MIXTO PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (CON APOORTE PETROGÉNICO)	
Gijón, Ribadesella, Bilbao-Azcorri y Mundaka	Fluo>Pir	Fuenterrabía	Predominio de Pir
Suances	Pir > Fluo		

Finalmente en la Tabla 4.18 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio de 2003.

Tabla 4.18. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Junio 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	11.1	68.1	Avilés	4.95	Navia	6.07	14.1	Fuenterrabía	1.90	Igueldo
Ant	1.23	21.3	B.Azcorri	<LD	Castrourdiales	0.58	6.64	Navia	0	CastroUrdiales
Fluo	22.6	199	Avilés	9.78	Navia	12.0	23.6	Luarca	2.91	Igueldo
Pir	20.3	132	Avilés	7.42	Navia	10.5	19.6	Fuenterrabía	4.35	S.Pantalán
BaA	11.0	75.8	Avilés	2.59	Navia	5.86	8.15	B.Azcorri	2.84	S.Pantalán
Cris	47.7	321	Gijón	6.85	Luarca	19.8	40.3	Igueldo	9.76	Luarca
BeP	66.4	194	Gijón	4.57	Navia	9.23	22.8	S.Pantalán	6.99	Pravia
BbF	20.6	147	S.Pantalán	6.21	Navia	14.2	26.61	S.Pantalán	8.27	Fuenterrabía
BkF	9.52	36.6	S.Pantalán	0.72	Navia	3.65	6.65	S.Pantalán	1.32	Navia
BaP	5.90	108	Gijón	0.36	Luarca	3.21	7.11	Gijón	0.52	Luarca
BghiP	6.99	89.6	Gijón	1.27	Navia	3.61	5.90	Gijón	1.90	Igueldo
dBahA	1.09	32.2	Gijón	<LD	Fuenterrabía	0.87	2.24	B.Azcorri	0	Fuenterrabía
In123cdP	5.98	105	Gijón	2.12	Navia	3.89	6.89	Gijón	2.24	Igueldo
Σ13PAHs	211	1519	Gijón	54.5	Navia	-	-	-	-	-

4.1.4.2. Costa de Galicia

Al igual que en la costa Cantábrica, se puede observar en la Figura 4.62 como en Junio de 2003, se observa un descenso muy claro en prácticamente todas las estaciones estudiadas.

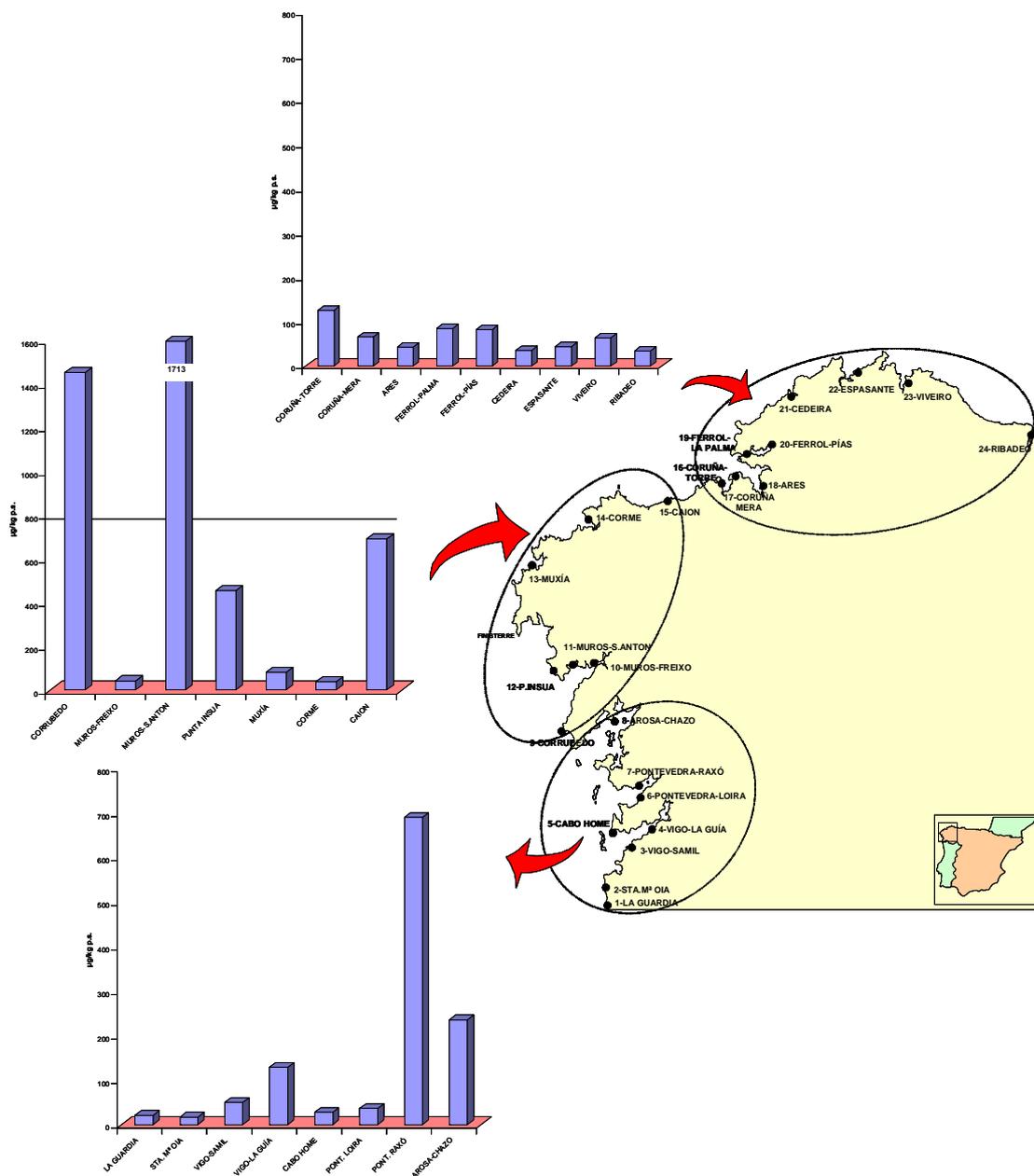


Figura 4.62. Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio 2003

Unicamente en las estaciones de Pontevedra-Raxó y en Muros S. Antón, se aprecian aumentos importantes en los niveles de hidrocarburos encontrados. En ninguno de estos casos este aumento parece estar relacionado con el Prestige, si no más bien con una contaminación puntual ajena al vertido.

Aunque en el área entre Corrubedo y Caion fuertemente impactada en Febrero de 2003, el descenso está influenciado por una menor llegada a costa de restos de fuel procedentes del vertido, el descenso es generalizado en toda la costa gallega aún en estaciones que apenas habían sufrido impacto. Parece indicar que al igual que en el caso de la costa Cantábrica, este descenso observado en Junio, está probablemente relacionado con el ciclo fisiológico del mejillón.

En la zona más afectada por el vertido, en algunas estaciones como Muxía y Corme las concentraciones descendieron a concentraciones similares a las anteriores al vertido. En otras estaciones como Corrubedo, Punta Insua y Caion el descenso fue menos importante. La estación de Muros S.Antón presenta la suma de 13 PAHs más alta, aunque como se puede observar posteriormente en las representaciones tipo radial, parece poco probable que sea debido al vertido.

En la zona comprendida entre Coruña y Ribadeo, nuevamente la estación de Coruña-Torre presenta el nivel más alto de contaminación, si bien toda la zona presenta concentraciones claramente inferiores a las anteriores al vertido (Octubre de 2000).

Por último la zona comprendida entre La Guardia y Arosa también presenta salvo en el caso de Pontevedra-Raxó y Arosa-Chazo, concentraciones bastante inferiores a las anteriores al vertido. En el caso de Pontevedra todo apunta a un vertido puntual habitual en una ría industrializada.

4.1.4.2.1. Distribución de los PAHs

Observando el diagrama de cajas de la Figura 4.63 en Junio de 2003, vuelve el predominio de Fluoranteno y Pireno frente a Criseno. En este último muestreo, se observa que ahora ya no hay un predominio generalizado de Criseno, pero las estaciones del área más afectada como Corrubedo, Punta Insua, Muxía y Caion aún muestran porcentajes especialmente elevados.

También se observan porcentajes anormalmente elevados de Antraceno en Sta. M^a Oia, La Guardia y Cedeira, que teniendo en cuenta que la suma de 13 PAHs en todos los casos es muy baja (<35µg/kg p.s.) estos porcentajes son poco representativos. También se observa un alto porcentaje de BaP en Corrubedo, que puede indicar una contaminación reciente proveniente del fuel del Prestige.

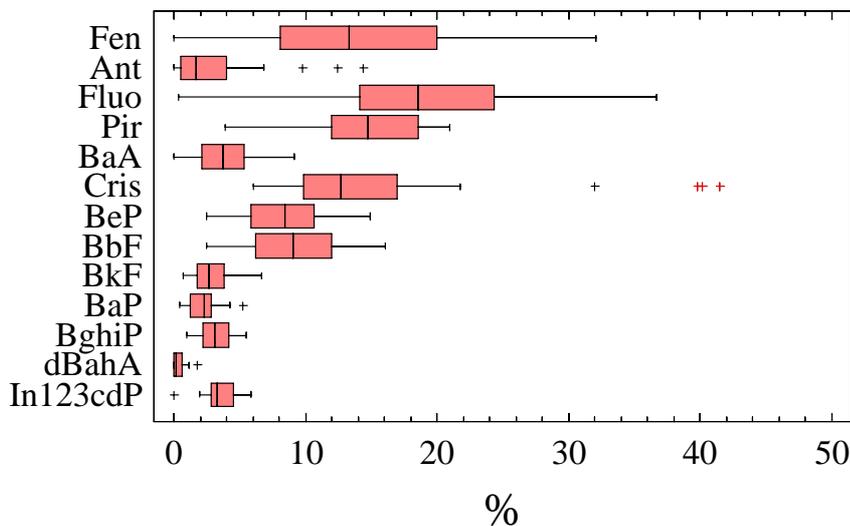


Figura 4.63. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio de 2003

Utilizando las representaciones tipo radial, se observa que únicamente mantienen el predominio de Criseno estaciones fuertemente afectadas por el vertido (Figura 4.64) situadas en la zona comprendida entre Corrubedo y Caión y la estación de Espasante en el norte de Galicia, si bien en esta última, el Fluoranteno predomina sobre el Pireno lo que puede indicar un aporte pirolítico.

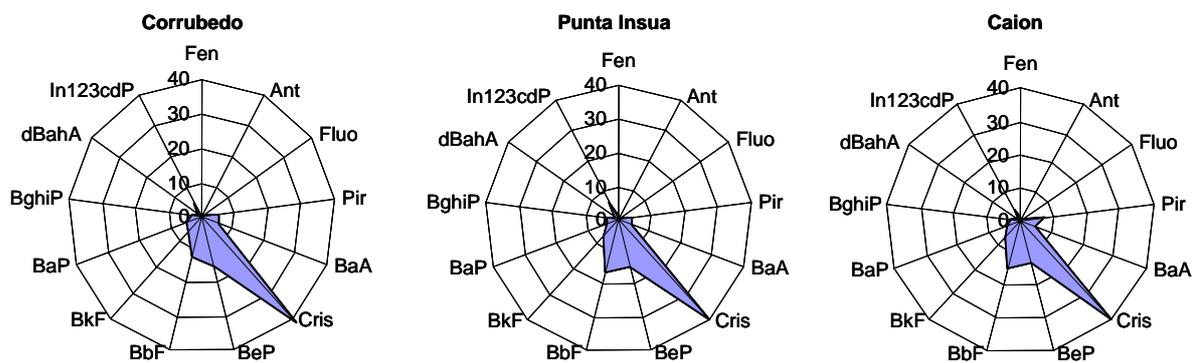


Figura 4.64. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Hay un gran número de estaciones con predominio de Fluoranteno, más de un 40%, (tres-cuatro meses antes sólo predominaba en Ribadeo) que muestran un perfil similar a los que se muestran a continuación en la Figura 4.65.

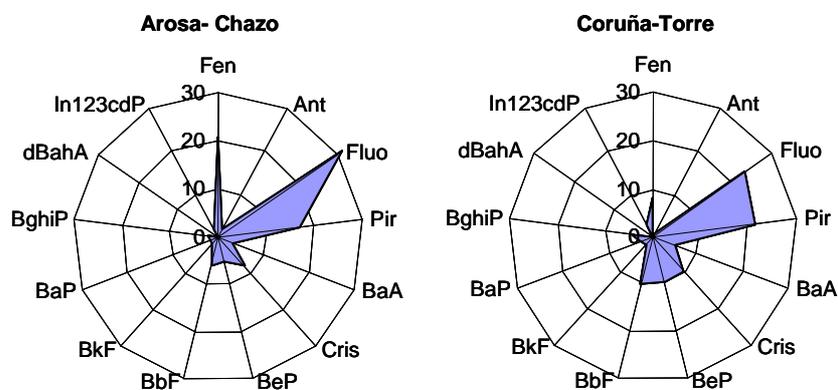


Figura 4.65. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Un perfil similar a las anteriores muestra la estación de Muros S. Antón (Figura 4.66), por lo que no parece probable que el drástico aumento observado en Junio de 2003 respecto a Febrero sea debido al vertido del petrolero Prestige.

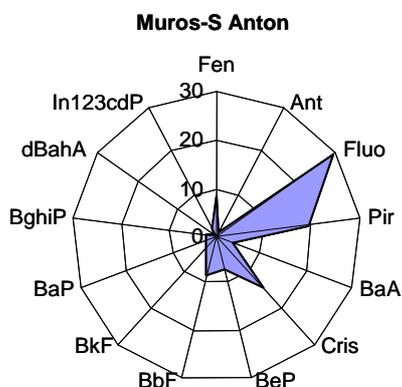


Figura 4.66. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Un caso particular es el predominio de Pireno en las estaciones de Ferrol (Figura 4.67), concretamente la estación de Ferrol-Pías, siempre mantiene este predominio debido probablemente, a las especiales características de la zona en cuanto a posibles fuentes de contaminación.

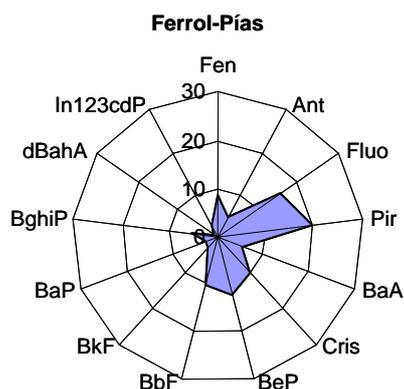


Figura 4.67. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Se observa en la Figura 4.68, que aunque hay un descenso estacional de los niveles de PAHs en toda la costa, la zona comprendida entre Corrubedo y Caión mantiene todavía un claro predominio de Criseno.

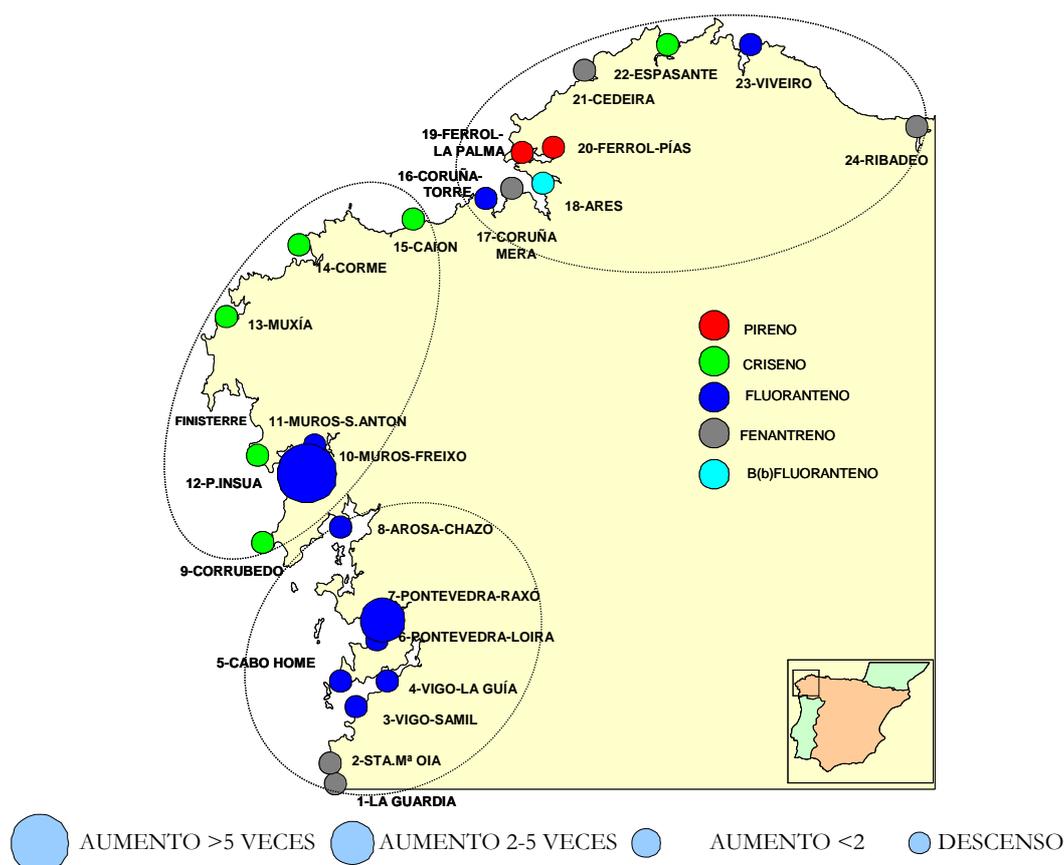


Figura 4.68. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio de 2003. Aumento/descenso respecto a Febrero de 2003

Hay dos estaciones, Muros S.Antón y Pontevedra-Raxó donde se observan aumentos muy acusados que en principio no estarían relacionados con el vertido del Prestige.

4.1.4.2.2. Relaciones Isoméricas

En Junio de 2003, se observa un perfil más parecido al anterior al vertido, con un menor número de estaciones con contribución mixta origen pirolítico y petrogénico y más estaciones con origen pirolítico.

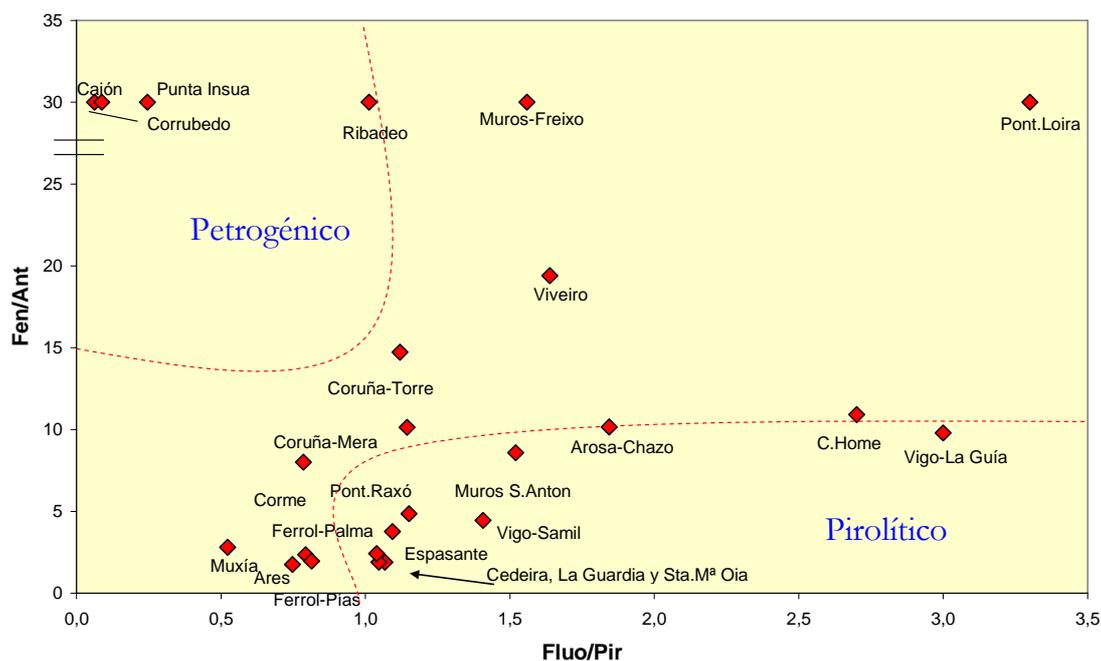


Figura 4.69- Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio 2003

Estaciones de la zona impactada como Caion, Punta Insua o Corrubedo presentan un carácter petrogénico acentuado, mientras otras como Muxía o Corme muestran una contribución mixta. Las estaciones de Muros-S.Antón y Pontevedra-Raxó con los niveles más altos en Junio de 2003 muestran una contribución principal pirolítica.

Por último, en la Figura 4.70 se representa el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio de 2003. En general los porcentajes de BaP, son más bajos que en Febrero de 2003 y aunque los valores más altos se siguen observando en estaciones impactadas como Corrubedo y Caión, éstos son más bajos que en el muestreo anterior. En las estaciones afectadas por el vertido, no hay correlación entre el BaP y BaA/Cris.

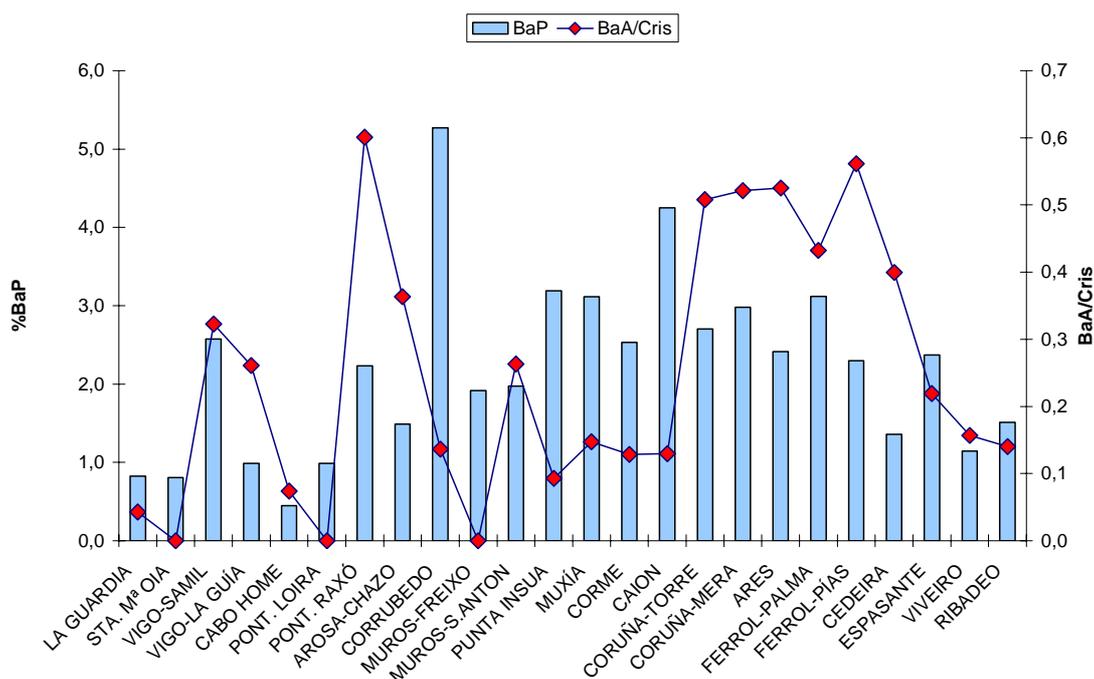


Figura 4.70. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en Mejillón silvestre de la costa cantábrica-Junio 2003

La relación BaA/Cris más alta, se observa en Pontevedra-Raxó donde se observó un incremento de los niveles en Junio respecto a Febrero, lo cual pueden indicar un vertido puntual. Al igual que en el muestreo anterior la relación BaA/Cris más alta se observa en el área entre Coruña y Ferrol.

A continuación en la Tabla 4.19, se resume esquemáticamente los principales aportes contaminantes, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas en la costa de Galicia en Junio de 2003. La contribución de PAHs procedentes del Prestige se mantiene en todo el área comprendida entre Corrubedo y Caión, (aunque ya no están afectadas las estaciones interiores) y en Espasante. Los niveles de PAHs observados en el resto de estaciones de la costa gallega tienen un origen principalmente pirolítico, con aportes petrogénicos localizados como es el caso de las estaciones de Ferrol.

Tabla 4.19. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Junio de 2003 en la costa de Galicia.

Predominio de CRISENO		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (NO AFECTADAS POR EL PRESTIGE)	
Corrubedo, Punta Insua, Muxía, Corme y Caion	Pir > Fluo	Vigo-Samil, Vigo-La Guía, Pontevedra-Raxó, Arosa-Chazo, Muros-S.Antón, Coruña-Torre Viveiro	Predominio de Fluo
		Cabo Home Pontevedra-Loira Muros-Freixo	Predominio de Fluo (<50 µg/kg p.s)
		Ares	Predominio de BbF (<50µg/kg p.s.)
		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (CON APORTE PETROGÉNICO)	
		Ferrol-Palma, Ferrol-Pías	Predominio de Pir
		NO REPRESENTATIVAS (<50-75µg/kg p.s)	
		La Guardia, Sta. M^a de Oia, Coruña-Mera, Cedeira, Ribadeo	Predominio de Fen
Espasante	Fluo > Pir (<50 µg/kg p.s.)		

Finalmente en la Tabla 4.20 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio de 2003.

Tabla 4.20. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Junio 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	7.54	141	Muros S.A.	<LD	Corrubedo	13.4	27.2	Pont.Raxó	0	Corrubedo
Ant	1.44	16.4	Muros S.A.	<LD	5 Estaciones	1.65	14.4	Oia	0	5 Estaciones
Fluo	9.21	497	Muros S.A.	3.50	Oia	18.5	36.7	Vigo-Guía	0.31	Corrubedo
Pir	8.45	327	Muros S.A.	3.28	C. Home	14.8	20.9	Coruña T.	3.90	Pta. Insua
BaA	3.02	82.3	Corrubedo	<LD	3 EST.	3.76	9.17	Pont.Raxó	0	3 EST.
Cris	8.06	604	Corrubedo	1.08	Oia	12.7	41.5	Corrubedo	5.99	Cedeira
BeP	5.40	217	Corrubedo	0.41	Oia	8.39	14.9	Corrubedo	2.45	Oia
BbF	5.95	180	Corrubedo	0.42	Oia	9.09	16.1	Pta.Insua	2.50	Oia
BkF	1.52	94.0	Corrubedo	0.14	Oia	2.69	6.65	Caion	0.67	La Guardia
BaP	1.28	76.7	Corrubedo	0.12	C.Home	2.26	5.27	Corrubedo	0.45	Cabo Home
BghiP	2.14	41.8	Corrubedo	0.26	C.Home	3.10	5.47	Ribadeo	0.95	Cabo Home
dBahA	0.13	14.3	Corrubedo	<LD	13 Estaciones	0.20	1.14	Pta. Insua	0	13 Estaciones
In123cdP	2.26	69.4	Corrubedo	<LD	Corme	3.24	5.84	Pta. Insua	0	Corme
Σ13PAHs	64.4	1713	Muros SA.	16.9	Oia	-	-	-	-	-

4.1.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHS DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (NOVIEMBRE 2003)

4.1.5.1. Costa Cantábrica

Como puede observarse en la Figura 4.71, en Noviembre de 2003, un año después del vertido, nuevamente la gran mayoría de las estaciones (>70%) presentan concentraciones dentro del rango entre 100 y 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Si en el muestreo anterior se había observado un descenso generalizado, ahora se observa un aumento en prácticamente todas las estaciones estudiadas (15 de 17).

Este aumento, salvo en estaciones puntuales con posible influencia del vertido, es básicamente estacional, ya que como se ha comentado anteriormente, en Junio del 2003, se había observado un descenso en los niveles de PAHs coincidiendo con el periodo de desove.

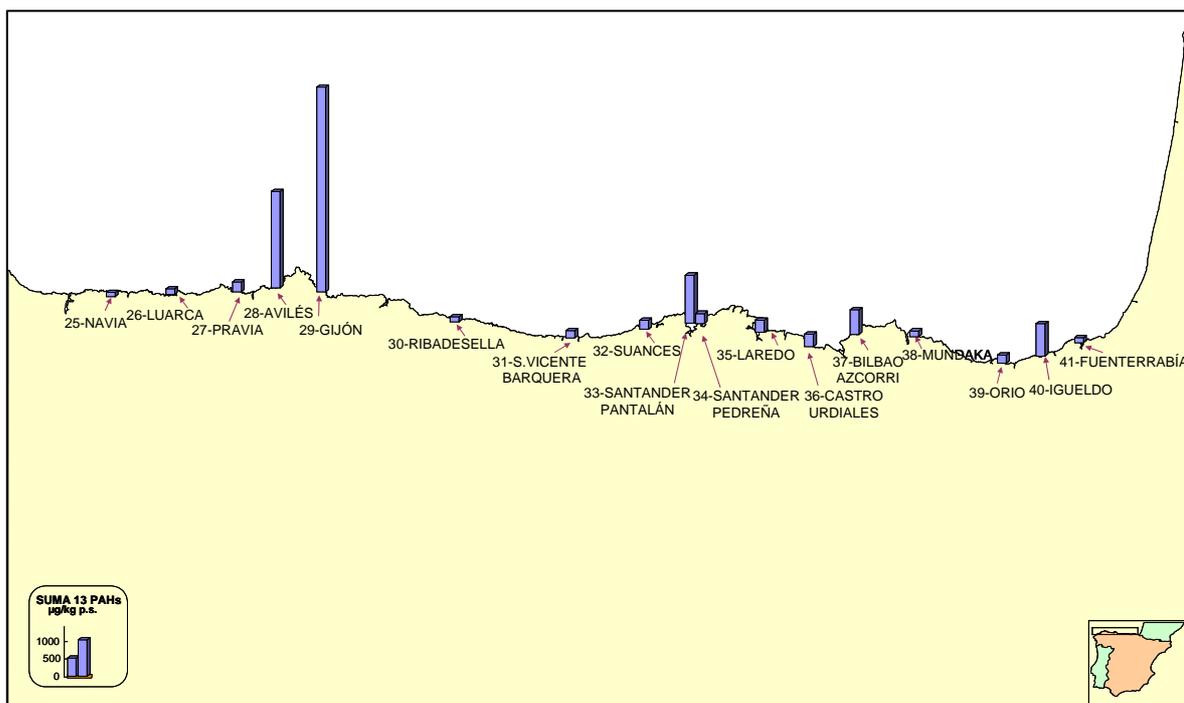


Figura 4.71. Suma de concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003

Únicamente en Bilbao-Azcorri se observa ahora un claro descenso, lo cual puede indicar que el aumento producido en Junio era consecuencia del vertido.

Nuevamente Gijón presenta los valores más altos, en esta ocasión por encima de los 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., que puede ser consecuencia de un vertido puntual ajeno al Prestige, lo cual es probable al tratarse de una zona fuertemente urbanizada e industrializada. También Avilés y

Santander Pantalán presentan una suma de concentraciones por encima de los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.

En Noviembre de 2003, no hay estaciones que presenten concentraciones por debajo de los 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Las concentraciones más bajas se encuentran en las estaciones de Navia y Luarca si bien estas han sufrido un aumento importante respecto a muestreos anteriores que podrían ser consecuencia del vertido ya que restos de fuel alcanzaron la parte occidental de Asturias en Septiembre-Octubre de 2003 (mapas situación de manchas CCMM-CESGA).

4.1.5.1.1. Distribución de los PAHs

Como se observa en la Figura 4.72, en Noviembre de 2003 desaparece el predominio de Criseno como caso general y se puede observar un perfil similar al anterior del vertido, donde el Fluoranteno y Pireno ya presentan porcentajes de participación similares e incluso superiores al Criseno. Las participaciones de BeP y BbF continúan siendo importantes como en anteriores muestreos.

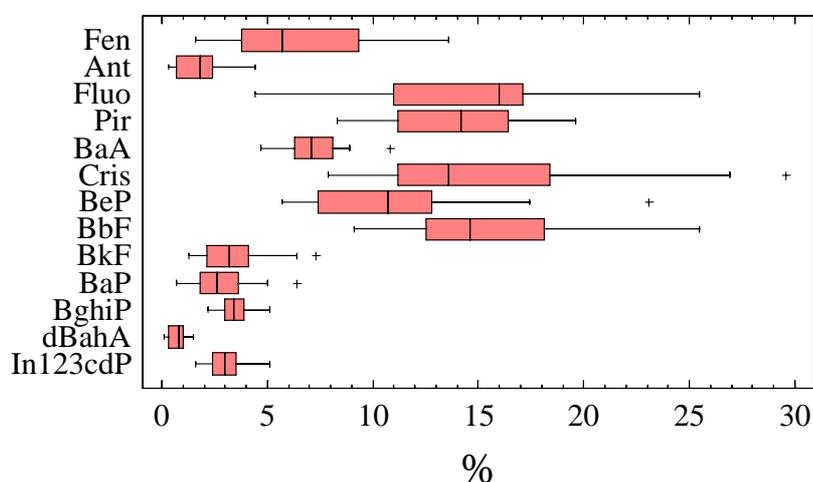


Figura 4.72. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003

En el diagrama de cajas de la Figura 4.72, se observan valores especialmente elevados de BaA y BaP en Gijón, BkF y BeP en Santander-Pantalán, éste último ya observado en

muestréos anteriores, y por último también Criseno en Castro-Urdiales una de las estaciones más afectadas por el vertido.

Utilizando las representaciones tipo radial (Figuras 4.73-4.76) se observa como aumenta considerablemente el número de estaciones con predominio de Fluoranteno volviendo a la situación anterior al vertido, a la vez que disminuyen las estaciones con predominio de Criseno. No obstante, en la Figura 4.73, se pueden ver perfiles todavía dominados por el Criseno, en estaciones fuertemente impactadas por el vertido como Laredo, Castro-Urdiales e Igueldo.

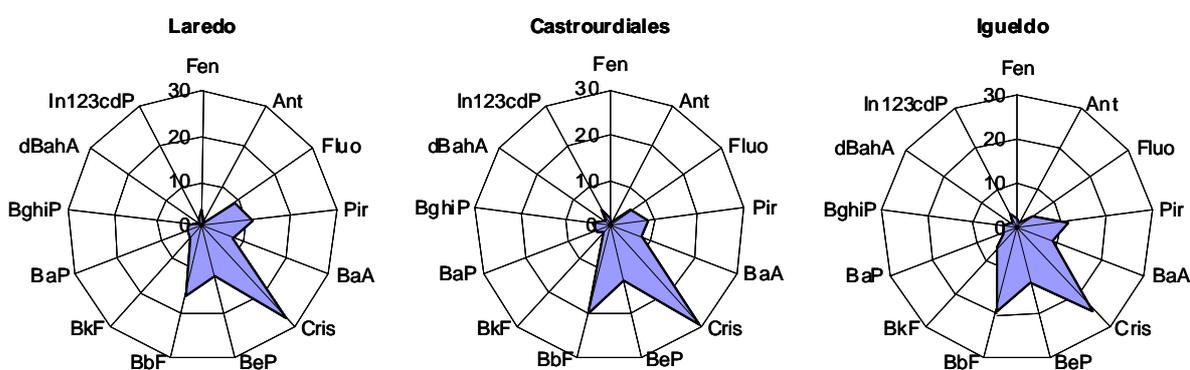


Figura 4.73. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

La estación de Bilbao-Azcorri (Figura 4.74), aunque afectada por el vertido también está crónicamente contaminada por hidrocarburos de origen industrial y urbano y a diferencia de las estaciones anteriores, en ésta predomina el Fluoranteno sobre el Pireno.

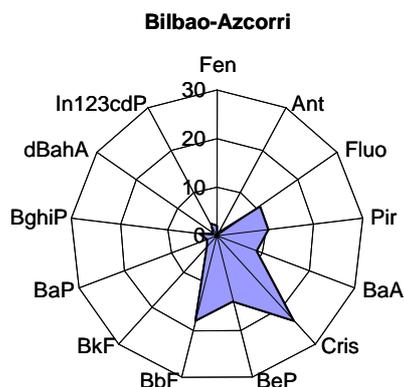


Figura 4.74. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

A continuación se muestran una serie de estaciones que comienzan a recuperar el perfil anterior al vertido, dominado por el Fluoranteno (Figura 4.75). No obstante, estaciones como San Vicente de la Barquera o Suances, muestran una contribución significativa de Criseno, que podría estar relacionada con la influencia del vertido del petrolero.

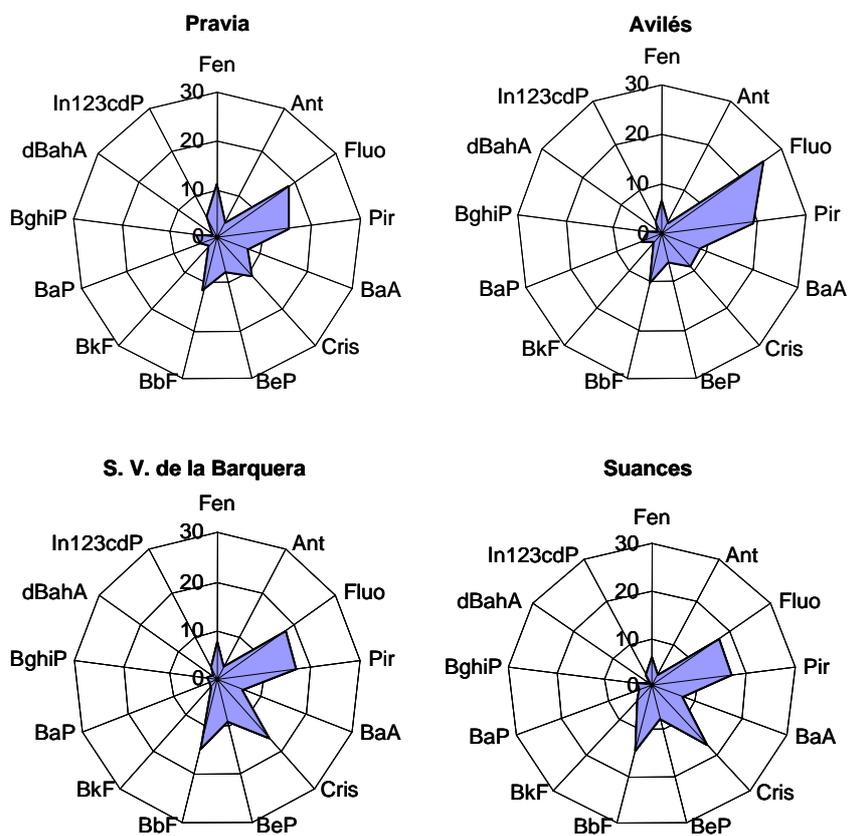


Figura 4.75. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Santander-Pantalán y Santander-Pedreña presentan el perfil habitual antes y después del vertido, dominado por BeP y BbF (Figura 4.76) y Fuenterrabía dominado por Pir.

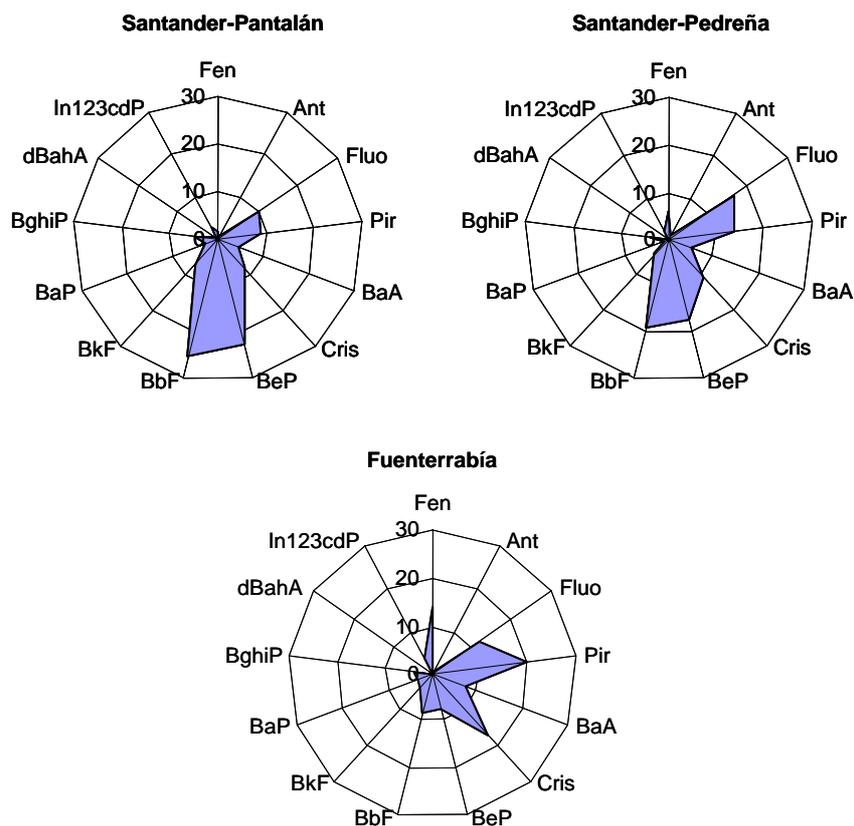


Figura 4.76. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.77, se pueden ver los hidrocarburos predominantes en cada una de las estaciones estudiadas en Noviembre de 2003 así como los aumentos/descensos respecto al muestreo de Junio. Como se ha dicho anteriormente restos de fuel alcanzaron diversas playas de la costa accidental de Asturias en Septiembre-Octubre 2003, lo cual podría ser la causa del aumento de los niveles de PAHs observado en Navia, cuyo perfil, está ahora dominado por el Criseno. También aumentaron los niveles de PAHs en Luarca, pero ésta estación es interior y tiene un perfil dominado por el Fluoranteno, típicamente pirolítico. Las estaciones de Laredo, Castro-Urdiales e Igueldo (Figura 4.72) mantienen el predominio de Criseno de anteriores muestreos, aunque éste es menos acusado.

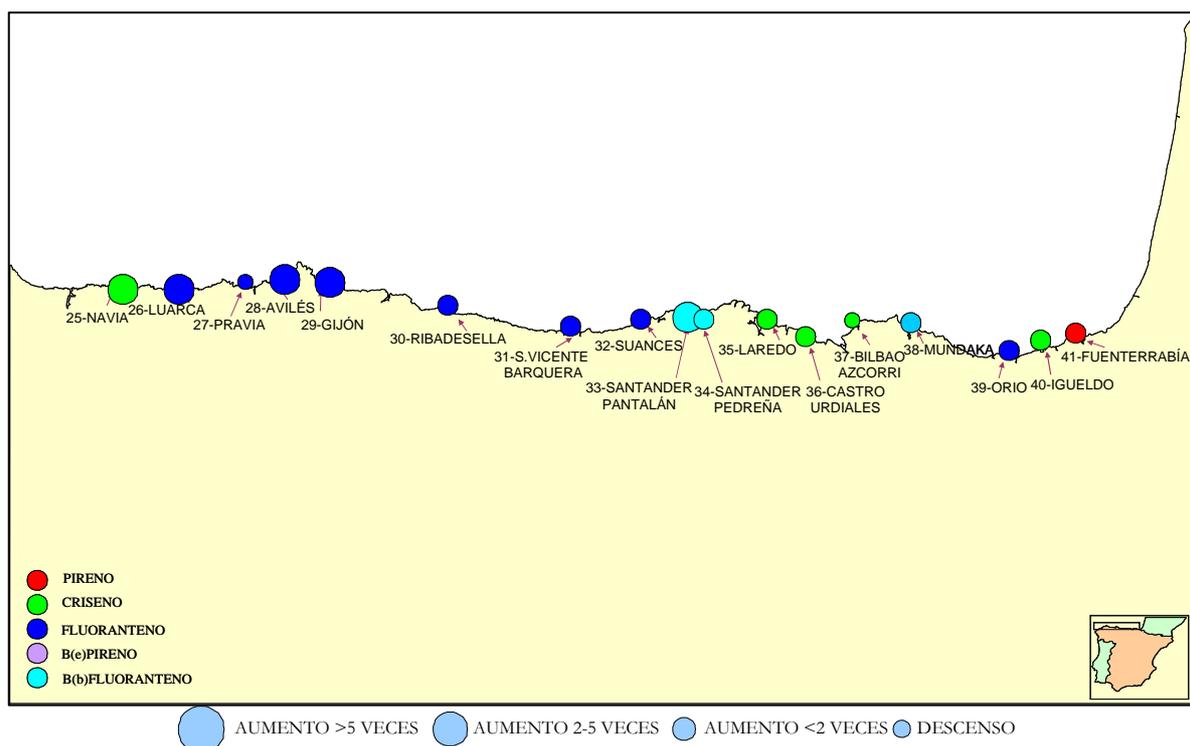


Figura 4.77. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003. Aumento/descenso respecto a Junio 2003

4.1.5.1.2. Relaciones Isoméricas

Se puede observar en la Figura 4.78, que en Noviembre de 2003 no hay ninguna estación con una contribución exclusivamente petrogénica. Estaciones como Castro-Urdiales, Laredo o Igueldo presentan en este caso una contribución mixta. Comienza a desaparecer la huella del “Prestige”.

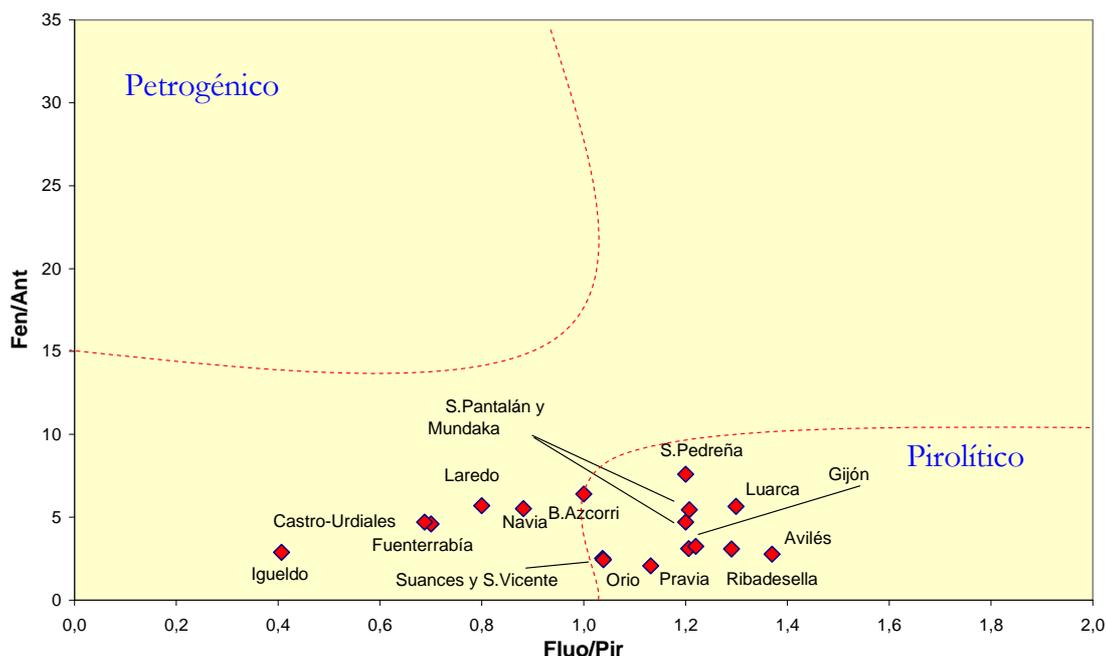


Figura 4.78. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre 2003

Por último, en la Figura 4.79 se representan el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003. Nuevamente, la zona comprendida entre Pravia y Gijón presenta los valores más elevados, tanto de BaP como de la relación BaA/Cris. La suma de 13PAHs en Avilés y Gijón en Noviembre de 2003 (2643 y 5619 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. respectivamente) fueron las más elevadas a lo largo de todo el estudio, exceptuando Corrubedo en Febrero-Marzo de 2003. Porcentajes de BaP alrededor del 6-7% y fundamentalmente relaciones BaA/Cris muy próximas a 1, además de indicar un aporte continuo de contaminantes indican una mayor contribución relativa de PAHs procedentes del uso de combustibles (carbón, madera) que de los vehículos de motor (Dickhut et al., 2000) que es coherente con la industria existente en esta zona.

En este muestreo también muestra esta característica Luarca, donde se había producido un fuerte aumento respecto al muestreo anterior, con lo que este elevado porcentaje de BaP puede significar una contaminación reciente.

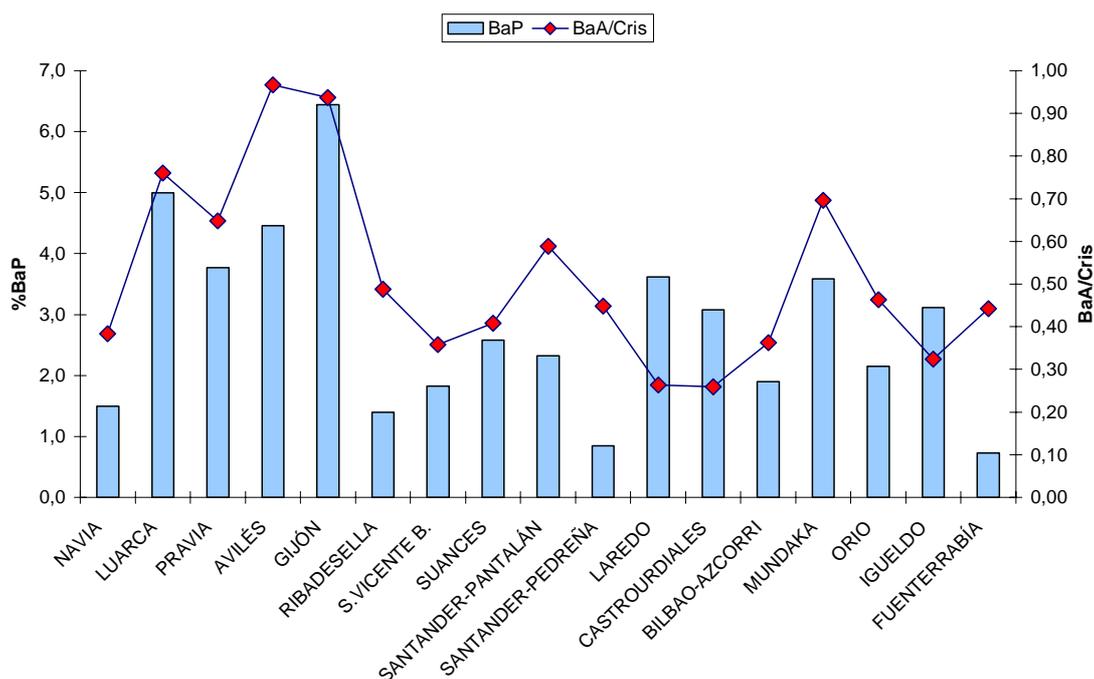


Figura 4.79. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003

A continuación en la Tabla 4.21, se resume de forma esquemática, las principales conclusiones en cuanto a los aportes principales, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003.

Disminuye el número de estaciones donde el principal aporte petrogénico es derivado del Prestige. El principal aporte en la costa Cantábrica es ahora pirolítico, aunque en este grupo de estaciones, todavía en algunos casos se aprecia aporte petrogénico, aunque no mayoritario.

Tabla 4.21. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Noviembre de 2003 en la costa cantábrica.

Predominio de Criseno		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (NO AFECTADAS PRESTIGE)	
Laredo, Castro-Urdiales e Igueldo	Pir > Fluo	Luarca, Pravia, Aviles, Gijón, Ribadesella,	Predominio de Fluo
		Santander-Pantalán, Santander-Pedreña y Mundaka	Predominio de BbF
APORTE PRINCIPAL: MIXTO PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO (CON APORTE PETROGÉNICO)	
Bilbao-Azcorri	Fluo > Pir	San Vicente de la Barquera, Suances y Orio	Predominio de Fluo
Navia	Pir > Fluo	Fuenterrabía	Predominio de Pir

Finalmente en la Tabla 4.22, se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2003.

Tabla 4.22. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	15.8	294	Gijón	6.4	CastroUrdiales	5.73	13.6	Ribadesella	1.61	S.Pantalán
Ant	4.51	90.8	Gijón	1.39	CastroUrdiales	1.83	4.40	Ribadesella	0.34	B.Azcorri
Fluo	35.2	939	Gijón	16.0	Navia	16.0	25.5	Avilés	4.43	Igueldo
Pir	37.0	770	Gijón	17.5	Mundaka	14.2	19.6	Fuenterrabía	8.3	CastroUrdiales
BaA	17.0	605	Gijón	7.52	Navia	7.1	10.8	Gijón	4.7	S.Pantalán
Cris	32.0	646	Gijón	14.45	Luarca	13.6	29.6	CastroUrdiales	7.9	S.Pantalán
BeP	28.4	389	Gijón	8.79	Luarca	10.7	23.1	S.Pantalán	5.7	Avilés
BbF	35.8	820	Gijón	13.32	Luarca	14.6	25.5	S.Pantalán	9.1	Luarca
BkF	8.15	235	Gijón	1.83	Ribadesella	3.18	7.28	S.Pantalán	1.32	Ribadesella
BaP	7.27	362	Gijón	1.03	Fuenterrabía	2.58	6.44	Gijón	0.73	Fuenterrabía
BghiP	10.6	191	Gijón	3.79	Fuenterrabía	3.39	5.13	Mundana	2.22	S.Vicente B.
dBahA	2.31	50.9	Gijón	0.19	Luarca	0.76	1.45	Laredo	0.13	Luarca
In123cdP	7.43	228	Gijón	2.21	Fuenterrabía	2.95	5.13	Mundaka	1.57	Fuenterrabía
Σ13PAHs	272	5619	Gijón	116	Navia	-	-	-	-	-

4.1.5.2. Costa de Galicia

En Noviembre de 2003, el área comprendida entre La Guardia y Arosa, poco afectada por el vertido, muestra un aumento en la mayoría de las estaciones consecuencia del descenso generalizado de Junio 2003 (Figura 4.80).

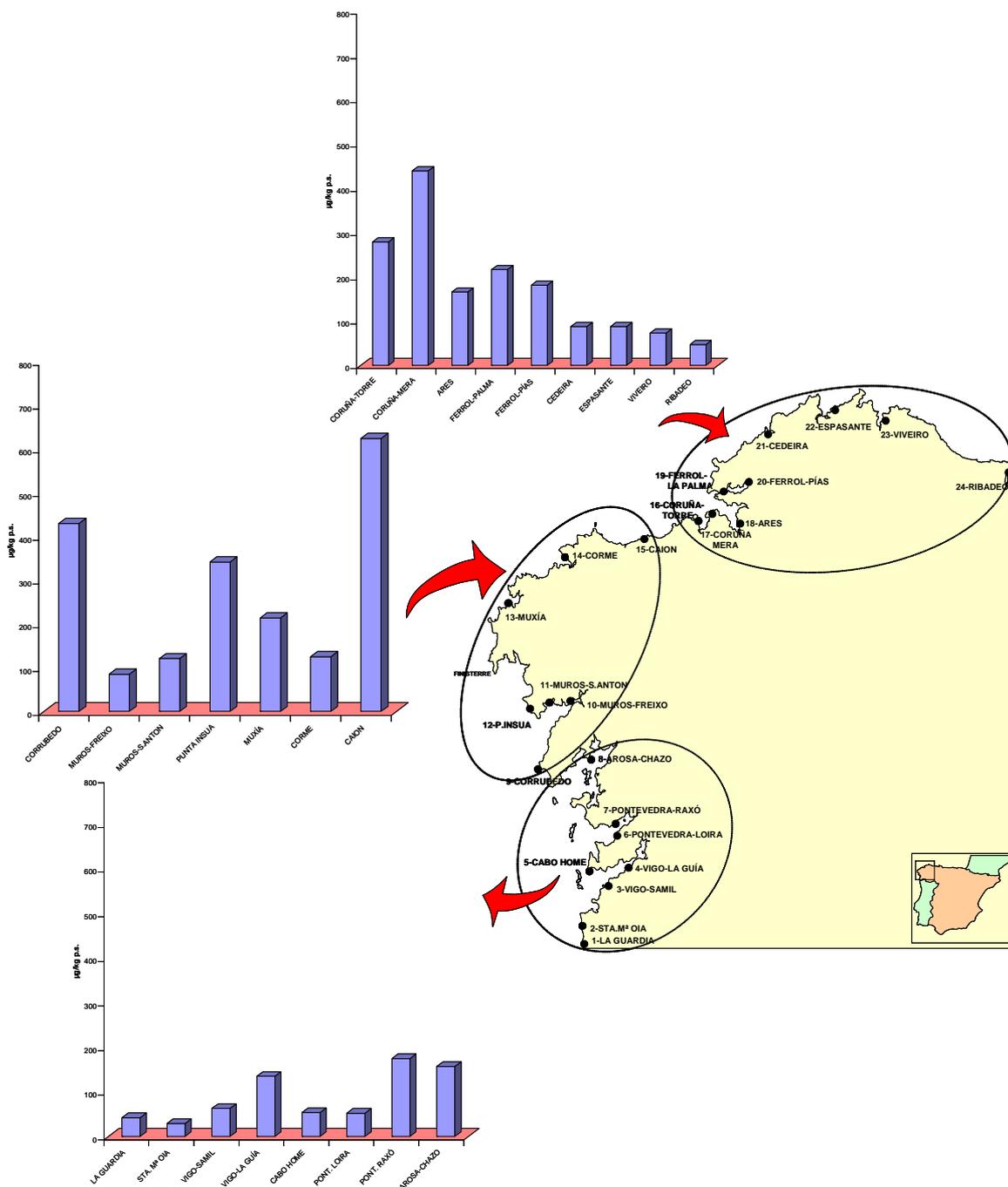


Figura 4.80. Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2003

Solamente dos estaciones se apartan de esta tendencia: la estación de Arosa-Chazo, donde prácticamente se mantienen los niveles de contaminación, y la de Pontevedra-Raxó que tuvo un importante aumento en Junio, y sufre ahora un descenso significativo.

En el norte de Galicia, entre A Coruña y Ribadeo, se observa un aumento en todas las estaciones, pero en la mayoría de los casos, los niveles son similares a los de Octubre de 2000, antes del vertido. En el caso de las estaciones de A Coruña, las sumas de concentraciones son inferiores a las que presentaban en Octubre de 2000, lo que nuevamente, podría indicar unos niveles particularmente altos elevados en esa fecha.

Las estaciones más afectadas hasta Junio de 2003 (Corrubedo, Punta Insua o Caion) sufren un descenso en la suma de 13 PAHs. Sin embargo, Muxía y Corme que en Junio, habían recuperado niveles anteriores al vertido, sufren un repunte en las concentraciones, probablemente debido a la removilización de fuel (Bernabéu et al., 2006) o a llegadas tardías del mismo. En todas estas estaciones, no obstante, los niveles se mantienen por encima de los encontrados en Octubre de 2000, lo que indicaría que todavía no han alcanzado la situación previa al vertido del petrolero.

Por último, en las estaciones interiores de la ría de Muros, se observan niveles similares a los previos al vertido, incluso en la estación de Muros-S.Antón que había sufrido una contaminación puntual en Junio de 2003.

En Noviembre de 2003, los niveles más altos siguen apareciendo en estaciones de la zona más impactada como Caión y Corrubedo, aunque los niveles son más próximos a los de estaciones crónicamente contaminadas como Coruña-Mera.

4.1.5.2.1. Distribución de los PAHs

Al igual que en Junio de 2003, en el diagrama de cajas de la Figura 4.81, se observa que se mantiene el predominio de Fluoranteno y Pireno, aunque todavía hay determinadas estaciones con una elevada participación de Criseno, como Corrubedo, Punta Insua, Muxía y Caion, indicando que aún no se ha recuperado la situación previa al vertido.

Se mantienen los porcentajes altos de Antraceno en La Guardia y Sta. M^a de Oia y se observan altos porcentajes de BkF en Corrubedo y de dBahA en Punta Insua y Caion. Por último también hay un alto porcentaje de In123cdP en Ares, indicativo de contaminación de origen pirolítico.

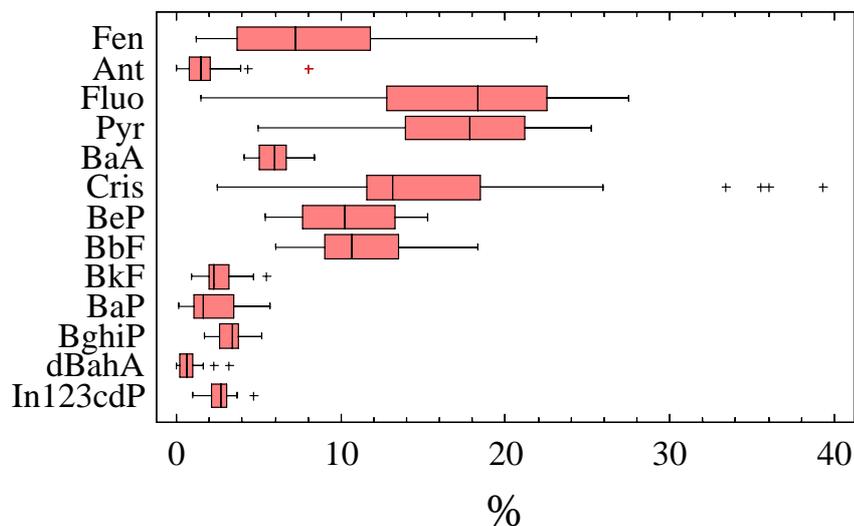


Figura 4.81. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2003

Utilizando las representaciones tipo radial, las estaciones fuertemente impactadas por el vertido siguen presentando un perfil dominado por el Criseno (Figura 4.82). A continuación se muestran de izquierda a derecha, estaciones de mayor a menor grado de afectación en la costa gallega.

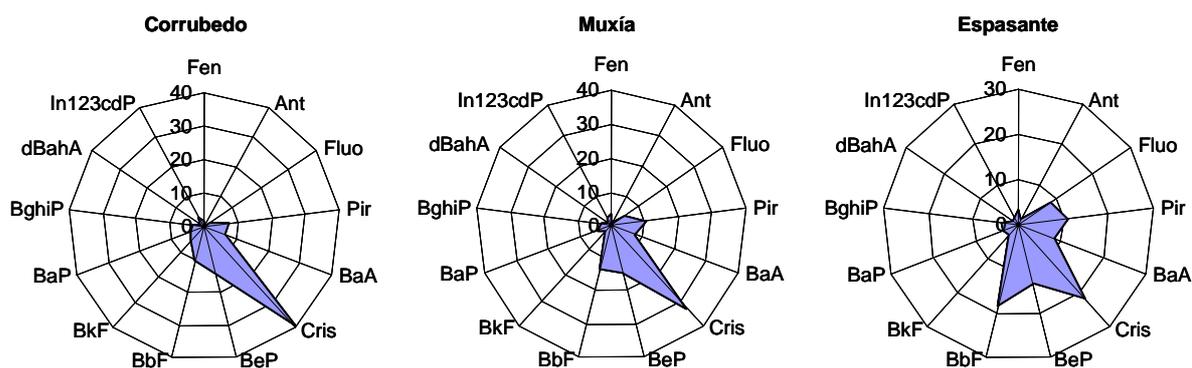


Figura 4.82. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

A continuación en la Figura 4.83, también se muestran perfiles dominados por el Fluoranteno como Pontevedra-Loira y Arosa-Chazo (en total 9 de 24; 37.5%) y otras dominadas por el Pireno como las estaciones de Ferrol, cuyo número ha aumentado considerablemente (8 de 24; >33%).

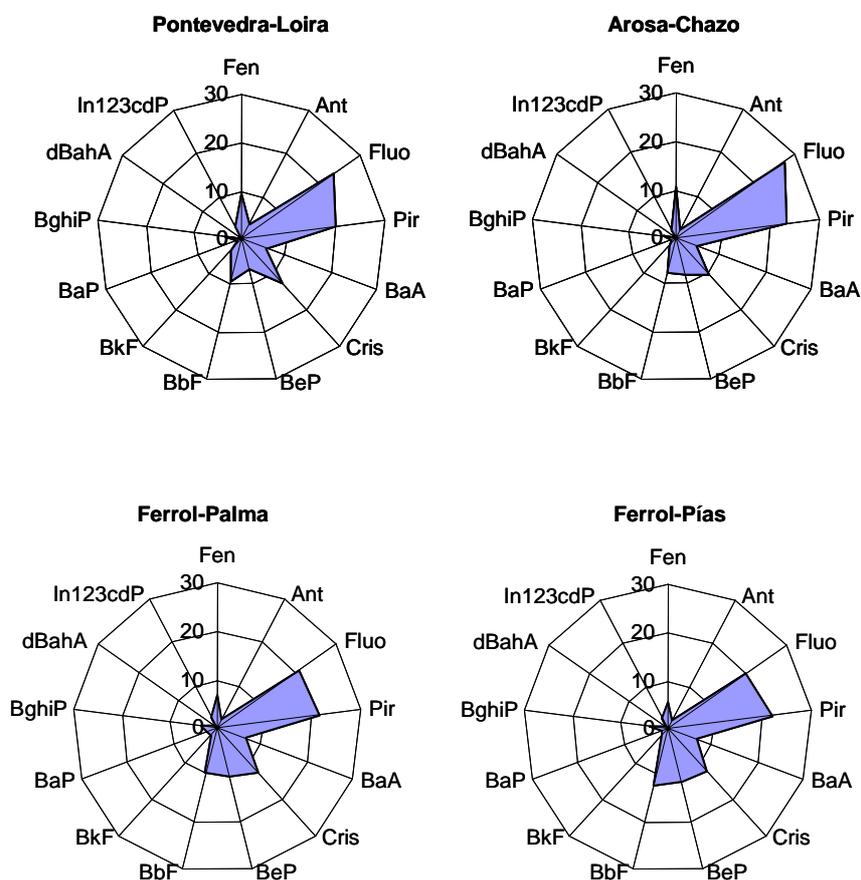


Figura 4.83. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

La estación de Sta. M^a de Oia presenta un perfil dominado por el Fenantreno, habitual en las estaciones con niveles de concentración bajos (suma de 13 PAHs < 50 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$).

Se observa en la Figura 4.84, como la zona comprendida entre Corrubedo y Caión mantiene un claro predominio de Criseno, con aumentos en estaciones como Muxía o Corme. Debido a que como se ha comentado anteriormente, las concentraciones observadas en Junio son generalmente más bajas que en los muestreos de Otoño-Invierno, en general se observa un aumento de las concentraciones a lo largo de toda la costa gallega.

Solo se observan descensos en estaciones donde el impacto del vertido era todavía importante en Junio (P.Insua, Corrubedo o Caión) y que compensaba el descenso estacional. También en estaciones donde hubo vertido puntuales en Junio, como Muros S.Anton y Pontevedra-Raxó.

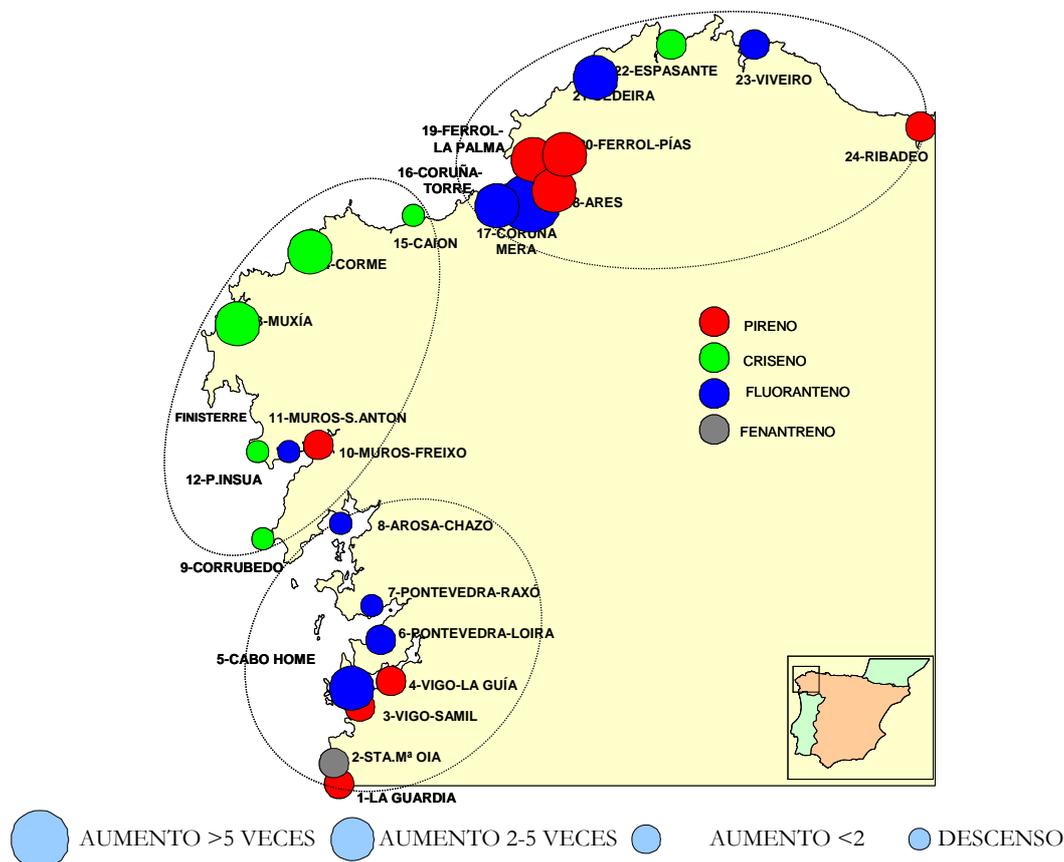


Figura 4.84. PAHs predominantes en mejillón silvestre en Noviembre 2003. Aumento y disminución respecto a Junio 2003

4.1.5.2.2. Relaciones Isoméricas

La representación gráfica de la Figura 4.85, muestra un perfil parecido al de Junio de 2003, con un gran número de estaciones con contribución mixta (petrogénico y pirolítico). Entre las estaciones que resultaron afectadas, únicamente Punta Insua muestra una clara contribución petrogénica, mientras que el resto de estaciones como Corrubedo, Muxía, Caión o Corme muestran una contribución mixta.

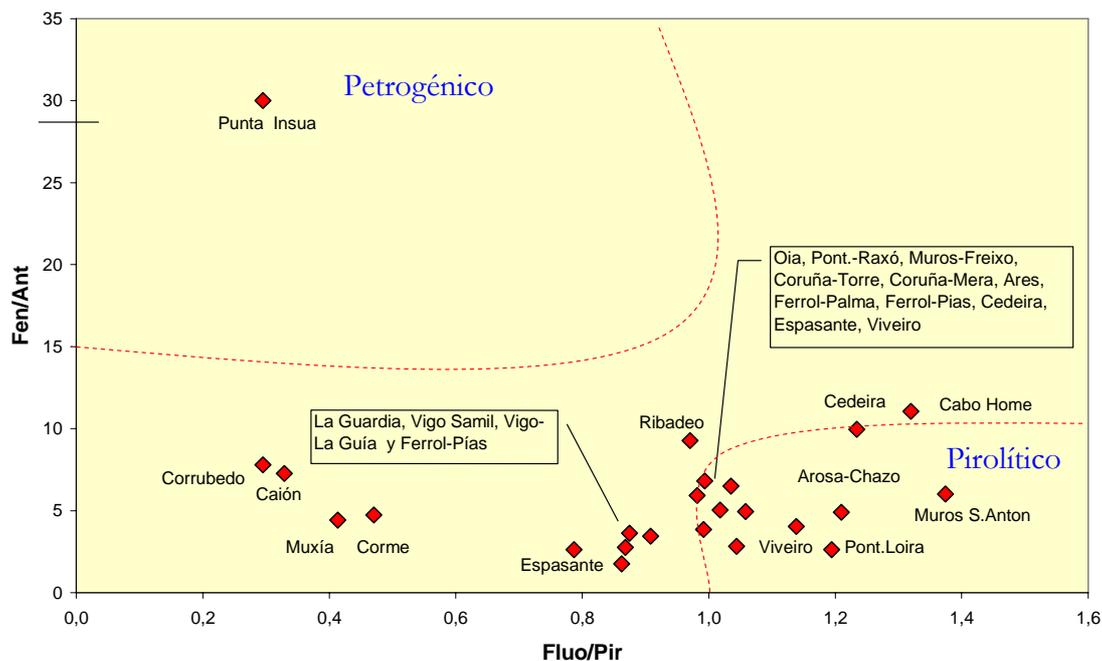


Figura 4.85- Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre 2003

Por último en la Figura 4.86 se representa el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2003. En general los porcentajes de BaP, son similares a los observados en Junio de 2003 y los valores más altos se siguen observando en estaciones impactadas entre Corrubedo y Caión indicando su procedencia del vertido. En las estaciones afectadas por el vertido no hay correlación entre el BaP y BaA/Cris.

Las relaciones BaA/Cris más altas se observan en el área comprendida entre Coruña y Ferrol (igual que en el muestreo anterior) así como en Vigo-La Guía, todas ellas estaciones con cierto grado de contaminación crónica.

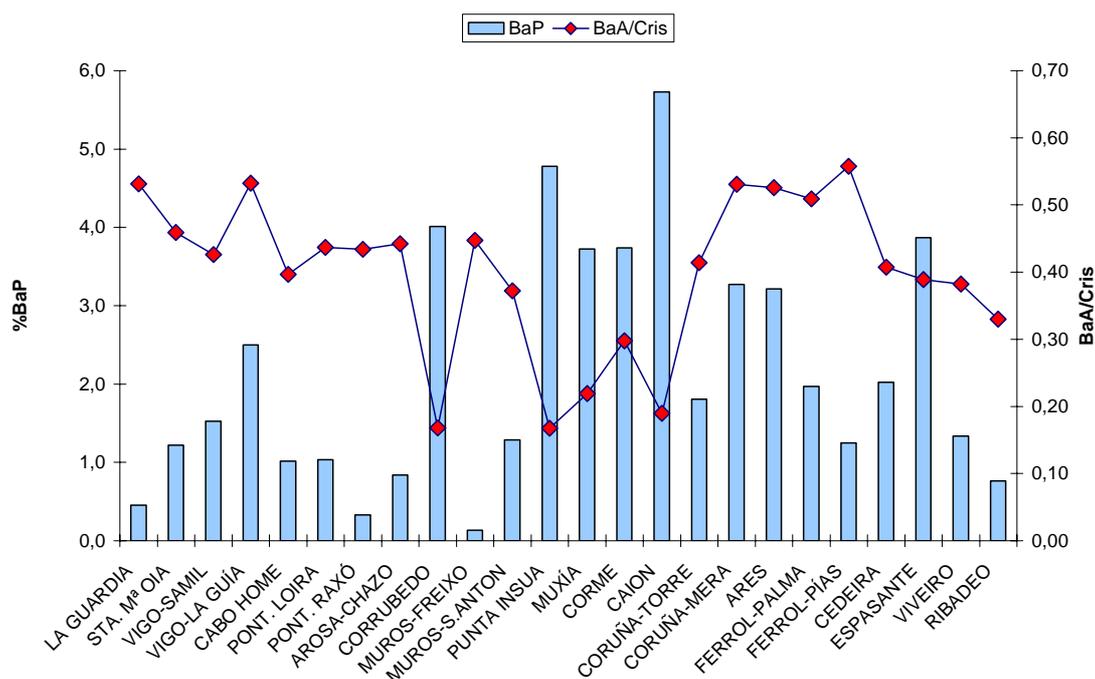


Figura 4.86- Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2003

A continuación en la Tabla 4.23 se resume esquemáticamente los principales aportes contaminantes, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas en la costa de Galicia en Noviembre de 2003. La contribución de PAHs procedentes del Prestige continúa manteniéndose en todo el área comprendida entre Corrubedo y Caión (salvo estaciones interiores) y en Espasante. Los niveles de PAHs observados en el resto de estaciones de la costa gallega tienen un origen principalmente pirolítico, con aportes petrogénicos localizados en estaciones como las de Ferrol (ya observado en todos los muestreos) y en este caso Vigo-La Guía, Muros-Freixo o Ares.

Tabla 4.23. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Noviembre de 2003 en la costa de Galicia.

Predominio de CRISENO		Otros Predominios	
Estación	Particularidad	Estación	Particularidad
APORTE PRINCIPAL: PETROGÉNICO (PRESTIGE)		APORTE PRINCIPAL: PIROLÍTICO	
Corrubedo, Punta Insua, Muxía, Corme, Caion y Espasante	Pir > Fluo	Pontevedra-Raxó, Arosa-Chazo, Muros-S.Anton, Coruña-Torre, Coruña-Mera, Cedeira y Viveiro	Predominio de Fluo
		APORTE PRINCIPAL: PIROLITICO (CON APORTE PETROGÉNICO)	
		Vigo-La Guía, Muros-Freixo, Ares, Ferrol-Palma y Ferrol-Pías	Predominio de Pir
		NO REPRESENTATIVAS (<50-75µg/kg p.s)	
		Cabo Home, Pontevedra-Loira,	Predominio de Fluo
		La Guardia, Vigo- Samil, y Ribadeo	Predominio de Pir
		Sta. M ^a de Oia	Predominio de Fen

Finalmente en la Tabla 4.24 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2003.

Tabla 4.24. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre 2003

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	7.61	28.8	Mera	2.88	Vigo-Guía	7.26	21.9	Oia	1.22	Caion
Ant	1.57	5.84	Mera	<LD	Pta. Insua	1.50	7.95	L. Guardia	0	Pta. Insua
Fluo	13.03	78.0	Mera	5.04	Pta. Insua	18.3	27.5	Arosa Ch.	1.48	Pta. Insua
Pir	21.7	73.7	Mera	4.96	Oia	17.8	25.2	Muros F.	5.00	Pta. Insua
BaA	8.53	42.1	Caion	1.29	Oia	5.79	8.17	Vigo-Guía	4.06	Ribadeo
Cris	18.8	222	Caion	2.81	Oia	13.2	39.3	Corrubedo	7.90	Ribadeo
BeP	12.7	82.4	Caion	2.51	La Guardia	10.1	15.3	Ribadeo	5.43	Cabo Home
BbF	13.4	109	Caion	2.52	La Guardia	10.6	18.3	Espesante	6.03	La Guardia
BkF	3.41	29.6	Caion	0.47	Ribadeo	2.26	5.53	Corrubedo	0.94	Muros F.
BaP	2.02	35.8	Caion	0.11	Muros F.	1.67	5.73	Caion	0.13	Muros F.
BghiP	3.56	17.8	Caion	0.99	Oia	3.39	5.15	Ares	1.72	Pont. Raxó
dBahA	0.57	14.5	Caion	<LD	Pont. Loira	0.56	3.20	Pta. Insua	0	Pont. Loira
In123cdP	2.82	17.3	Caion	<LD	Oia	2.69	4.74	Ares	1.01	Oia
Σ13PAHs	130	625	Caion	29.1	Oia	-	-	-	-	-

4.1.6 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PAHs DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE (NOVIEMBRE 2004)

4.1.6.1. Costa Cantábrica

En la Figura 4.87 se observa como en Noviembre de 2004, dos años después del vertido, 9 de las 17 estaciones estudiadas (>52%) presentan concentraciones dentro del rango entre 100 y 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Nuevamente Gijón presenta la suma de concentraciones más elevada (>2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) si bien son valores habituales en esta estación. También Santander-Pantalán presenta concentraciones superiores a los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.

Las estaciones más afectadas por el vertido como Laredo, Castro-Urdiales, Bilbao-Azcorri y especialmente Igueldo continúan su descenso presentando concentraciones comparables a las anteriores al vertido.

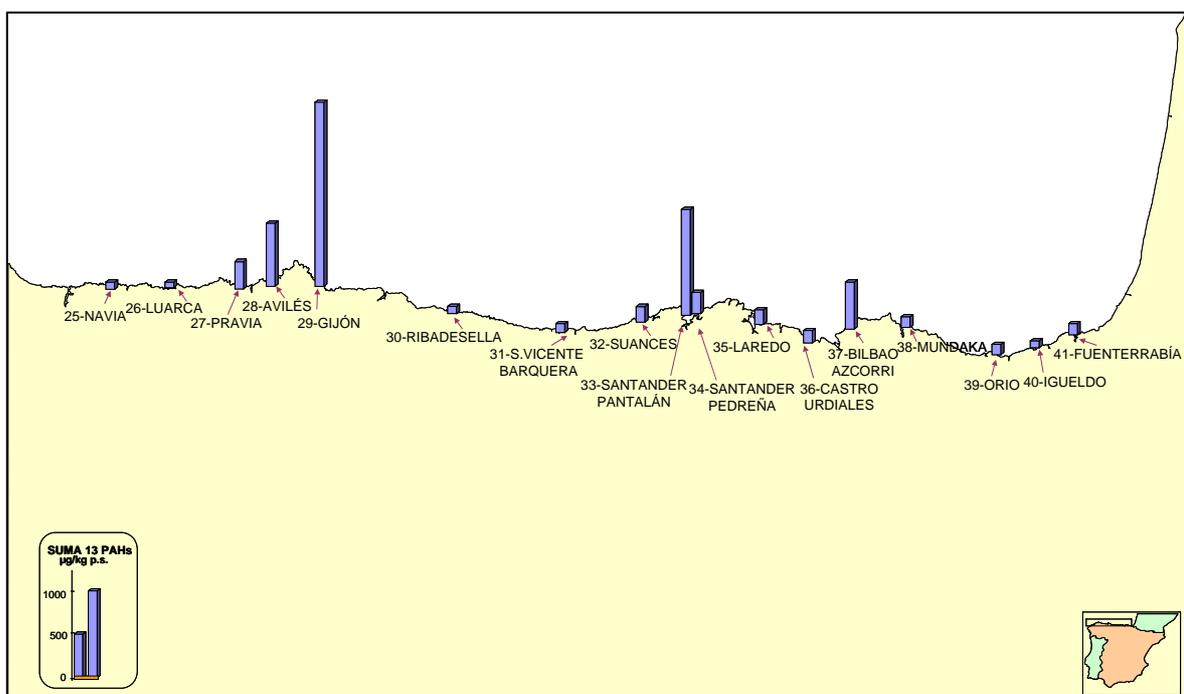


Figura 4.87. Suma de concentraciones en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004

Navia, Luarca, Ribadesella e Igueldo presentan concentraciones inferiores a $100\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Igueldo, que fue la estación más afectada por el vertido en la costa Cantábrica, experimentó un drástico descenso respecto a los niveles encontrados un año antes, que superaban los $800\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.

4.1.6.1.1. Distribución de los PAHs

El diagrama de cajas de la Figura 4.88, muestra un perfil similar al de Noviembre de 2003 y de Octubre de 2000 antes del vertido. Ya no hay predominio de Criseno, ni tampoco hay ya valores anormalmente elevados de este hidrocarburo.

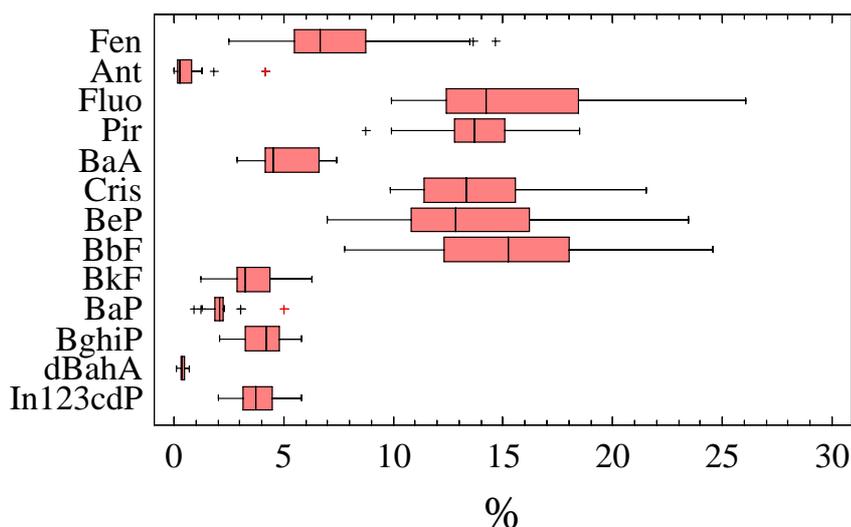


Figura 4.88. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004.

Porcentajes especialmente altos de Fenantreno se observan en dos puntos que corresponden con las estaciones de Luarca y Navia, algo que es habitual en puntos con un bajo nivel de contaminación. Nuevamente Navia, presenta altos porcentajes de Antraceno (>4%) mientras que en la mayoría de las estaciones el porcentaje de participación del Antraceno apenas alcanza el 1%. Se ha observado una importante contribución de Antraceno en Navia en varios muestreos antes y después del Prestige aunque no en todos, lo que parece indicar que es consecuencia de vertidos puntuales discontinuos en el tiempo. Por último se pueden ver en el diagrama de cajas otros puntos anómalos con una baja participación de Pireno que corresponde a Santander-Pantalán y valores bajos (Navia) y altos (Pravia y Laredo) de BaP.

Utilizando las representaciones tipo radial se comprueba, como hecho reseñable, que dos años después del vertido, únicamente en Suances predomina el Criseno (Figura 4.89). En ésta estación también predominaba el Criseno en Octubre de 2000, aunque ahora

predomina el Pireno sobre el Fluoranteno. Esto puede indicar una contaminación crónica de origen petrógeno en esta estación.

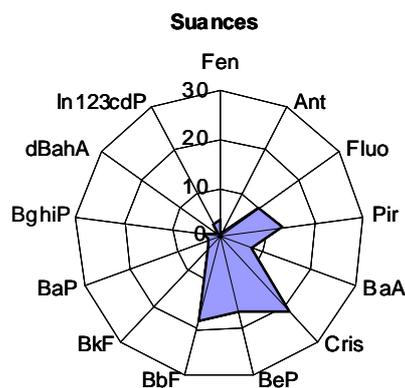


Figura 4.89. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Se muestran también a continuación, perfiles característicos de estaciones, en las que predomina el Fluoranteno (Figura 4.90), tales como como Pravia y Avilés que presentan perfiles similares a los de Octubre de 2000 (antes del vertido).

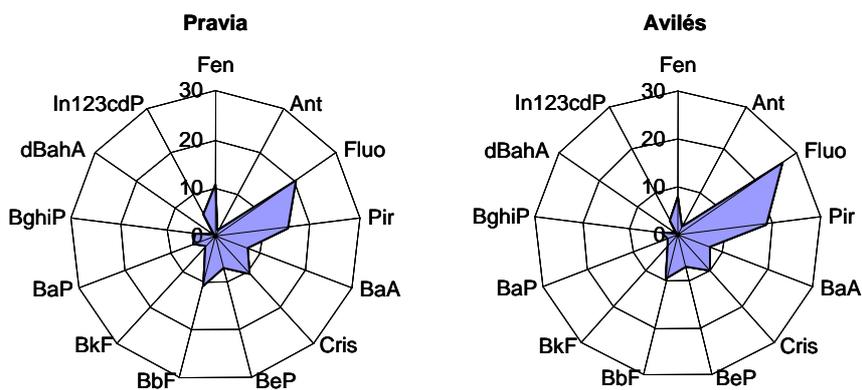


Figura 4.90. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Las estaciones de Santander-Pantalán y Santander-Pedreña muestran perfiles conservativos desde Octubre del 2000 hasta la fecha de este muestreo, dominados por BeP y BbF. Además, hay estaciones como Laredo o San Vicente de la Barquera, que presentan en este muestreo perfiles también dominados por estos hidrocarburos, aunque de forma menos acusada (Figura 4.91)

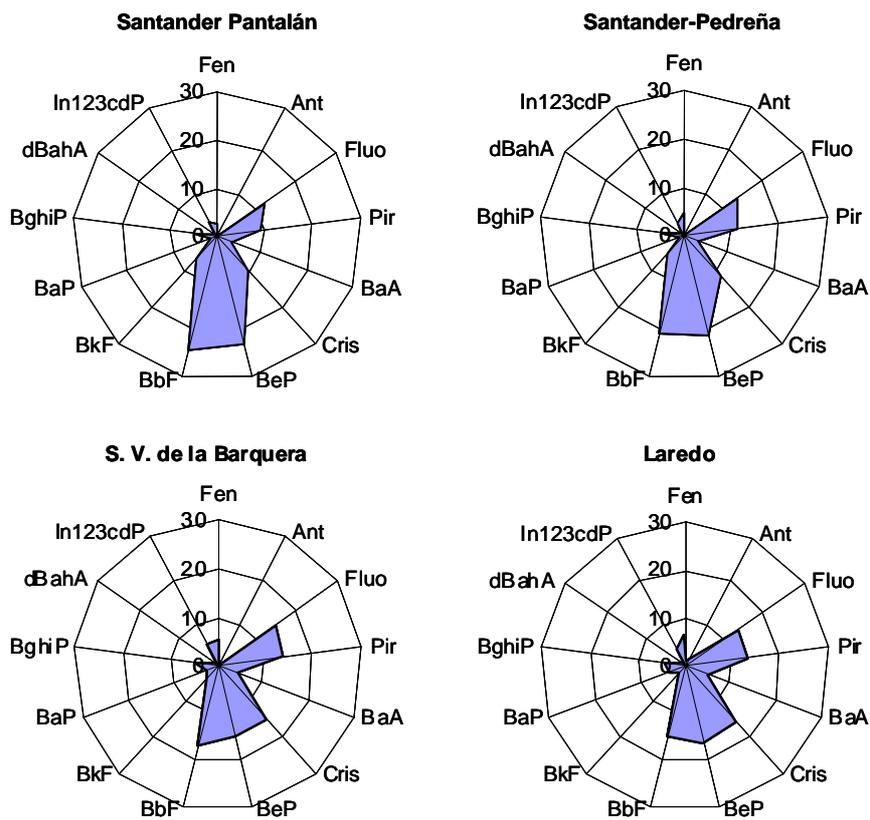


Figura 4.91. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

Por último, Fuenterrabía continúa mostrando un perfil específico dominado por el Pireno como en los muestreos de Febrero, Junio y Noviembre de 2003 (Figura 4.92).

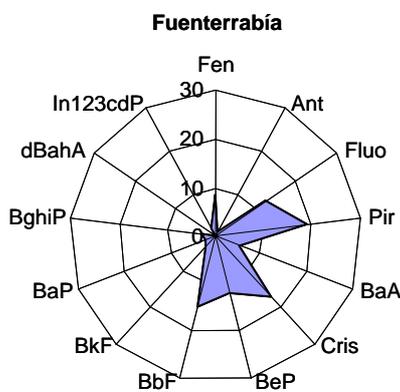


Figura 4.92. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.93, se pueden ver los hidrocarburos predominantes en cada una de las estaciones estudiadas en Noviembre de 2004 así como los aumentos/descensos respecto al muestreo de Noviembre de 2003. Únicamente predomina el Criseno en Suances, aunque su origen en este muestreo parece ser ajeno al vertido. Por otro lado las concentraciones observadas, son del mismo orden que en Noviembre de 2003 indicando la ausencia de aportes extraordinarios durante este periodo.

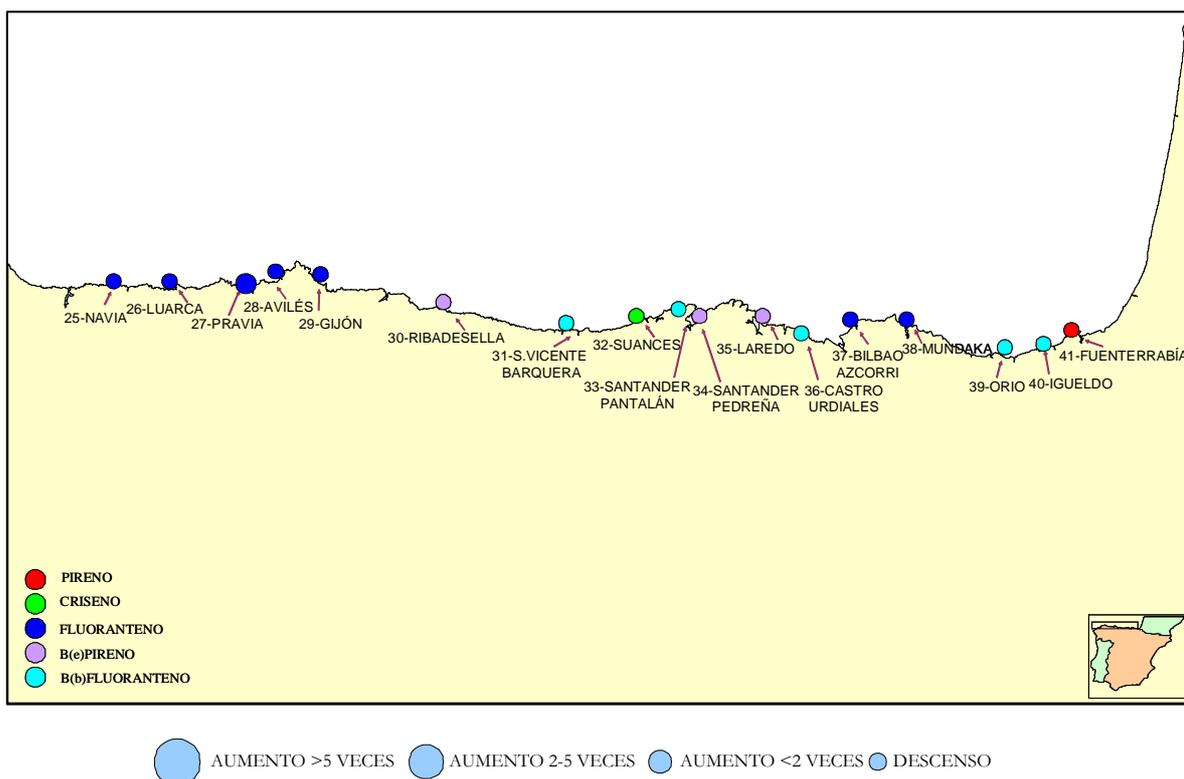


Figura 4.93. PAHs predominantes en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004. Aumento/descenso respecto a Noviembre de 2003

4.1.6.1.2. Relaciones Isoméricas

En la Figura 4.94 se representa la relación de Fen/Ant y Fluo/Pir en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004, indicativo del origen de la contaminación. La mayoría de las estaciones presentan una contribución mixta en cuanto el origen; únicamente Orio presenta unas características que la sitúan en la zona de contribución petrogénica y estaciones como Pravia, Avilés o Bilbao Azcorri muestran una relación indicativa de contribución pirolítica.

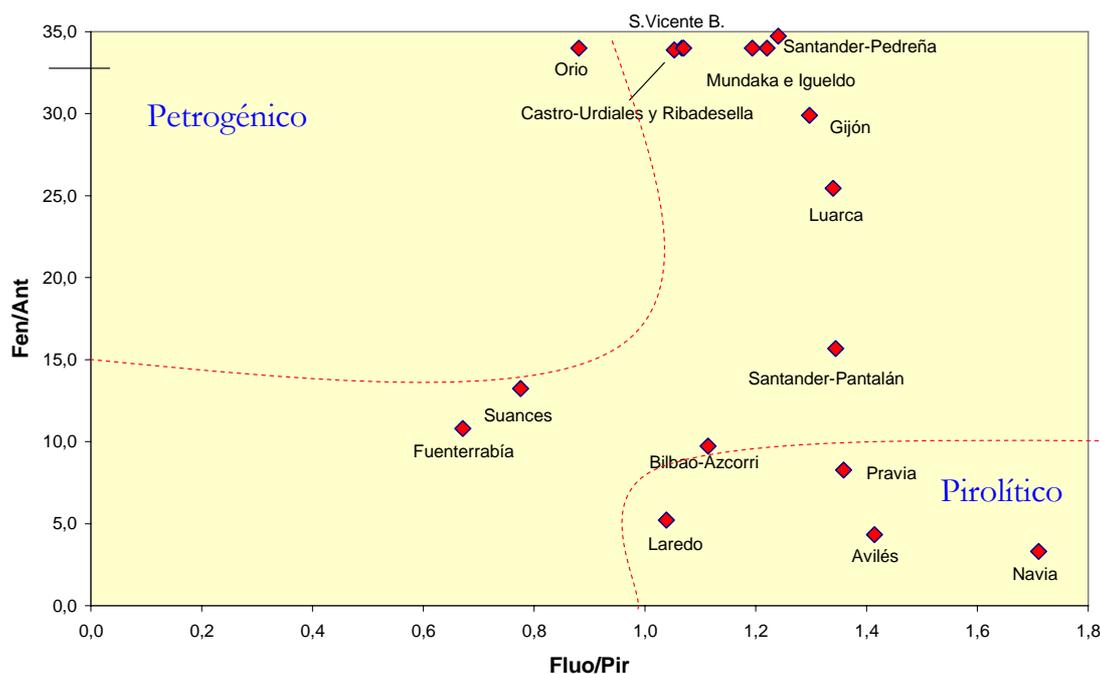


Figura 4.94. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre 2004

Por último, en la Figura 4.95, se representan el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa cantábrica en Noviembre de 2004. Nuevamente, el entorno Pravia-Gijon-Avilés presenta los valores más elevados tanto de BaP (solo Pravia) como de la relación BaA/Cris, aunque con datos más bajos que en muestreos anteriores. De acuerdo con la distribución espacial de emisiones al aire de BaP (tn/año) disponible en EMEP (“European Monitoring and Evaluation Programme”) ésta zona se encuentra entre las que mayores emisiones de BaP presenta en España y en Europa (**Hauck et al., 2008**).

En general, salvo casos puntuales, los porcentajes de BaP son inferiores al 2% que son los más bajos a lo largo de todo el estudio. También la relación BaA/Cris con valores entorno a 0.3 son relativamente bajos en relación a anteriores muestreos.

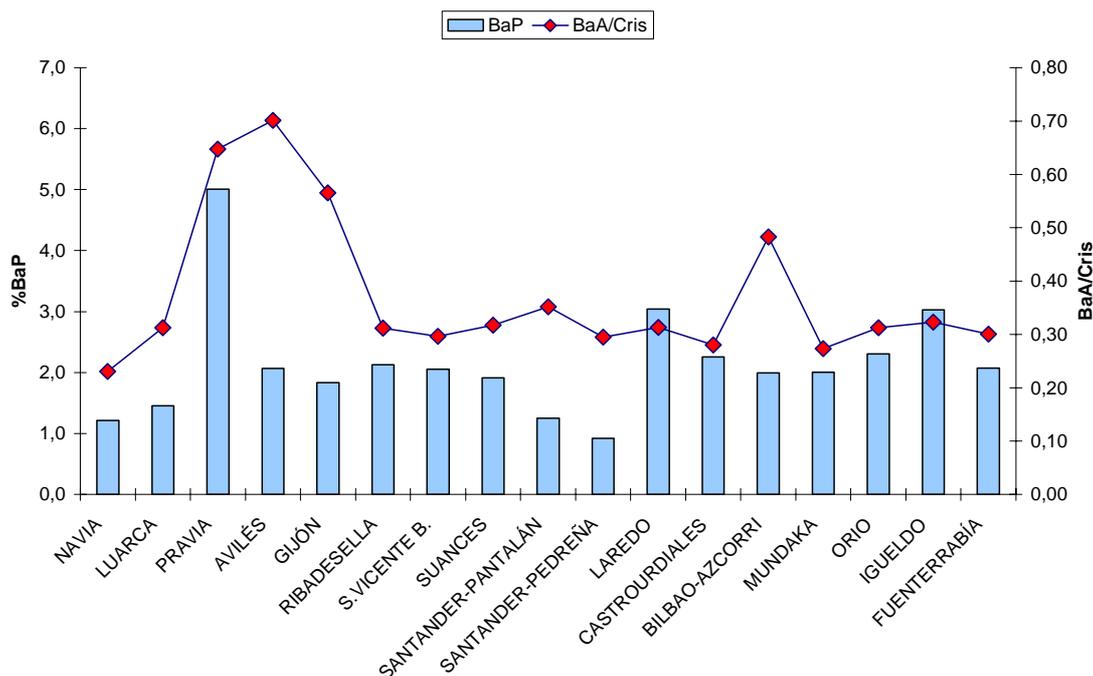


Figura 4.95- Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004

A continuación en la Tabla 4.25, se resume de forma esquemática las principales conclusiones en cuanto a los aportes principales, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004.

En este muestreo desaparece definitivamente la “huella” del Prestige y ya no hay estaciones donde la principal fuente sea petrogénica derivada de éste. Salvo en Suances, el principal aporte en la costa Cantábrica es, como en Octubre de 2000, pirolítico. Localmente hay aportes petrogénicos en estaciones próximas a puertos o zonas turísticas (puertos deportivos).

Tabla 4.25. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Noviembre de 2004 en la costa Cantábrica

PAH predominante	Estaciones	Particularidad	APORTE PRINCIPAL
CRISENO	Suances	Pir > Fluo	PETROGÉNICO
FLUORANTENO	Navia	Alto porcentaje de Ant	PIROLÍTICO
	Luarca, Pravia, Avilés, Gijón y Bilbao-Azcorri		
B(b)FLUORANTENO	Santander-Pantalán, Castro-Urdiales, Igueldo y San Vicente de la Barquera	Fluo > Pir	PIROLÍTICO
	Orio	Pir > Fluo	MIXTO: PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO)
PIRENO	Fuenterrabía		
B(e)PIRENO	S.Pedreña, Ribadesella y Laredo	Fluo > Pir	

Finalmente en la Tabla 4.26 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre de 2004.

Tabla 4.26. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa Cantábrica en Noviembre 2004

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fen	10.7	285	Gijón	5.62	S.Vicente	6.64	14.6	Luarca	2.50	S.Pantalán
Ant	0.48	13.2	Avilés	<LD	3 Estaciones	0.27	4.13	Navia	0	3 Estaciones
Fluo	19.9	391	Gijón	9.25	Igueldo	14.2	26.1	Avilés	9.93	Suances
Pir	21.8	301	Gijón	7.58	Igueldo	13.7	18.5	Fuenterrabía	8.75	S.Pantalán
BaA	6.58	51.3	Gijón	2.14	Luarca	4.53	7.38	B.Azcorri	2.88	Navia
Cris	22.1	247	Gijón	6.87	Luarca	13.3	21.5	Suances	9.88	S.Pantalán
BeP	15.9	285	S.Pantalán	8.78	Navia	12.8	23.4	S.Pantalán	7.09	Pravia
BbF	22.9	299	S.Pantalán	4.90	Luarca	15.2	24.6	S.Pantalán	7.80	Luarca
BkF	4.35	92.5	Gijón	0.78	Luarca	3.24	6.30	S.Pantalán	1.24	Luarca
BaP	2.71	38.9	Gijón	0.91	Luarca	2.05	5.01	Pravia	0.92	S.Pedreña
BghiP	6.20	74.0	Gijón	1.70	Navia	4.18	5.81	Mundaka	2.09	Navia
dBahA	0.63	11.7	Gijón	<LD	Navia	0.35	0.71	Mundaka	0.10	Navia
In123cdP	6.27	81.1	Gijón	1.64	Navia	3.75	5.82	Igueldo	2.03	Navia
Σ13PAHs	140	2119	Gijón	62.8	Luarca	-	-	-	-	-

4.1.6.2. Costa de Galicia

Como se puede observar en la Figura 4.96, en Noviembre de 2004, dos años después del vertido, los niveles más altos de concentración de PAHs se observan al igual que en Octubre de 2000 en puntos cercanos a importantes núcleos urbanos e industriales, como las estaciones de A Coruña, Ferrol y Vigo. No obstante, se observa un descenso general en los niveles de PAHs en toda la costa de Galicia respecto a Octubre de 2000, lo que podría indicar un menor aporte crónico de contaminantes. Como dato, es de destacar que si en Octubre de 2000 había cuatro estaciones con suma de 13PAHs superior a $500\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$, en Noviembre de 2004 la suma de concentraciones más alta se observa en Coruña-Mera con $350\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$

Únicamente en Ferrol-Palma se mantienen los mismos niveles que en el año 2000 y en estaciones del área más afectada por el vertido, prácticamente se han recuperado los niveles previos al accidente, excepto en Muxía y Caion donde todavía están ligeramente por encima. En la ría de Muros, se observa un gradiente de concentraciones, descendiendo éstas hacia el exterior desde Muros Freixo a Punta Insua, como en la situación previa al vertido. Las estaciones de Coruña-Mera y Coruña-Torre presentan los niveles más altos de toda Galicia, aunque bastante inferiores a los de Octubre de 2000. Datos previos a Octubre de 2000 en la estación de Coruña-Torre parecen indicar que en fechas previas a dicho muestreo pudo haber un vertido puntual en esta estación.

En la zona entre Cedeira y Viveiro moderadamente afectada por el vertido, se observan niveles similares a los anteriores al vertido.

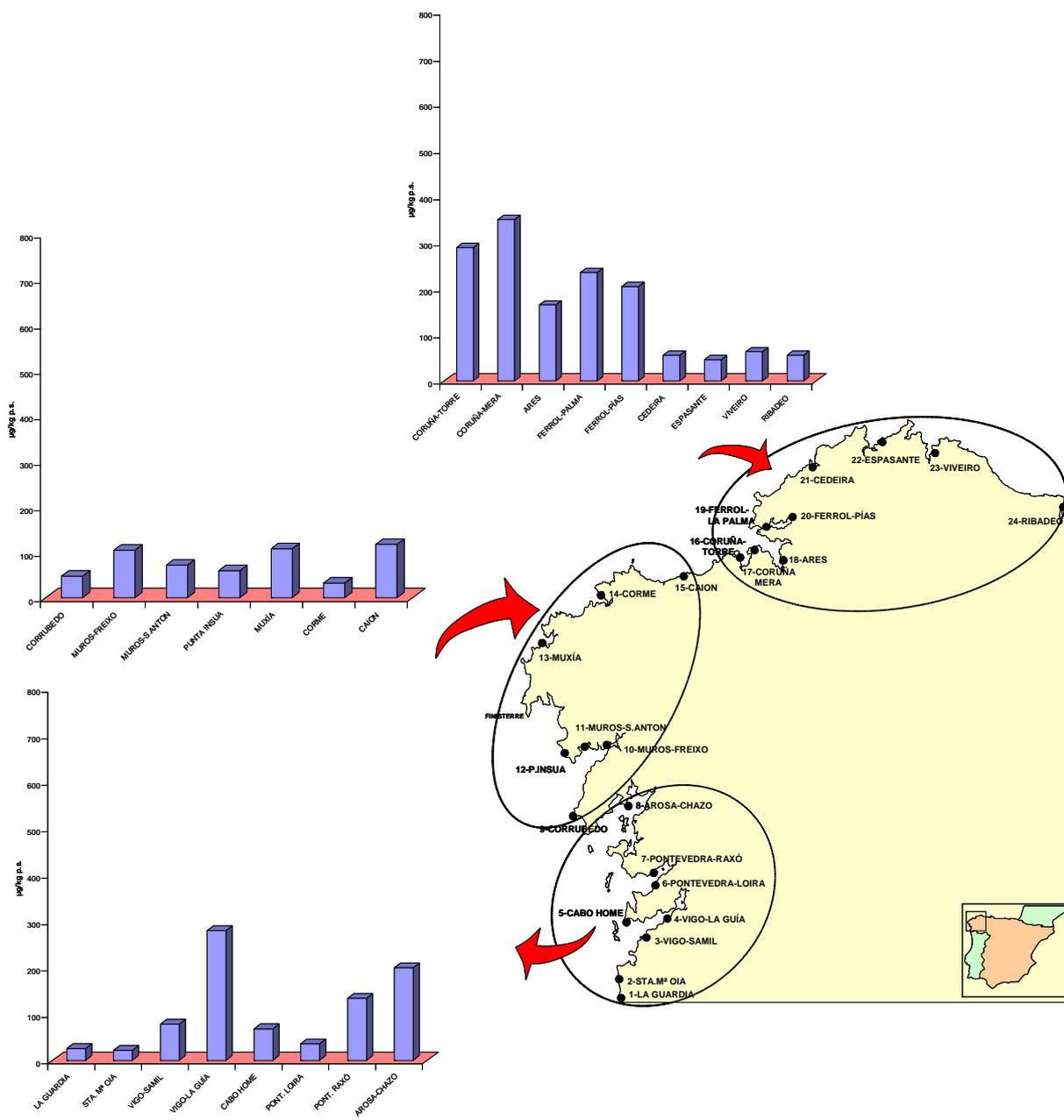


Figura 4.96. Concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2004

4.1.6.2.1. Distribución de los PAHs

En la Figura 4.97, se muestra el diagrama de cajas que muestra un predominio más marcado de Fluoranteno y Pireno, especialmente del primero, que en anteriores muestreos. En este muestreo, únicamente hay dos estaciones con porcentajes anormalmente altos de Criseno (Caion y Punta Insua), probablemente relacionado con el vertido.

El resto de valores anormalmente por encima o debajo del rango intercuartílico se corresponde con estaciones cuya suma de concentraciones no supera los 50-75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. con lo que es menos preciso.

Oia presenta nuevamente un porcentaje elevado de Antraceno. En Abril de 2004, (Martínez-Gómez et al., 2004) midieron la estabilidad de la membrana lisosomal (indicador de efecto incluido en los Programas de Monitoring de efectos biológicos desarrollados por OSPAR) en hemocitos de mejillón silvestre de Oia y otros puntos a lo largo de la costa gallega y cantábrica. Esta estación considerada, a priori, como control por sus bajos niveles de PAHs mostró valores indicativos de cierto grado de contaminación correlacionándose significativamente con los PAHs de tres anillos, pudiendo indicar algún tipo de aporte antrópico.

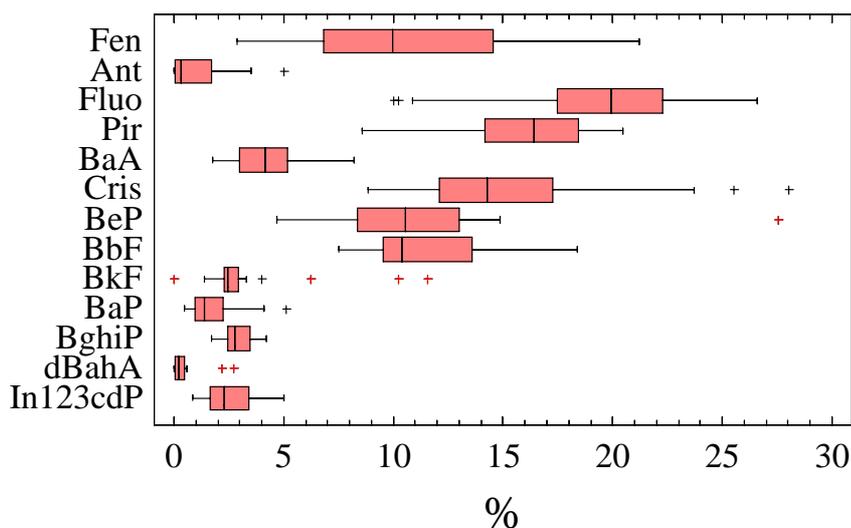


Figura 4.97. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2004.

Utilizando representaciones tipo radial se aprecia como en las estaciones fuertemente afectadas por el vertido (Figura 4.98), continúa el predominio de Criseno. Este no es tan acusado como en anteriores muestreos y además, excepto en Caion, el Fluoranteno predomina sobre el Pireno, al contrario que en muestreos precedentes, indicando una mayor contribución del aporte de hidrocarburos de origen urbano e industrial.

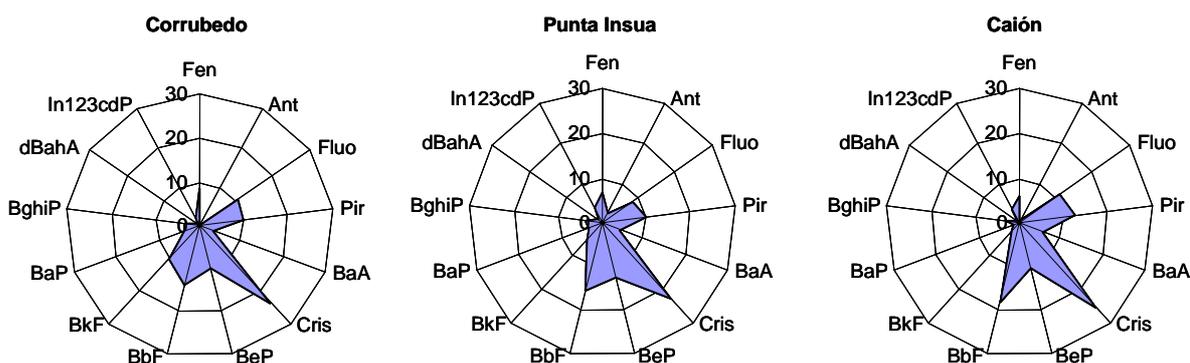


Figura 4.98. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

También se observa un importante aumento de las estaciones con predominio de Fluoranteno (en total 13 de 24, >54%) mientras que sólo Corme, presenta un ligero predominio de Pireno. Las estaciones de Ferrol, presentan en esta ocasión, predominio de Fluoranteno, pudiendo indicar una mayor contribución pirolítica (Figura 4.99).

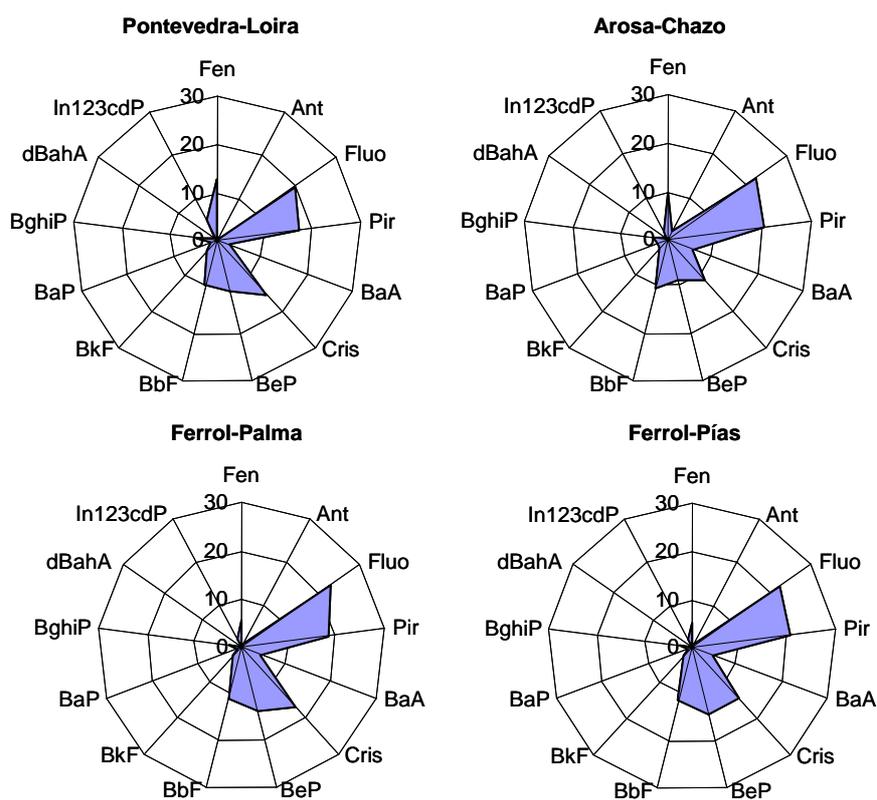


Figura 4.99. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.100, se puede observar como el Fluoranteno es ahora el componente más mayoritario, salvo en estaciones del área afectada donde, en determinadas estaciones,

aunque las sumas de 13 PAHs prácticamente han vuelto a niveles anteriores al vertido, todavía predomina el criseno. Este hecho también se ha descrito después del vertido del Erika (Tronczynski et al., 2004) y en estudios de degradación, 18 años después del vertido del Exxon Valdes. Se ha comprobado como al disminuir con el tiempo la concentración de todos los PAHs, la fracción representada por el criseno y sus homólogos respecto al total, aumentaba con la degradación (Boehm et al., 2008).

En general, en toda la costa, los niveles se mantienen del mismo orden respecto al muestreo de Noviembre de 2003 y se observan descensos en estaciones todavía impactadas por el vertido un año antes (entre Corrubedo y Caión). Solamente hay un aumento significativo respecto al año anterior, en la estación de Vigo-La Guía, donde como se ha comentado anteriormente hubo un vertido de hidrocarburos a finales de Agosto del 2004, pero cuya influencia parece poco probable 3 meses después.

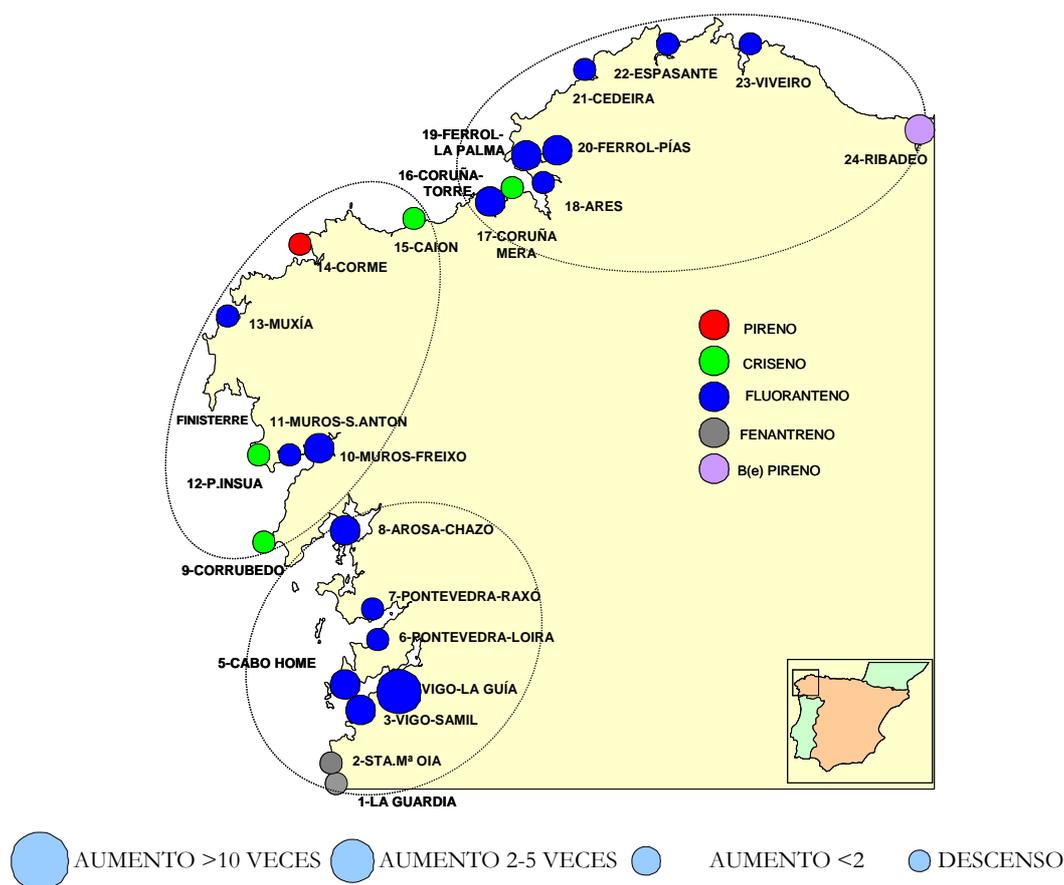


Figura 4.100. PAHs predominantes en mejillón silvestre de Galicia en Noviembre de 2004. Aumentos y descensos de niveles respecto a Noviembre 2003

4.1.6.2.2. Relaciones Isoméricas

En Noviembre de 2004, como se puede observar en la Figura 4.101, no hay ninguna estación cuya contaminación tenga un origen claramente petrogénico, la gran mayoría presentan una contribución mixta, incluyendo las estaciones más afectadas por el vertido.

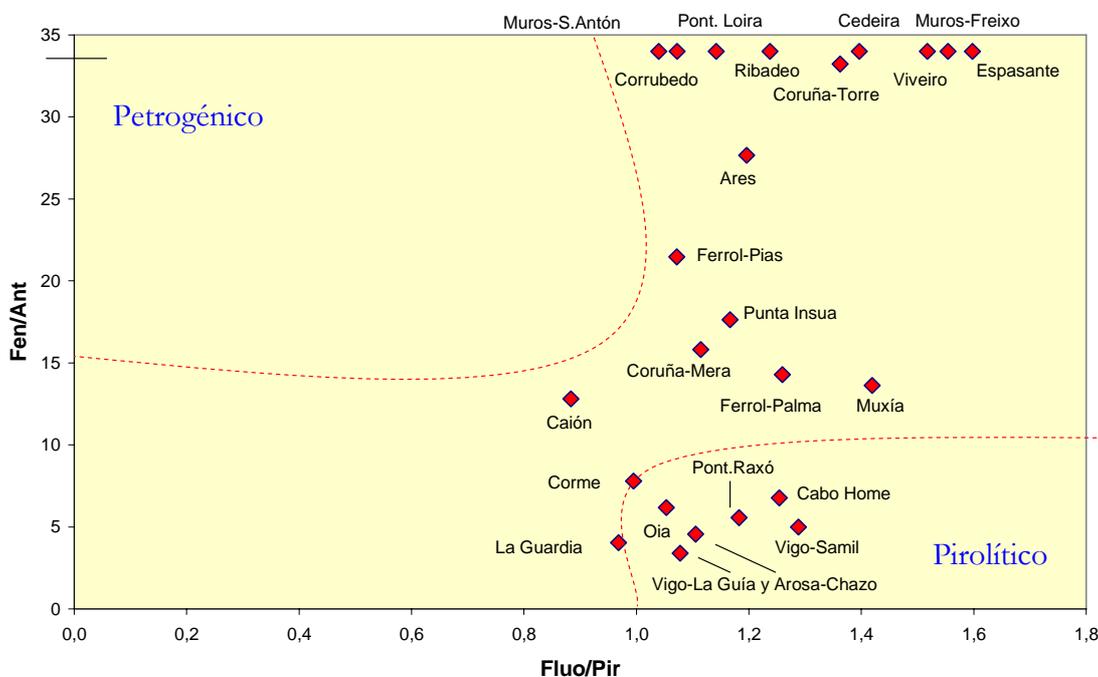


Figura 4.101. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2004

Por último en la Figura 4.102, se representa el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2004. El porcentaje de BaP, presenta un valor especialmente alto en Cabo Home y también en dos estaciones afectadas por el vertido como Corrubedo y Punta Insua, pudiendo tener su origen en fenómenos de removilización de fuel enterrado. Aparte de estas estaciones, las situadas en importantes núcleos urbanos e industriales, Vigo-La Guía y Coruña-Torre presentan los valores más elevados aunque pueden considerarse bajos (menores del 3%).

Las relaciones BaA/Cris más altas se observan en el área comprendida entre Coruña y Ferrol (igual que en el muestreo anterior) así como en Vigo-La Guía, todas ellas estaciones con cierto grado de contaminación crónica.

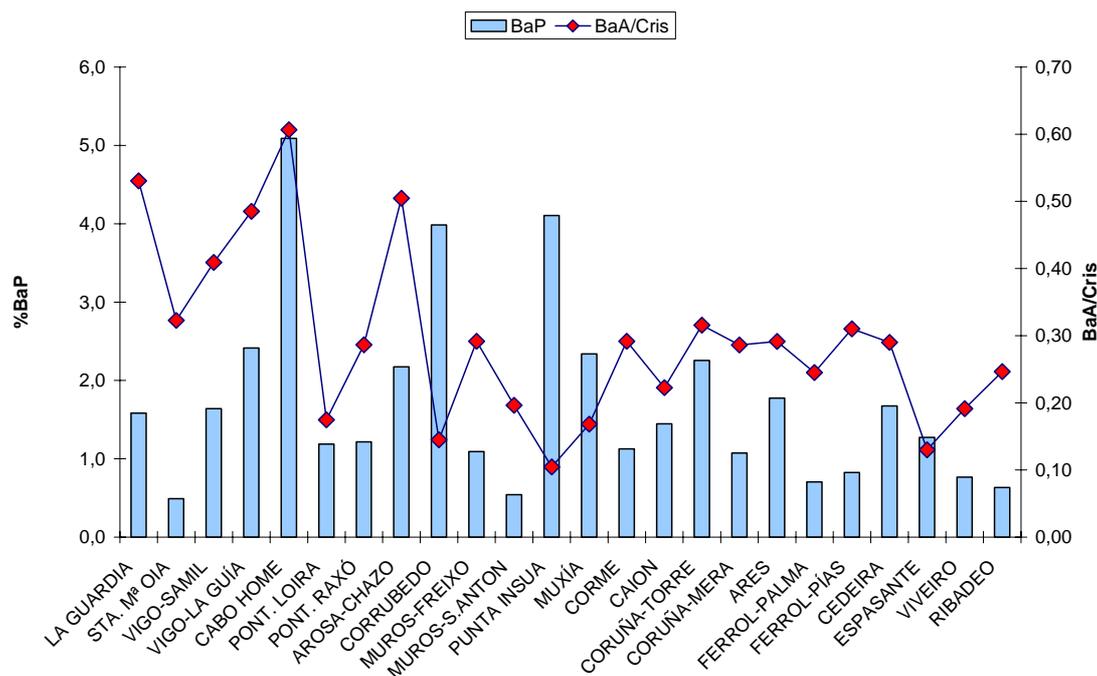


Figura 4.102. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de Galicia en Noviembre de 2004

A continuación en la Tabla 4.27 se resume esquemáticamente los principales aportes contaminantes, teniendo en cuenta los niveles y distribución de los PAHs en cada una de las estaciones estudiadas en la costa de Galicia, en Noviembre de 2004. La contribución de PAHs procedentes del Prestige como aporte principal sólo se mantiene en Caion. Hay además, un posible aporte petrogénico, ya enmascarado con aportes pirolíticos, en Corrubedo y Punta Insua. Salvo en Coruña-Mera, donde se observa un aporte petrogénico, en el resto de las estaciones de la costa de Galicia, los niveles de PAHs observados, tienen un origen principalmente pirolítico. Hay numerosas estaciones con concentraciones inferiores a $50-75\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ donde la diferenciación de aportes resulta poco precisa.

Tabla 4.27. Resumen de los resultados de la campaña de muestreo de Noviembre de 2004 en la costa de Galicia

PAH predominante	Estaciones	Particularidad	APORTE PRINCIPAL
CRISENO	Caion	Pir > Fluo	PETROGÉNICO
	Coruña-Mera	Fluo > Pir	MIXTO: PETROGÉNICO Y PIROLÍTICO
	Corrubedo y Punta Insua		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
PIRENO	Corme		
FLUORANTENO	Vigo-Samil, Vigo-La Guía, Pontevedra-Raxó, Arosa-Chazo, Muros Freixo, Muros- S.Antón, Ferrol-Palma, Ferrol-Pías, Ares y Coruña-Torre		PIROLÍTICO
	Cabo Home, Pontevedra-Loira, Muxía, Cedeira, Espasante y Viveiro		NO REPRESENTATIVO Suma < 50-75µg/kg p.s.
B(e)PIRENO	Ribadeo		
FENANTRENO	La Guardia y Sta. M^a de Oia		

4.1.6.3. Comparación de los niveles de PAHs en Noviembre de 2004, con los criterios de evaluación establecidos por OSPAR

En la Tablas 4.28 y 4.29, al igual que se hizo en Octubre de 2000 antes del vertido, se comparan los resultados de PAHs individuales en este trabajo con los BACs y EACs, en la costa Cantábrica y en la costa de Galicia respectivamente.

En la costa Cantábrica, no hay ninguna estación que no tenga ningún hidrocarburo que supere el BAC (En Octubre de 2000, había 2) si bien, sólo hay 3 estaciones en las que todos los hidrocarburos superan este límite (en Octubre de 2000 había 8). Además se supera el EAC establecido para Fluoranteno y Pireno en tres estaciones (Avilés, Gijón, y

S.Pantalán) y de BaA en Gijón, por lo que continúa el riesgo potencial de efectos negativos para el medio ambiente en las mismas estaciones que en Octubre de 2000 salvo en Bilbao-Azcorri.

Tabla 4.28. Comparación de los datos obtenidos en Noviembre de 2004 en la costa cantábrica con los BACs y EACs

Estación	Nº	Fen	Ant	Fluo	Pir	BaA	Cris	BaP	BghiP	In123cdP
	HAP>BACs▶ HAP>EACs▶									
Navia	3	●	▶	▶	▶	●	●	●	●	●
Luarca	2	●	●	▶	▶	●	●	●	●	●
Pravia	9	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Avilés	9/2	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Gijón	9/3	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Ribadesella	2	●	●	▶	▶	●	●	●	●	●
S.V.Barquera	4	●	●	▶	▶	▶	●	▶	●	●
Suances	5	●	●	▶	▶	▶	▶	▶	●	●
S.Pantalán	8/2	▶	●	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
S.Pedreña	7	●	●	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Laredo	6	●	●	▶	▶	▶	▶	▶	●	●
Castro-Urdiales	6	●	●	▶	▶	▶	▶	▶	●	▶
Bilbao-Azcorri	8	▶	●	▶	▶	▶	▶	▶	▶	▶
Mundaka	5	●	●	▶	▶	▶	●	▶	●	▶
Orio	4	●	●	▶	▶	▶	●	▶	●	●
Igueldo	1	●	●	●	●	●	●	▶	●	●
Fuenterrabía	5	●	●	▶	▶	▶	▶	▶	●	●

● PAH < BAC

En la costa de Galicia (Tabla 4.29) ahora hay ocho estaciones donde ningún hidrocarburo supera el BAC (frente a las 2 de Octubre de 2000), y no hay ninguna estación en la que todos los hidrocarburos superen este límite (en Octubre de 2000 había 3). Tampoco hay ningún valor de hidrocarburos individuales donde se supere el EAC (antes había 3).

Tabla 4.29. Comparación de los datos obtenidos en Noviembre de 2004 en la costa de Galicia con los BACs y EACs

Estación	Nº	Fen	Ant	Fluo	Pir	BaA	Cris	BaP	BghiP	In123cdP
	PAH>BACs ► PAH>EACs ►									
La Guardia	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Sta. Mª Oia	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Vigo-Samil	4	►	►	►	►	●	●	●	●	●
Vigo-La Guía	7	►	►	►	►	►	►	►	●	●
Cabo Home	4	●	►	►	►	●	●	►	●	●
Pont.Loira	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pont.Raxó	3	●	●	►	►	►	●	●	●	●
Arosa-Chazo	7	►	►	►	►	►	►	►	●	●
Corrubedo	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Muros-Freixo	3	●	●	►	►	►	●	●	●	●
Muros-S.Antón	2	●	●	►	►	●	●	●	●	●
Punta Insua	1	●	●	●	●	●	●	►	●	●
Muxía	4	►	●	►	►	●	●	►	●	●
Corme	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Caion	4	●	●	►	►	►	►	●	●	●
Coruña-Torre	7	●	●	►	►	►	►	►	►	►
Coruña-Mera	7	●	●	►	►	►	►	►	►	►
Ares	5	●	●	►	►	►	►	►	●	●
Ferrol- Palma	5	►	●	►	►	►	►	●	●	●
Ferrol-Pías	4	●	●	►	►	►	►	●	●	●
Cedeira	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Espasante	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Viveiro	2	●	●	►	►	●	●	●	●	●
Ribadeo	1	●	●	●	●	●	●	●	●	●

● PAH < BAC

Finalmente en la Tabla 4.30 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre de 2004.

Tabla 4.30. Resumen estadístico de las concentraciones de los PAHs individuales en mejillón silvestre de la costa de Galicia en Noviembre 2004

	Mediana µg/kg p.s.	Máximo µg/kg p.s.	Estación	Mínimo µg/kg p.s.	Estación	Porcentaje mediana	Porcentaje máximo	Estación	Porcentaje mínimo	Estación
Fenantreno	8.10	23.5	Vigo-Samil	4.05	Corrubedo	9.94	21.2	Oia	2.90	Coruña T.
Antraceno	0.51	6.91	Vigo-Guía	<LD	6 Estaciones	0.34	5.0	L. Guardia	<LD	6 Estaciones
Fluoranteno	16.7	61.3	Mera	3.13	Oia	19.9	26.6	Muros SA.	10.0	Punta Insua
Pireno	13.2	55.8	Vigo-Guía	2.97	Oia	16.4	20.5	Muros F.	8.6	Punta Insua
B(a)Antraceno	3.28	21.5	Mera	0.75	Oia	4.15	8.2	C. Home	1.76	Espasante
Criseno	13.1	75.3	Mera	2.25	La Guardia	14.3	28.0	Pta. Insua	8.82	Ribadeo
B(e) Pireno	7.93	46.4	Mera	1.20	La Guardia	10.6	27.6	Ribadeo	4.72	La Guardia
B(b)Fluoranteno	7.48	47.9	Mera	2.01	La Guardia	10.4	18.4	Caion	7.50	Vigo Samil
B(k)Fluoranteno	2.59	10.3	Mera	<LD	Oia	2.47	11.6	Pta. Insua	0	Oia
B(a)Pireno	1.64	6.75	Vigo-Guía	0.11	Oia	1.36	5.1	C. Home	0.54	Muros SA.
B(g,h,i)Perileno	2.37	11.0	Coruña T.	0.71	La Guardia	2.75	4.18	Oia	1.72	Ribadeo
Dibenzo(a,h)Antraceno	0.27	0.92	Arosa Chzo	<LD	Viveiro y Ribadeo	0.18	2.74	L. Guardia	0	Viveiro y Ribadeo
Indeno (1,2,3-c,d)Pireno	1.86	10.4	Coruña T.	0.50	Ribadeo	2.27	5.01	Pta.Insua	0.87	Muros SA.
SUMA 13 PAHs	74.8	350	Mera	21.6	Oia	-	-	-	-	-

4.1.7. COMPARACIÓN DE NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE PAHS DESPUÉS DEL PRESTIGE CON LOS ENCONTRADOS DESPUÉS DE OTROS VERTIDOS ACCIDENTALES

Cuatro años después del vertido del **Exxon Valdes** (Marzo, 1989) se observaron concentraciones en mejillón de hasta 4000 µg/kg p.s. mostrándose concentraciones mayores de las que predecían los niveles de sedimento y cercanos a los observados 1 año después del vertido. Se sugirió que éstos altos niveles que podían ser debidos a la liberación al medio de fuel residual presente en el sedimento por debajo de los 10 cm y que todavía no había sido eliminado (**Boehm et al., 1996**). Otros estudios llevados a cabo entre 1992 y 1995 mostraron también concentraciones de hasta 8000 µg/kg p.s. 3 años después del vertido. Además 6 años después todavía había estaciones con niveles por encima de las concentraciones de referencia. En cuanto a la composición, estaban presentes generalmente desde naftalenos hasta crisenos y ocasionalmente se detectaban PAHs de mayor peso molecular como el BeP (**Carls et al., 2001**). La composición de PAHs era consistente con la composición del fuel degradado del Exxon Valdes.

Otro estudio sobre niveles de PAHs en mejillón entre 1990 y 2002 después del Exxon Valdés, mostraba como las concentraciones totales cayeron por debajo de los 1000 µg/kg en el periodo comprendido entre tres y ocho años después del vertido en todas las estaciones estudiadas. Se han calculado tiempos de vida media de PAHs en mejillón, de 2.4 años, con un rango entre 1.4 y 5.3 y descendiendo a razón de un 25% anual desde 1990 hasta 2002. (**Page et al., 2005**). Al disminuir en mejillón la fracción de TPAH derivada del vertido a lo largo del tiempo, los derivados pirogénicos procedentes de fuentes crónicas se hacen más dominantes.

El vertido del **Aegean Sea** en la ría de A Coruña en Diciembre de 1992, supuso un caso particular ya que gran parte de las 79000 toneladas crudo ligero vertido se incendió a las pocas horas. En el tejido de mejillón la distribución de los principales compuestos no alquilados así como de los alquilados era consistente con una mezcla de hidrocarburos de origen petrogénico y pirolítico. La composición estaba dominada fundamentalmente por Criseno seguido de Fluoranteno, Pireno y Fenantreno. Los niveles más altos (hasta 2440 µg/kg p.s.) se observaron tres meses después del vertido con un fuerte descenso a los 6 meses, pero en Diciembre del 93 (un año después del accidente) se observó un aumento de las concentraciones en determinadas estaciones (**Porte et al., 2000**). Las concentraciones

34 meses después del vertido se encontraban en el rango 20-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (**Porte et al., 2001**).

Después del vertido del **Braer** en 1993 en las Islas Shetland (U.K.) donde se vertieron cerca de 85000 toneladas de crudo ligero, se alcanzaron concentraciones de 1450 ng g^{-1} p.h. en mejillón impactado por el vertido (**Topping et al., 1997**). En Junio de 1995, dos años después del vertido, se llevó a cabo un experimento transplantando mejillón de zona limpia a la zona del vertido. Las concentraciones aumentaron progresivamente durante los meses de otoño e invierno, desde los 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. hasta las 66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. con un posterior descenso (estacional) en verano de 1996. El aumento se produjo en los componentes de 4-6 anillos aromáticos manteniéndose constantes las concentraciones de naftalenos y PAHs de tres anillos (**Webster et al., 1997**).

El crudo vertido en Corea por el **Sea Prince** en Julio de 1995, presentaba una composición en la que la suma de los naftalenos alquilados suponía más del 80% mientras que los componentes no alquilados representaban menos del 2%. Entre Agosto de 1999 y Abril del 2000 se analizaron las concentraciones de PAHs en mejillón y las concentraciones oscilaban entre los 60-290 ($\Sigma 13\text{PAHs}$) $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. En determinadas estaciones, las primeras campañas (Agosto-Octubre 99) mostraban concentraciones cinco veces superiores a las últimas campañas y la proporción de naftalenos alquilados descendieron entre un 11 y un 42% indicando una continua reintroducción de crudo procedente del sedimento. (**Yim et al., 2002**)

Después del vertido de 72000 tn. de crudo ligero del **Sea Empress** en Febrero de 1996 en la Bahía de Milford Haven (Gales), las concentraciones de hidrocarburos en mejillón de las áreas impactadas alcanzaron rápidamente, una semana después del vertido, más de 100000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. ($\Sigma 18\text{PAHs}$) (**Law & Kelly, 2004**). Posteriormente, las concentraciones descendieron rápidamente desde Febrero hasta Octubre de 1996 (alrededor del 90% tres meses después). Entre Octubre del 96 y Marzo de 1997, las concentraciones volvieron a aumentar ligeramente, para nuevamente descender en la primavera-verano hasta Octubre del 97, donde se produjo un nuevo aumento, aunque este de menor importancia (**Dyrinda et al., 2000**).

Se observó una marcada diferencia en el tiempo de 2 grupos de PAHs, un grupo derivado del petróleo (Naftalenos y Fenantrenos) y un segundo grupo derivado de procesos de combustión (BaP, BghiP e IP) El primer grupo alcanzó su máximo 8-10 días después del

hundimiento del buque, mientras que el segundo grupo lo alcanzó algo más tarde, aproximadamente unos 25 días después del vertido. Las concentraciones de ambos grupos disminuyeron gradualmente hasta el verano del año 97, pero las concentraciones de los PAHs derivados de combustión aumentaron 1 año después, hasta alcanzar niveles similares a los de Marzo del 96. Las concentraciones de los PAHs del primer grupo se mantuvieron bajos desde tres meses después del vertido (**Law et al., 1999**). Las oscilaciones entre las concentraciones del segundo grupo pueden ser estacionales.

Por último, también se encontraron concentraciones mayores de 3500 µg/kg p.s. en césped de la costa afectada por el vertido en Febrero de 96 con descensos en las concentraciones de entre el 40 y el 74% dos semanas más tarde. Un año después las concentraciones eran menores de 25 µg/kg p.s. (**Webster & Moffat, 1997**)

Después del vertido del **Nakhodka** en el mar del Japón en Enero de 1997, se analizaron las concentraciones de PAHs en distintos organismos marinos (caracoles de mar, mejillón silvestre, lapas y percebes) cada mes de Marzo entre 1998 y 2000. Los caracoles de mar se recogieron además uno y dos meses después del vertido. Un mes después del vertido, se alcanzaron en caracoles de mar concentraciones de hasta 44 µg/kg p.h descendiendo hasta 5.4 µg/kg p.h. un mes después (Σ 8PAHs: Fl, DBT, Fen, Ant, Fluo, Pir, Cris y BaP) . El Criseno era el PAH predominante un mes después del vertido en caracoles de mar y en lapas dos años después del vertido.

Las concentraciones en mejillón silvestre entre 1998 y 2000 variaron entre 20 y 30.3 µg/kg p.s. El mejillón silvestre presentaba como particularidad la presencia sistemática a lo largo de todo el periodo, aunque en concentraciones bajas, de BaP no detectado en otras especies y una recuperación más lenta (1 año) frente a los apenas dos meses de los caracoles de mar (**Koyama et al., 2004**).

Después del vertido del **Erika** a mediados de Diciembre de 1999 en las costas francesas, se realizó también un seguimiento de las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre y ostra (**Tronczynski et al., 2004**). Un 83% de las muestras recogidas después del vertido presentaban concentraciones por encima de los 128µg/kg p.s. que representaba el valor medio antes del accidente. Además un 8% de las muestras tenían concentraciones entre 1000 y 2000 µg/kg p.s.

El aumento de la concentración se observó muy rápidamente, a finales de Diciembre y en Enero-Febrero de 2000. Posteriormente se observó un pequeño descenso con valores más

bajos en verano y aumentos en Octubre-Noviembre. En las estaciones más afectadas, las concentraciones en Diciembre de 2002 (tres años después del vertido) todavía se mantenían por encima de los valores de referencia. Los niveles más altos observados en mejillón silvestre, concidieron en puntos donde los niveles de PAHs (disueltos y particulados) en agua eran altos. La ingestión directa de fuel fue una de las principales rutas de acumulación por parte de los moluscos, además de la contaminación a partir del agua y de la materia particulada suspendida, que prolongó la depuración durante un largo periodo de tiempo. La distribución de los PAHs individuales estaban dominadas por hidrocarburos alquilsustituídos aunque entre los no alquilados el Criseno era el más abundante y el Pireno predominada sobre el Fluoranteno en la mayoría de las muestras (**Tronczynski et al., 2004**). Aunque en general un año y medio las concentraciones eran del orden de los valores previos al vertido, el perfil de distribución de PAHs provenientes del Erika se reflejaba dos años después del vertido (**RNO, 2002**).

Después del vertido del **Baltic Carrier** en las costas danesas en Marzo de 2001 se alcanzaron en mejillón concentraciones de hasta 1031 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. ($\Sigma 86\text{PAHs}$). Nueve meses después del vertido los valores encontrados en mejillón silvestre eran 5 veces superiores a los encontrados en aguas danesas no afectadas. El descenso de las concentraciones de Junio a Diciembre fue debido fundamentalmente al descenso de PAHs de bajo peso molecular (2-3 anillos) y compuestos sustituidos (PAHs petrogénicos). Por otro lado, el mejillón muestreado en Diciembre presentaba niveles más altos de compuestos no sustituidos de elevado peso molecular (4-6 anillos). (**Pécseli et al., 2002**)

Por último, después del vertido del **Prestige**, se analizaron las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre de Lira y Acoradoiro desde Agosto de 2003 hasta Junio de 2004, dos zonas especialmente afectadas por el vertido (**Laffon et al., 2006a**). Concentraciones próximas a 3500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($\Sigma 35\text{PAH}$) se observaron en Lira en Agosto de 2003, produciéndose un continuado descenso hasta Enero de 2004, donde se observa un nuevo repunte. Una posible explicación es la removilización de fuel presente en los sedimentos debido a las condiciones climatológicas adversas o al lavado de los PAHs adheridos a las conchas y rocas impregnadas de fuel. La misma evolución se observó en Acoradoiro, aunque con concentraciones inferiores probablemente debido a que esta playa está más protegida.

También se analizaron los niveles de PAHs en semilla de mejillón de la costa de Galicia en la zona comprendida entre la ría de Vigo y la de Ares-Betanzos en Febrero de 2003, variando entre los 200 y 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. ($\Sigma 16\text{PAHs}$). Las concentraciones más altas se observaron en Carrumeiro, que aunque está situado en la zona más afectada por el vertido (bahía de Corcubión). Un análisis cluster parece indicar que no está relacionado con el mismo. Estos niveles son difíciles de evaluar ya que generalmente se dispone de datos en adultos que probablemente tienen una mayor capacidad de filtración y acumulación. La distribución de PAHs muestra una combinación de fuentes petrogénicas y pirolíticas. El tejido contiene todo el rango entre 2 y 6 anillos aromáticos no sustituidos corrientemente considerados como derivados de combustión, pero el predominio de metilfenantrenos sobre los no sustituidos indica el aporte de una fuente petrogénica más evidente en el área más impactada por el vertido desde Aguiño a Finisterre (**Labarta et al., 2006**).

Concentraciones de hasta 5900 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. se observaron en mejillón silvestre de Aguiño (costa de Galicia) apenas mes y medio después del vertido demostrando la rápida acumulación de PAHs en el tejido de mejillón. Posteriormente se observó un descenso en las concentraciones desde Abril a Junio de 2003 con un repunte en Diciembre de 2003 también probablemente debido a la removilización del fuel depositado en el sedimento.

En cuanto a la distribución de los PAHs estaba dominada por Criseno y BeP entre Noviembre de 2002 y Abril de 2003. Posteriormente los PAHs predominantes eran Fenantreno, Fluoranteno y Pireno. Un experimento para determinar las tasas de depuración de los hidrocarburos en el mejillón afectado mostró dos fases de depuración, una entre Enero y Abril de 2003 y otra a continuación, sugiriendo dos mecanismos de depuración diferentes que no dependen del compuesto sino de las concentraciones. (**Nieto et al., 2006**).

En la Tabla 4.31 se muestran niveles de PAHs en mejillón silvestre de diferentes partes del mundo después de vertidos accidentales, así como en este trabajo.

Tabla 4.31. Comparación de niveles de Hidrocarburos aromáticos Policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en mejillón silvestre después de vertidos accidentales

Petrolero/zona	PAHs	Referencia
Exxon Valdes	Alaska (EEUU) 34000-40000 tn de crudo. Marzo 1989	
Alaska	Verano 1993: TPAH ³ 20-4000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	Boehm, et al., 1996
Alaska	1993-1995: TPAH 30-4800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	Carls, et al., 2001
Alaska	1998-2002: TPAH media: 54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (2-1190 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	Boehm et al., 2004
Mar Egeo	A Coruña (España). 79000 tn de crudo ligero Brent . Diciembre 1992	
Costa de Galicia	Σ 12 PAHs 754-2440 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (a los 3 meses del vertido)	Porte et al., 2000
Caion	Σ 12 PAHs 329-205-42-75 (3,6, 9 y 12 meses después del vertido)	
Coruña-Mera	Σ 12 PAHs 1350-307-225-564-539 (3,6,9,12,34 meses después del vertido)	
Ares	Σ 12 PAHs 716 (3 meses después del vertido)	
Ferrol-La Palma	Σ 12 PAHs: 2440-236-145-413 (3, 6, 9 y 12 meses después del vertido)	
Braer	Islas Shetland, Reino Unido. 84700 toneladas de crudo ligero en Enero de 1993	
Islas Shetland	Σ PAHs (Media) 221 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (1994) Máximo Σ PAHs: 1450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. (1993)	Webster et al., 1997
Sea Prince	Isla Sori (Core del Sur). 4160 toneladas de crudo y 880 de fuel. Julio 1995	
Core del Sur	Agosto, 1999-Abril 2000: Σ 13PAHs (60-290 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	Yim et al., 2002
Sea Empress	Milford Haven, Gales. 72.000 toneladas de crudo ligero y 480 toneladas de fuel. Febrero 1996	
Gales	1 semana después: 190-1000 mg/kg p.h (Σ 18PAHs) (tres meses después las concentraciones cayeron un 90%)	Dyrinda et al., 2000 Law et al., 1999 Law & Kelly, 2004
Nakhodka	Mar del Japón. 6500 toneladas de fuel. Enero 1997	
Mar del Japón	Marzo, 1998-Marzo, 2000: Σ 8 PAHs: 20-30.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.	Koyama et al., 2004
Erika	Golfo de Vizcaya. Francia. 31000 tn de fuel oil n° 6. Diciembre 1999	
Costa Francesa	Diciembre 99-2002 : Σ 15 PAHs máxima: 6944 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	Tronczynski et al., 2004
Costa Francesa	Marzo-Febrero 2000 : Σ 13 PAHs ¹ 347-4745 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	Bocquené et al., 2004
Baltic Carrier	Mar Báltico. Islas danesas de Falster y Mon. 2700 tn de HFO. Finales de Marzo 2001	
Costa danesa	Junio 2001 Σ 86 PAHs: 132-1031 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. Diciembre 2001 Σ 86 PAHs: 185-894 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.	Pecseli et al., 2002
Prestige	Costa Galaico-cantábrica. España. 63000 tn de fuel Noviembre 2002	
Lira	Σ 35PAH <4000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Agosto 2003; < 500 Junio 2004	Laffon et al., 2006a
Ancoradoiro	Ancoradoiro <1500 Agosto 2003 <1000 Junio 2004	
Galicia	Febrero 2003: Σ 16 PAHs (en semilla de mejillón) 196-502	Labarta et al., 2006
Ría de Muros	Enero 2003; 5900 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	Nieto et al., 2006
Galicia Cantábrico	3 meses después del vertido Σ 13PAHs: 54-7782 5 meses después del vertido Σ 13PAHs: 73-2175	Este trabajo
Galicia Cantábrico	Junio 2003 Σ 13PAHs: 17-1713	Este trabajo
Galicia Cantábrico	Junio 2003 Σ 13PAHs: 55-1519	Este trabajo
Galicia Cantábrico	Noviembre 2003 y 2004 Σ 13PAHs: 29-625 y 22-350	Este trabajo
Galicia Cantábrico	Noviembre 2003 y 2004 Σ 13PAHs: 116-5619 y 63-2119	Este trabajo

¹ Σ PHAs (Fl en vez de BeP); ² Σ 12 PAHs (sin BeP); ³(38 PAHs-incluyendo metilados)

4.1.8. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PAHs ANTES Y DESPUÉS DEL VERTIDO DEL PRESTIGE

Como se ha presentado en los capítulos relativos a la distribución espacial de los PAHs antes y después del vertido, la contaminación de los moluscos por hidrocarburos procedentes del fuel del Prestige parece, en determinadas estaciones, claramente demostrada por el incremento de los niveles de concentración y por el cambio drástico observado en la distribución de los PAHs de forma individual después del vertido. En ciertas áreas de costa, la proximidad geográfica de varias estaciones con niveles altos de concentración marca la extensión de la costa más afectada por el vertido.

En estas estaciones más fuertemente impactadas además de los muestreos intensivos realizados en Febrero, Junio y Noviembre de 2003 y el muestreo de Noviembre de 2004, se llevaron a cabo dos muestreos adicionales en Abril y Julio de 2004 para poder valorar la tendencia de los niveles encontrados.

También se realizaron estos muestreos adicionales en puntos limpios, aparentemente poco afectados por el vertido y en puntos habitualmente contaminados por este tipo de compuestos.

En total se muestrearon 15 estaciones, ocho en la costa de Galicia y siete en la costa Cantábrica. En la costa de Galicia las estaciones seleccionadas fueron: Sta. M^a de Oia como punto limpio, Cabo Home (muy impactado inicialmente), el área comprendida entre Corrubedo y Caión (salvo las estaciones interiores de Muros) y Coruña-Torre como estación contaminada de forma crónica.

En la costa cantábrica se estudiaron: Pravia como estación relativamente poco contaminada; Avilés y Gijón como puntos crónicamente contaminados y Castro-Urdiales, Bilbao-Azcorri e Igueldo como estaciones afectadas en mayor o menor grado.

4.1.8.1. Costa Cantábrica

A continuación se muestra la evolución de la suma de las concentraciones de los 13 PAHs estudiados así como de las concentraciones de Fluoranteno, Pireno y Criseno en las estaciones seleccionadas para llevar a cabo muestreos adicionales. Sobre la misma gráfica también se muestran la evolución de las representaciones tipo radial antes y después del vertido.

4.1.8.1.1. Pravia

La estación de **Pravia** está localizada en la playa de Aguilar (Muros de Nalón). Esta playa de fuerte oleaje, está situada en un espacio protegido con un grado de urbanización semiurbano.

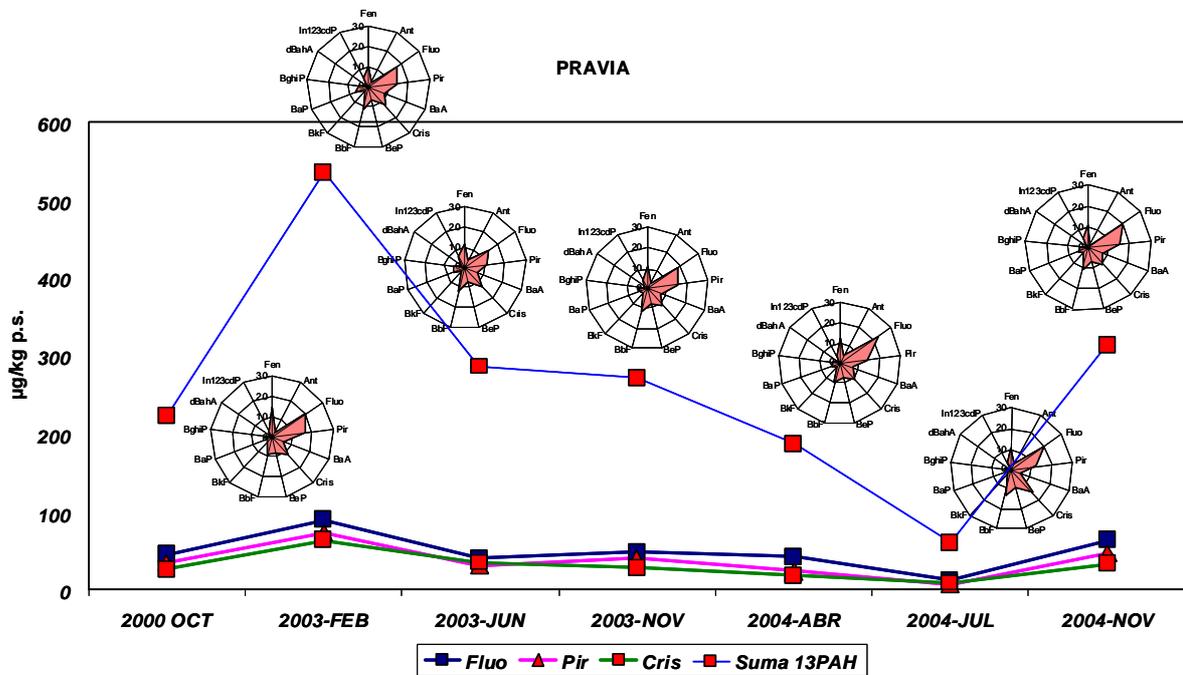


Figura 4.103. Evolución de la contaminación en Pravia (Octubre 2000-Noviembre 2004)

En la figura 4.103, se observa un incremento importante en la suma de 13 PAHs en Febrero de 2003 respecto a Octubre de 2000, sin embargo, el perfil de distribución que se observa en las representaciones radiales, apenas varía con respecto al anterior. Si se aprecia una menor contribución de Fluoranteno y Pireno en Febrero y Junio de 2003, indicando la influencia del vertido. En todo caso, el grado de afectación es menos importante que en otras estaciones del Cantábrico, confirmando que la parte occidental de Asturias fue la menos afectada por la llegada de restos de fuel.

En Julio de 2004, hay un descenso de la suma de 13 PAHs que puede ser estacional, también observado en menor medida en Junio de 2003. A finales de Julio de 2003, esta playa estuvo cerrada al baño a causa de la presencia masiva de restos de fuel (El País, 18-08-2003) aunque este hecho no tuvo una gran incidencia ni en las concentraciones, ni en el perfil observado en Noviembre de 2003.

4.1.8.1.2. Avilés

La estación de Avilés está localizada en la playa de Salinas, es una zona urbanizada y con un oleaje moderado.

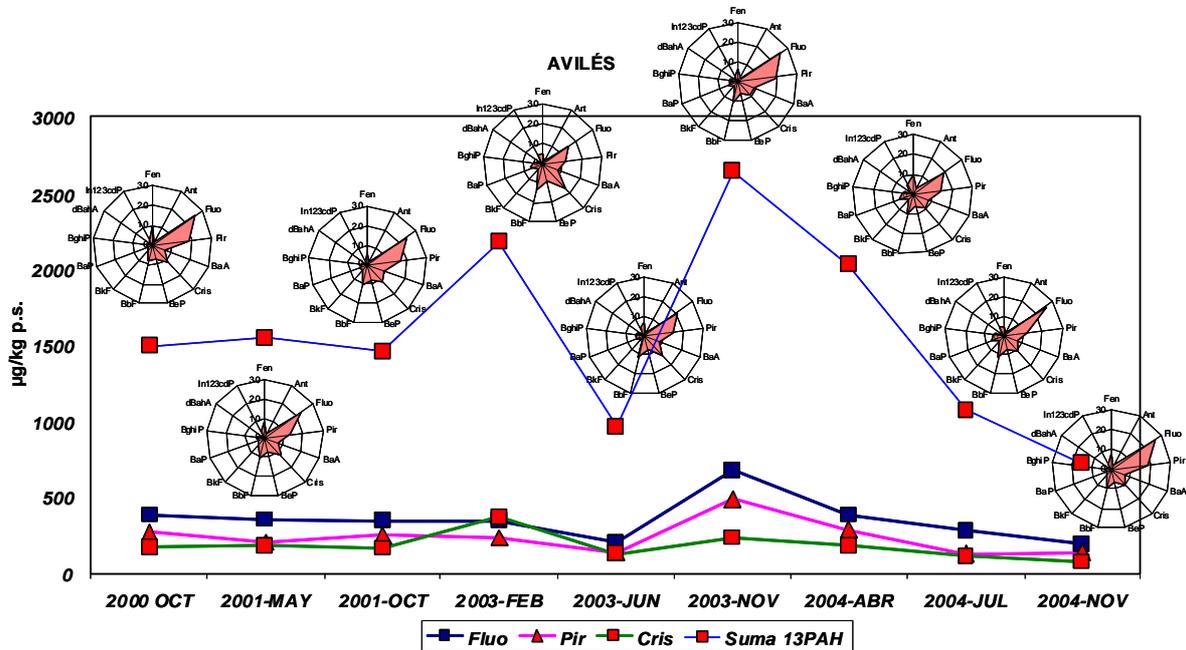


Figura 4.104. Evolución de la contaminación en Avilés (Octubre 2000-Noviembre 2004)

En la Figura 4.104 se observa la evolución de los niveles de suma de 13PAHs, Fluoranteno, Pireno y Criseno, así como de las representaciones radiales en Avilés. En ésta estación se dispone de varios datos anteriores al vertido en Octubre de 2000 y en Mayo y Octubre de 2001. En estos tres muestreos la suma de concentraciones se mantiene prácticamente constante así como el perfil de distribución.

En Febrero de 2003, se observa un incremento en los niveles de contaminación (al igual que en Pravia) y también un cambio en el perfil de distribución, con una menor contribución de Fluoranteno y Pireno, y una mayor importancia del Criseno, indicando aporte petrogénico derivado del Prestige.

En Junio de 2003 hay un descenso de las concentraciones (variación estacional) aunque comienza a recuperarse el perfil de distribución anterior al vertido. En Noviembre de 2003 hay un aumento muy importante de las concentraciones aunque por el perfil de distribución, no parece relacionado con el vertido. Desde Noviembre de 2003, hay un descenso continuado de las concentraciones con un perfil de distribución conservativo.

De acuerdo con la normativa Europea y la Ley 16/2002 relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación, el Ministerio de Medio Ambiente puso en marcha el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER-España), cuyo objetivo es disponer de información relativa a las emisiones generadas al aire y al agua por las instalaciones industriales afectadas por la Ley, según los requisitos de la Decisión EPER y siempre que se superen los umbrales de notificación establecidos en la misma.

Según la información disponible en este registro en todo el Cantábrico hay ocho complejos industriales que emiten al agua o a la atmósfera hidrocarburos aromáticos policíclicos por encima de los valores límites umbrales. En el caso de la atmósfera el límite está fijado en 50 Kg/año y en el agua en 5 kg/año.

Concretamente los complejos industriales Arcelor-planta siderúrgica y Aceralía Gijón, dedicadas a la producción de acero y situadas en Avilés emiten cantidades significativas de hidrocarburos al aire y al agua. Concretamente Arcelor pasó de emitir al agua 2,3 toneladas en 2002 a 17.9 toneladas en el año 2003 lo que podría tener relación con el aumento observado en el muestreo de Noviembre de 2003. Posteriormente hubo un descenso muy significativo en las emisiones con 1,2 toneladas en el año 2004 que también parece haberse reflejado en el descenso de las concentraciones. Próximos a la estación hay otros complejos industriales de importancia: uno dedicado a la producción de Zinc (Asturiana de Zinc) y otra (Alcoa Inespal) dedicada a la producción de Aluminio, proceso históricamente asociado con la emisión de PAHs (McIntosh et al, 2004).

4.1.8.1.3. Gijón

La estación de Gijón está situada en la playa de Xivares, que es semiurbana con oleaje moderado y situada al oeste del puerto de Gijón y próxima al complejo industrial de Dupont. Esta playa fue afectada por la llegada de restos de fuel en determinados momentos aunque especialmente en el verano de 2003 (El País, 13/07/2003).

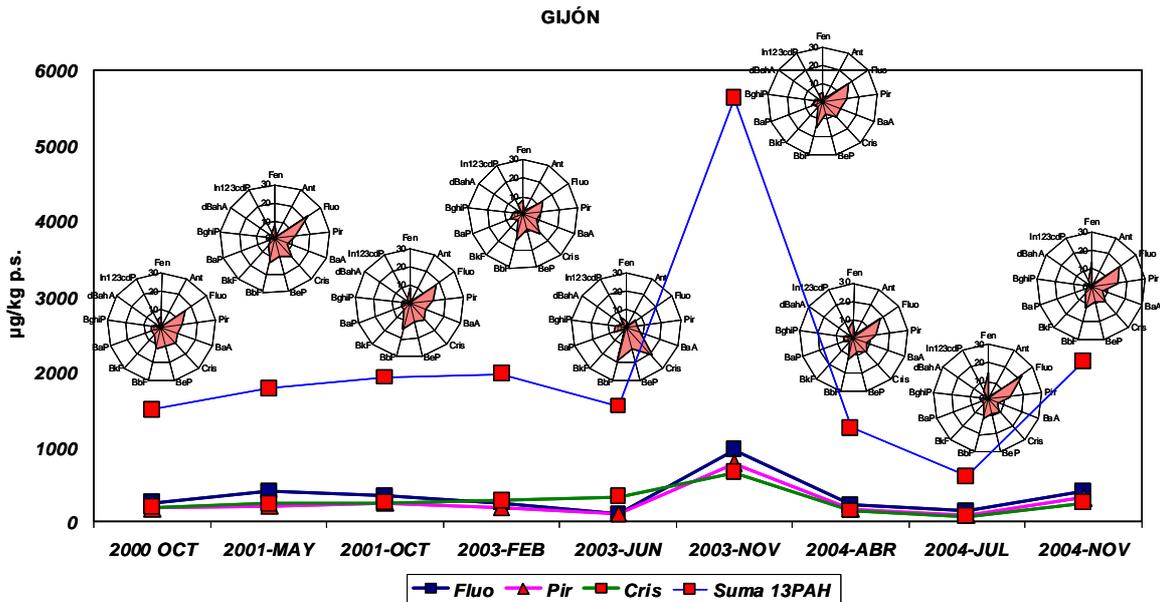


Figura 4.105. Evolución de la contaminación en Gijón (Octubre 2000-Noviembre 2004)

En la Figura 4.105, puede observarse que al igual que en el caso de Avilés, por tratarse de un punto contaminado de forma crónica también se dispone de información de Mayo y Octubre de 2001. La suma de 13 PAHs también se mantiene constante en los tres muestreos anteriores al vertido y después de éste tampoco se observa un cambio importante. Sin embargo, si varía el perfil de distribución, incrementándose la contribución del Criseno, que se recupera en los meses posteriores.

También se observa un drástico aumento en los niveles de contaminación en Noviembre de 2003 al igual que ocurrió en la estación de Avilés, pudiendo tener algún tipo de relación.

4.1.8.1.4. Castro-Urdiales

La estación de Castro-Urdiales se encuentra en la playa de Dicado, situada en una zona semiurbana de fuerte oleaje.

Castro-Urdiales es una de las estaciones más claramente afectadas por el vertido del Prestige, la suma de 13 PAHs, pasó de 87.9 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ a 480 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ y además se observó un drástico cambio en el perfil de distribución, dominado ampliamente por el Criseno después del vertido. Este predominio se mantiene en Junio de 2003, a pesar de que la suma de 13 PAHs se reduce prácticamente a la mitad, si bien este descenso, está posiblemente más relacionado con factores fisiológicos que con una menor llegada de fuel

a la costa. En Noviembre de 2003, hay un nuevo aumento de las concentraciones aunque comienza a recuperarse el perfil de distribución anterior al vertido que vuelve a mostrarse en Noviembre de 2004.

En la figura 4.106, que se muestra a continuación se observa claramente como el máximo de concentración de Criseno se produce en Febrero de 2003 y como antes del vertido y a partir de Julio de 2004 las concentraciones de Criseno son similares a las de Fluoranteno y Pireno.

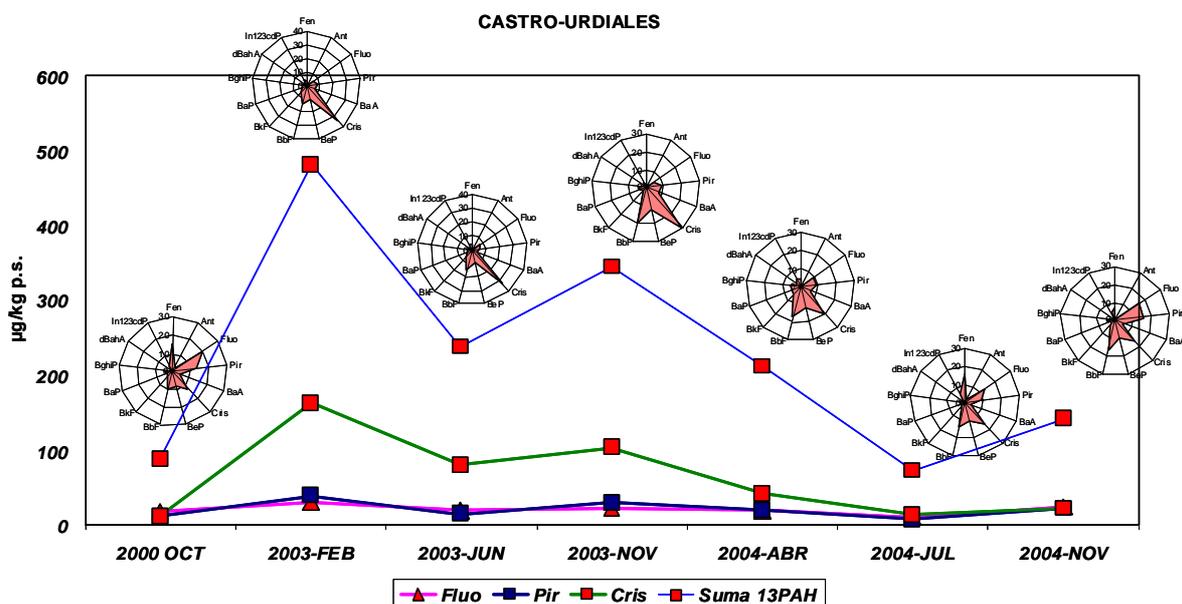


Figura 4.106. Evolución de la contaminación en Castro-Urdiales (Oct. 2000-Nov. 2004)

4.1.8.1.5. Bilbao-Azcorri

La estación de Bilbao-Azcorri está situada en la playa de Azcorri una playa aislada y de oleaje moderado. En esta playa se está llevando a cabo un experimento de regeneración dunar con la instalación de captadores de arena y plantación de vegetación en la misma. El puerto de Guetxo se encuentra a 10 kilómetros.

Esta playa fue una de las más afectadas de la costa vasca y en Junio de 2003 había más de una docena de operarios trabajando en la limpieza de la playa y en el lavado de piedras.

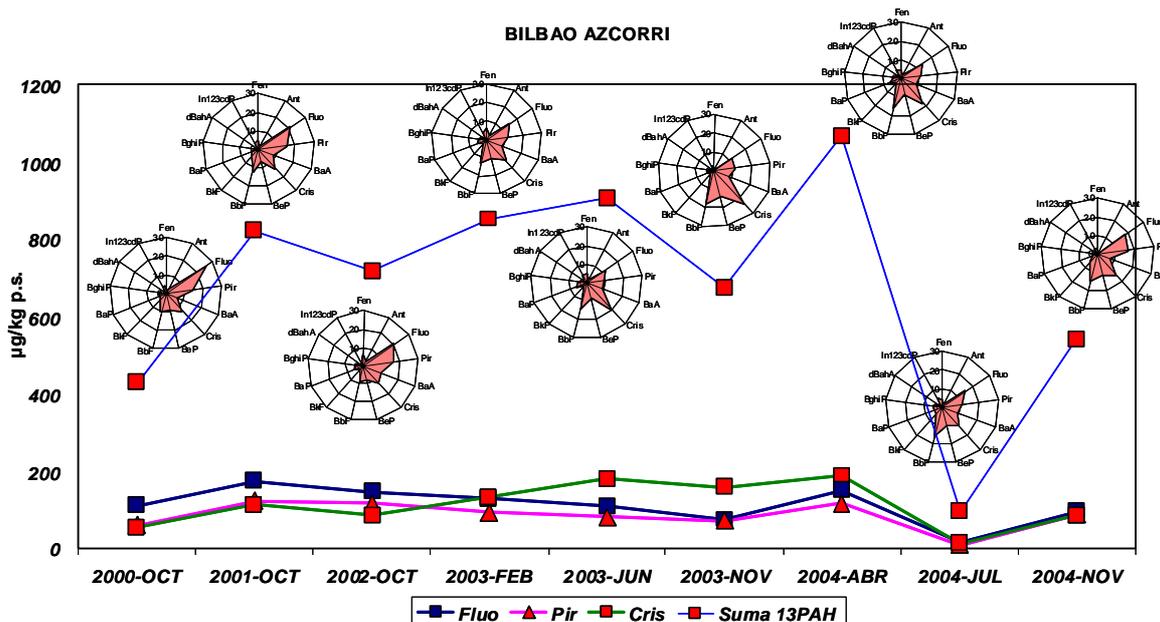


Figura 4.107. Evolución de la contaminación en Bilbao-Azcorri (Oct. 2000-Nov. 2004)

Como se puede ver en la Figura 4.107, en Bilbao-Azcorri también se dispone de información de tres años antes del vertido. En Febrero de 2003, se observa un ligero incremento en la suma de 13 PAHs acompañado también de un cambio en el perfil de distribución, observado en las representaciones radiales. El predominio de Criseno es algo más acusado en Junio de 2003, que fue cuando se produjo la mayor llegada de restos de fuel (186 toneladas) a los arenales vascos desde la gran marea negra que obligó a su cierre en Febrero. Este hecho provocó que en el mejillón silvestre de Bilbao-Azcorri no se observara un descenso estacional debido a causas fisiológicas, si observado en otras estaciones de la costa Cantábrica.

4.1.8.1.6. Laredo

La estación de Laredo está situada próxima a la playa de La Salvé, playa con un entorno muy urbanizado, oleaje moderado y junto al casco urbano de Laredo. En las proximidades hay un puerto deportivo.

La suma de 13 PAHs en Laredo (Figura 4.108) experimentó un claro aumento en Febrero de 2003 después del vertido, alcanzándose el máximo del periodo con más de 350 µg/kg p.s. Se observan descensos estacionales en los muestreos primaverales (Junio de 2003 y 2004) con repuntes en los muestreos de otoño. Los niveles observados en Noviembre de

2004 son del mismo rango que los anteriores al vertido. En las representaciones tipo radial se observa un cambio de distribución (mayor predominio de Criseno) en los muestreos de Febrero a Noviembre de 2003, coincidiendo con la mayor llegada de fuel a la costa Cantábrica, recuperándose perfiles previos al vertido, en Abril de 2004.

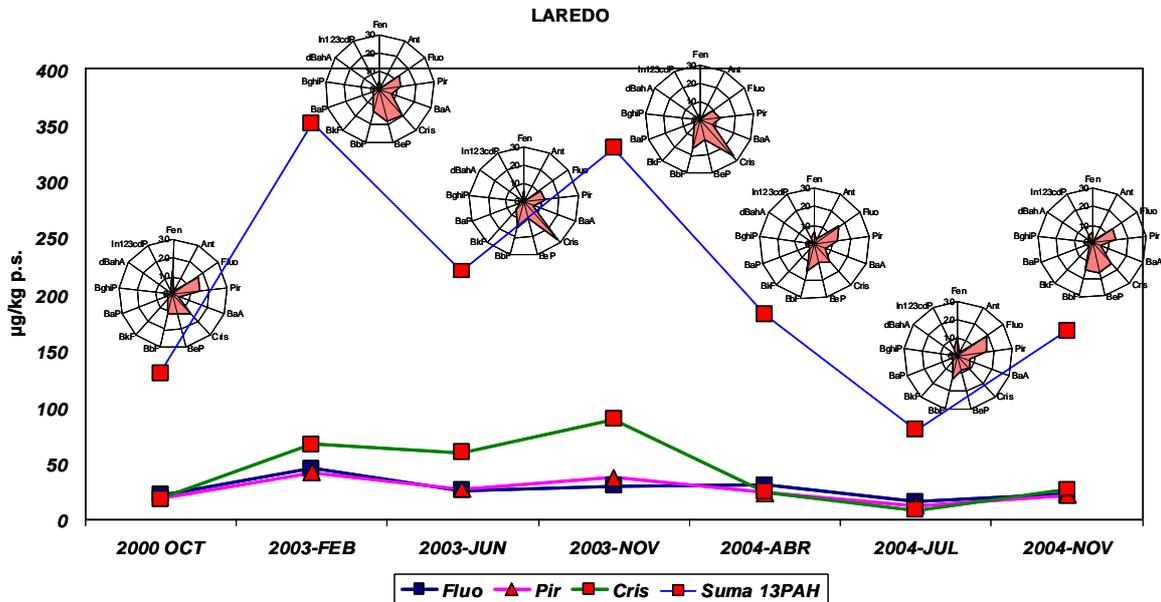


Figura 4.108. Evolución de la contaminación en Laredo (Oct. 2000-Nov. 2004)

4.1.8.1.7. Igueldo

La estación de Igueldo se encuentra en la ensenada de Punta Centella, en las proximidades de San Sebastián. Esta estación fue una de las más afectadas por el vertido y donde el aumento de los niveles de hidrocarburos fue más brusco de todo el Cantábrico. La suma de 13 PAHs pasó de apenas 40 µg/kg p.s. antes del vertido hasta los cerca de 600 µg/kg p.s. en Febrero de 2003 (Figura 4.109).

Las concentraciones, siguieron aumentando desde Febrero a Noviembre de 2003, donde se alcanzó el máximo con cerca de 900 µg/kg p.s. Posteriormente, los niveles fueron disminuyendo hasta recuperar los valores previos al vertido en Julio-Noviembre de 2004.

Como se puede ver en las representaciones radiales en todos los muestreos después del vertido predomina el Criseno, hasta Julio de 2004.

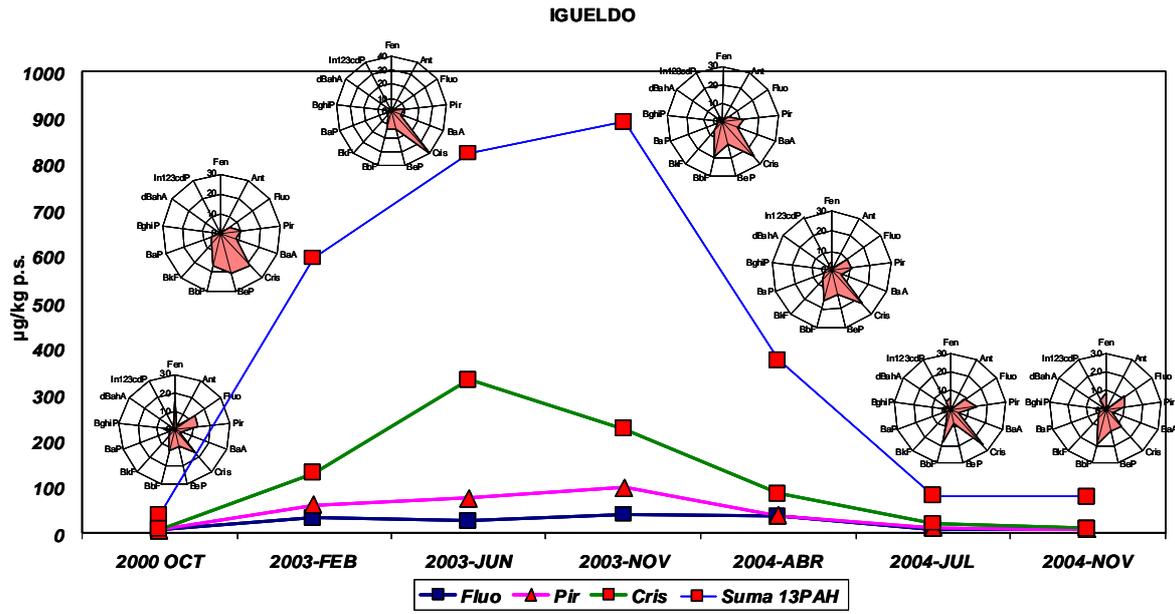


Figura 4.109. Evolución de la contaminación en Igueldo (Oct. 2000-Nov. 2004)

4.1.8.2. Costa de Galicia

4.1.8.2.1. Sta. M^a de Oia

La estación de Sta. M^a de Oia está situada en una zona rocosa batida alejada de núcleos urbanos importantes. En sus proximidades hay una cetárea pero actualmente está en desuso.

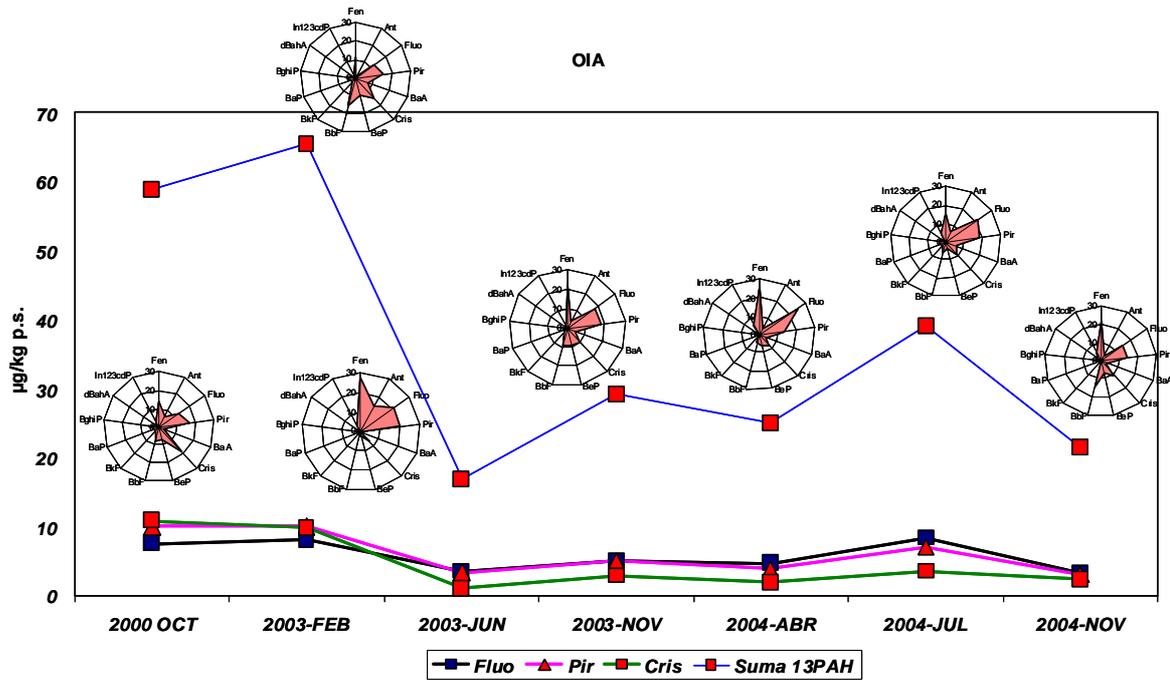


Figura 4.110. Evolución de la contaminación en Oia (Oct. 2000-Nov. 2004)

Como puede verse en la Figura 4.110, salvo en Octubre de 2000 y Febrero de 2003 (antes y después del Prestige), los niveles observados están en todo el periodo estudiado por debajo de 50 µg/kg p.s. niveles que pueden considerarse como valores de fondo en la costa Atlántico-gallega.

Esta estación se utilizó como de referencia en los muestreos intensivos de mejillón silvestre, sin embargo, la muestra tomada en Febrero de 2003 en esta zona presenta también un incremento de la participación de Criseno en el total, indicando que el aumento en los niveles de suma de 13 PAHs pudiera tener su origen en llegadas de fuel a la zona.

4.1.8.2.2. Cabo Home

La estación de Cabo Home está situada en la boca norte de la ría de Vigo, en una zona rocosa y muy batida alejada de fuentes apreciables de contaminación.

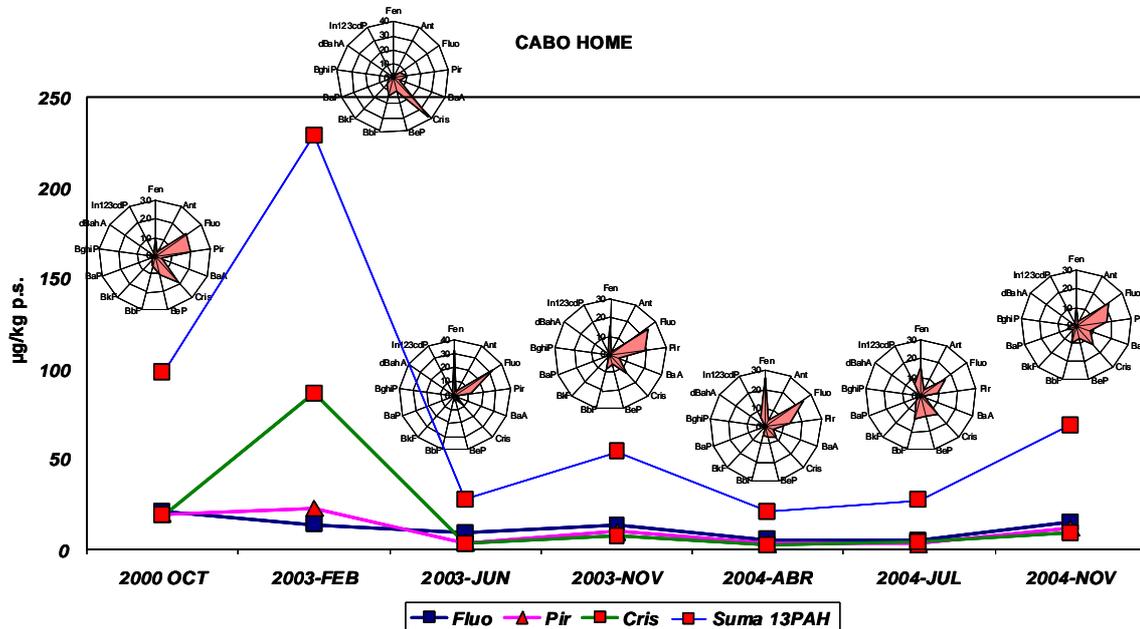


Figura 4.111. Evolución de la contaminación en Cabo Home (Oct. 2000-Nov. 2004)

Se observa claramente en la Figura 4.111 un aumento importante de los niveles de hidrocarburos después del vertido (Febrero de 2003) acompañado de un cambio en la distribución, pasando a predominar el Criseno, indicativo del impacto del vertido del Prestige. Posteriormente en Junio de 2003 los niveles observados vuelven a niveles por debajo de los observados antes del vertido (niveles inferiores a los 100 µg/kg p.s.) y con perfiles de distribución más estables en el tiempo.

4.1.8.2.3. Corrubedo

La estación de Corrubedo está situada en la playa de Valieiros, es una zona de fuerte oleaje, ventosa y aislada con un grado de urbanización muy bajo y en una zona protegida (Red Natura 2000).

En la Figura 4.112., se observa el enorme aumento en la concentración de hidrocarburos que tuvo lugar en Febrero de 2003, siendo éste el valor más elevado de concentración de PAHs de todos los puntos de muestreo de la costa la costa Atlántico-Cantábrica con cerca de 8000 µg/kg p.s. Posteriormente, se produjo un fuerte descenso en Junio de 2003, pero

los niveles todavía superaban los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., muy por encima de los niveles habituales en la zona en los momentos previos al vertido. Esta situación se mantuvo, aunque con un descenso continuado, hasta Noviembre de 2004 donde las concentraciones estaban por debajo de los niveles previos al accidente.

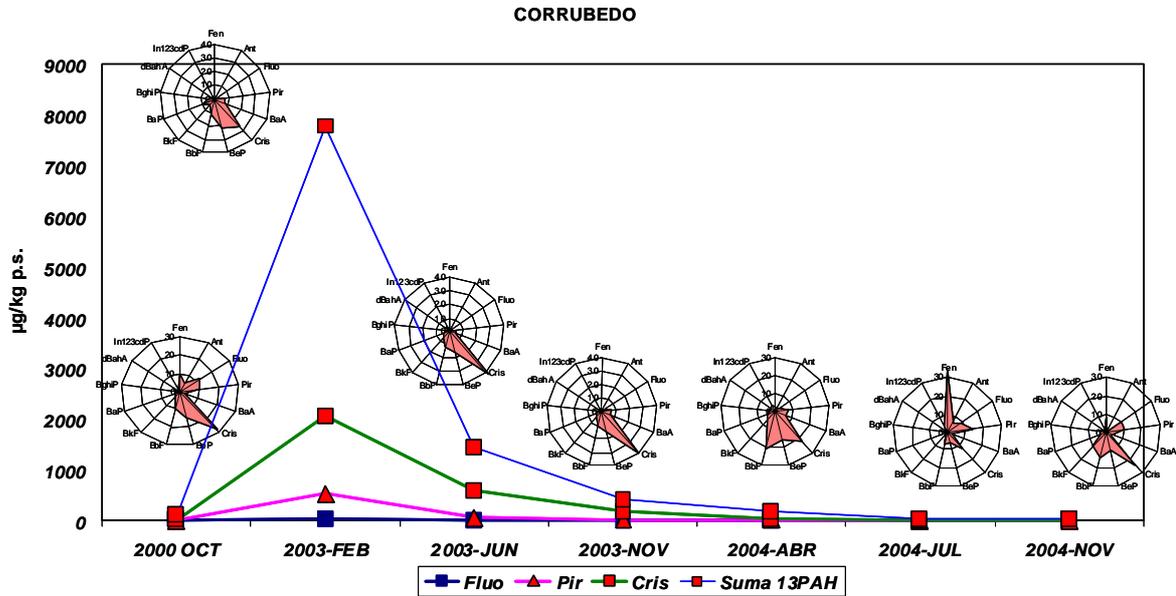


Figura 4.112. Evolución de la contaminación en Corrubedo (Oct. 2000-Nov. 2004)

4.1.8.2.4. Punta Insua

La estación está situada frente al Faro de Punta Insua y próxima a la playa de Lariño en una zona rocosa muy batida, de fuerte oleaje y también alejada de núcleos urbanos importantes.

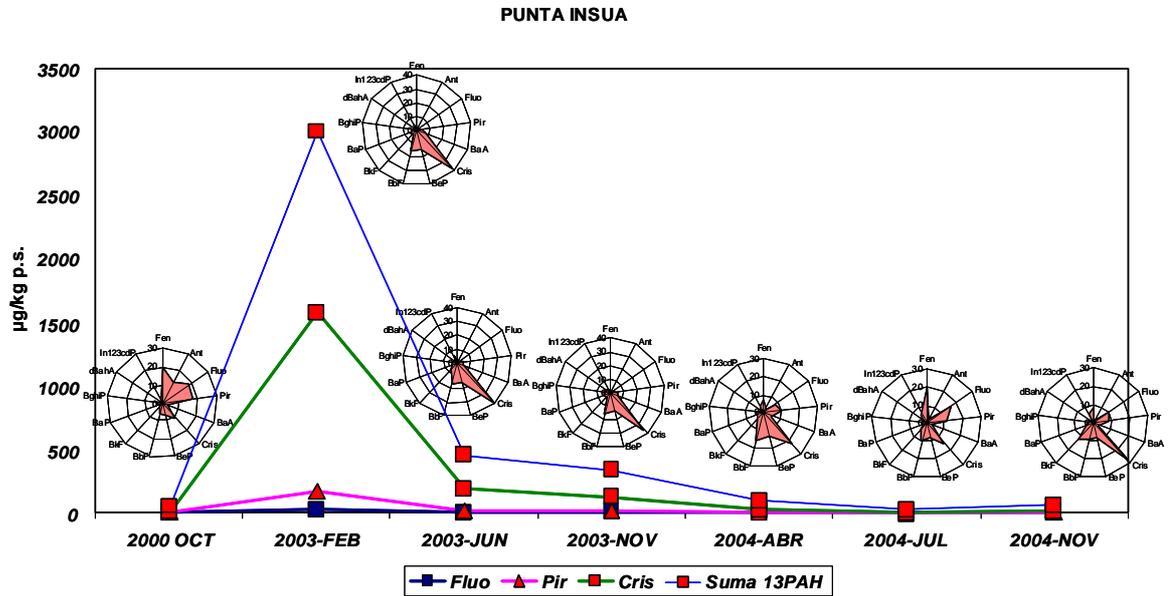


Figura 4.113. Evolución de la contaminación en Punta Insua (Oct. 2000-Nov. 2004)

La evolución de las concentraciones en mejillón silvestre de Punta Insua (Figura 4.113) es muy similar a la observada en Corrubedo, es decir, un drástico aumento en Febrero de 2003 y posteriormente una disminución progresiva hasta Noviembre de 2004. El perfil de distribución se sigue manteniendo con predominio de Criseno hasta Noviembre de 2004 a pesar de que la suma de concentraciones es baja.

4.1.8.2.5. Muxía

La estación está situada en la ensenada de Muxía (playa de la Cruz) ampliamente afectada por las continuas llegadas de fuel a la costa. En la Figura 4.114, se observa que al igual que en Corrubedo y Punta Insua se observó un drástico aumento en Febrero de 2003 con un posterior descenso en el siguiente muestreo. El descenso de Junio puede deberse a la suma de dos factores, por un lado una menor llegada de fuel a la costa y por otro un descenso estacional, por lo que se observa un repunte en Noviembre de 2003. En Noviembre de 2004, los niveles continúan estando ligeramente por encima de los anteriores al vertido.

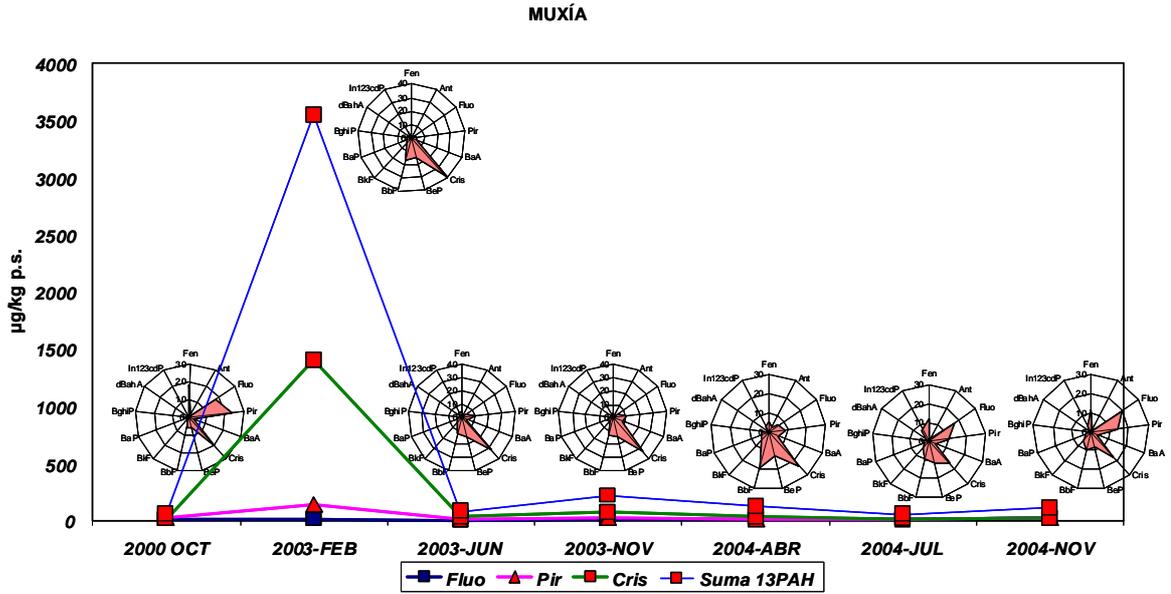


Figura 4.114. Evolución de la contaminación en Muxía. (Oct. 2000-Nov. 2004)

4.1.8.2.6. Corme

La estación de Corme está en la playa de Balarés. Esta ría tiene una boca amplia completamente abierta al NW por lo que también resulto ampliamente expuesta a las llegadas de fuel.

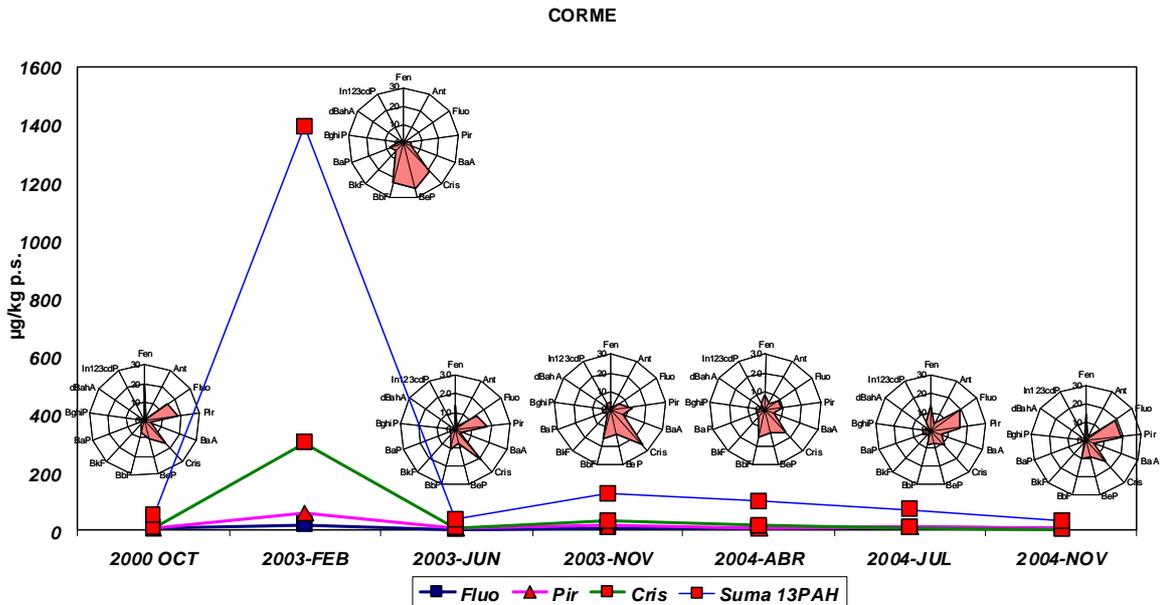


Figura 4.115. Evolución de la contaminación en Corme. Oct. 2000-Nov. 2004

Nuevamente se puede observar en la Figura 4.115, un aumento importante de las concentraciones en Febrero de 2003, aunque menor que en los casos anteriores y un descenso importante (componente estacional) en Junio de 2003, para volver a aumentar en Noviembre de 2003. En Noviembre de 2004 los niveles eran del mismo orden que en Octubre de 2000, pero en este caso el perfil también es similar al anterior al vertido.

4.1.8.2.7. Caión

La estación de Caión se sitúa en la playa de Leira, de oleaje moderado, aislada y alejada de focos importantes de contaminación.

Como puede observarse en la Figura 4.116, la evolución de la contaminación fue similar a las estaciones anteriores, pero con un descenso de los niveles de hidrocarburos más lento. En Noviembre de 2003, las concentraciones todavía se encontraban por encima de los 500 µg/kg p.s. y no se recuperaron los valores previos al vertido hasta Noviembre de 2004.

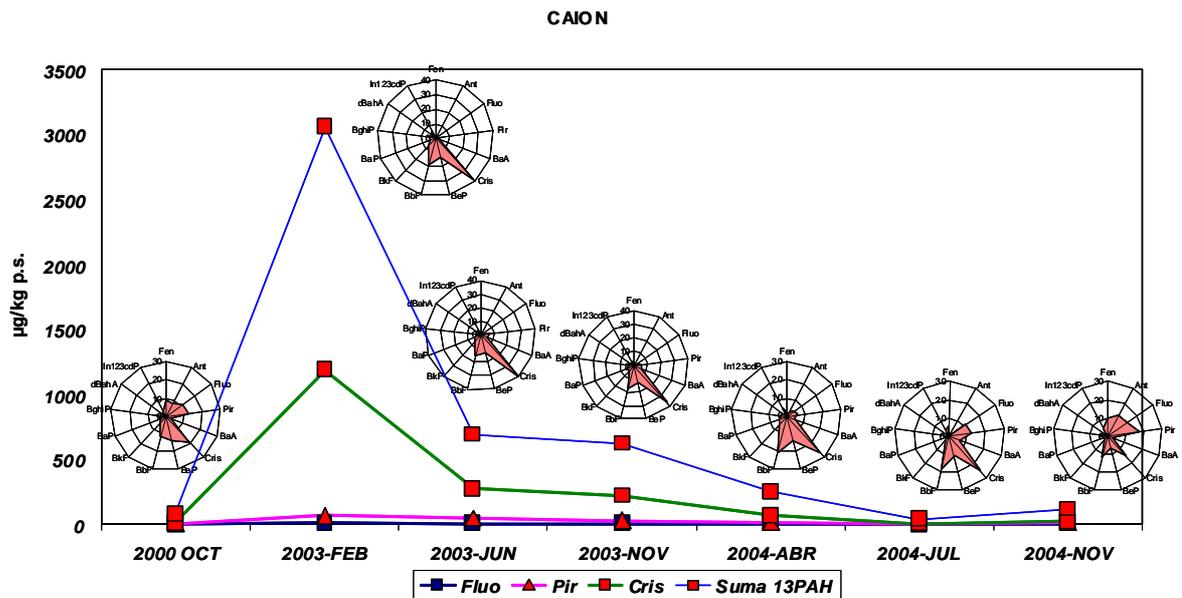


Figura 4.116. Evolución de la contaminación en Caión. Oct. 2000-Nov. 2004

4.1.8.2.8. Coruña-Torre

La estación de Coruña-Torre está situada bajo la torre de control de tráfico marítimo de A Coruña, en la parte exterior del espigón del puerto. Puede considerarse por lo tanto, un punto afectado por el tráfico marítimo y por la influencia del núcleo urbano.

Después del accidente del buque Prestige se produjo un aumento de los niveles de hidrocarburos aunque resulta difícil afirmar que sea consecuencia de éste ya que la estación, por su localización, está muy expuesta a vertidos puntuales.

En la Figura 4.117, se observa como los niveles más elevados se observaron en Octubre del año 2000 con más de 700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. probablemente consecuencia de un vertido puntual puesto que los niveles anteriores (en 1999) eran similares a los de Octubre de 2001 (sobre los 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.). La muestra de mejillón silvestre del año 2002 se recogió el 19 de Noviembre, el mismo día en que el Prestige finalmente se partía y hundía, por lo que es muy poco probable que el aumento en esa fecha sea consecuencia del vertido de este barco. Probablemente, el aumento observado en Febrero de 2003, si tenga su origen en el vertido que nos ocupa, ya que además, está acompañado de un cambio en el perfil de distribución. Posteriormente los niveles en los muestreos de otoño se sitúan en torno a los 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. con descensos estacionales en los muestreos de primavera y verano.

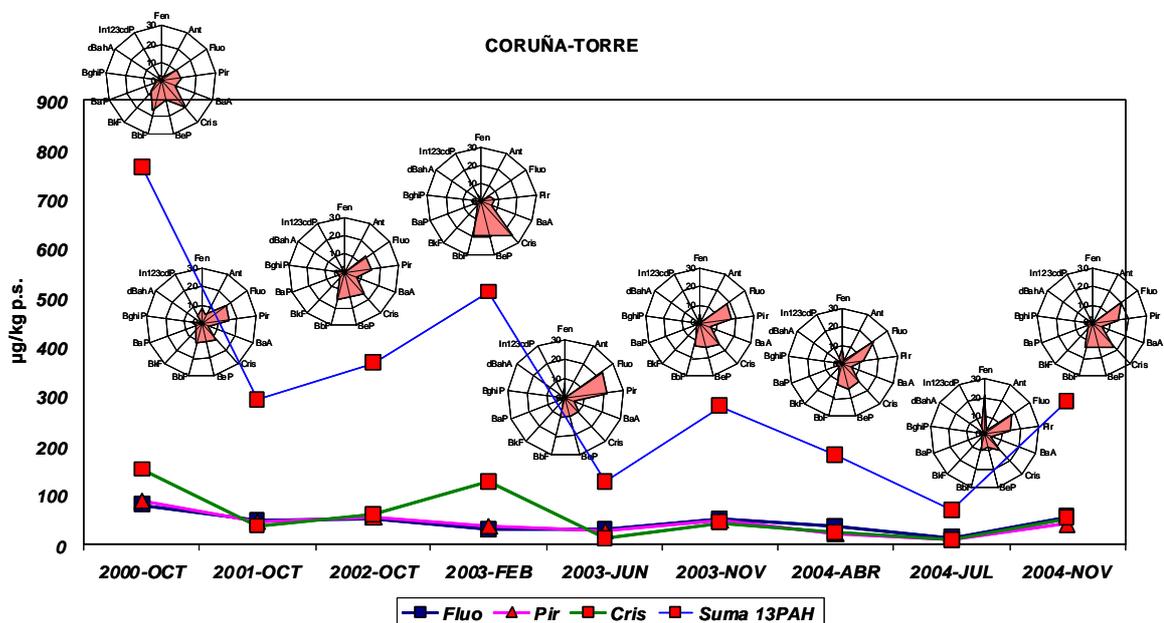


Figura 4.117. Evolución de la contaminación en Coruña-Torre

4.2 NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN MEJILLÓN SILVESTRE DE FINISTERRE, AGUIÑO, ISLAS CÍES y CORME

4.2.1. CAMPAÑAS DE MUESTREO

Como complemento a las estaciones de la costa Atlántico-Cantábrica anteriormente mencionadas y que se estudian habitualmente en el programa de contaminación marina del IEO, se analizaron también muestras de mejillón silvestre desde Marzo de 2003 hasta Noviembre de 2004, de zonas especialmente impactadas por el vertido como Finisterre, Aguiño y las Islas Cíes (Figura 4.118). Estas muestras fueron suministradas en algunos casos por las cofradías de pescadores-mariscadores de las diferentes zonas y en otros casos por el Centro de Control do Medio Mariño de la Xunta de Galicia, que a su vez las obtenía de las cofradías correspondientes. Las muestras suministradas y analizadas se detallan en la Tabla 4.32. Posteriormente en el capítulo 4.2.5., se describe el muestreo desarrollado en la ría de Corme.

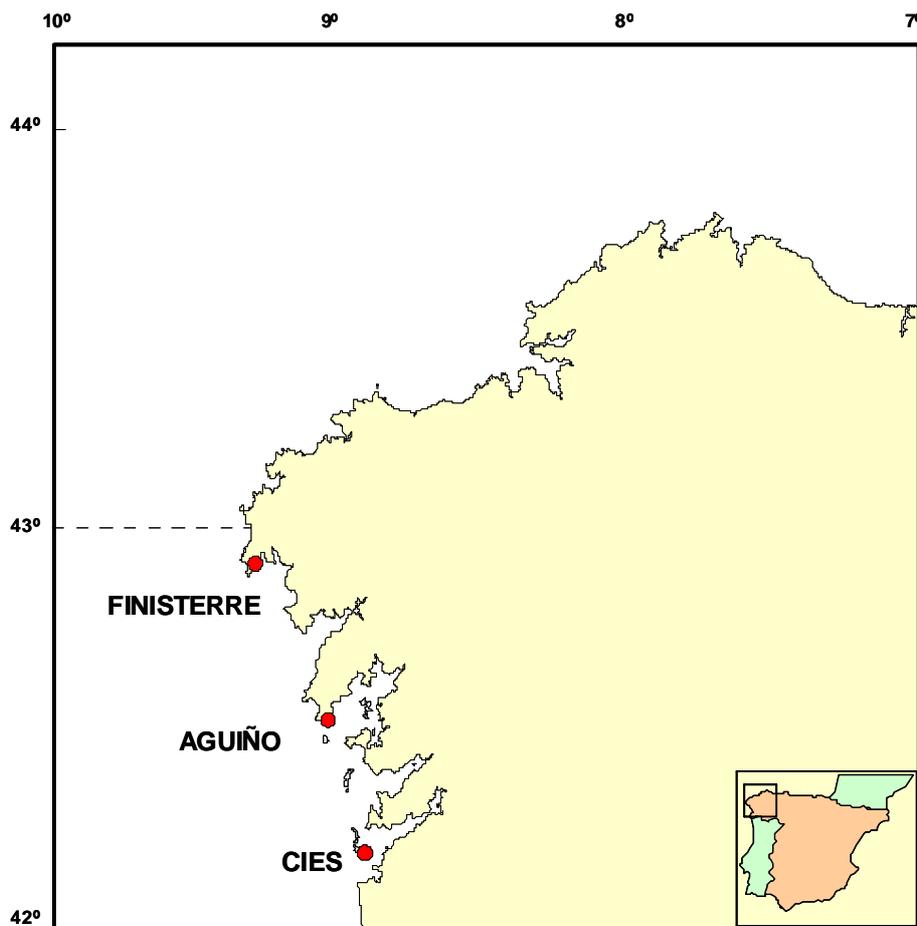


Figura 4.118. Estaciones de muestreo de mejillón silvestre en Finisterre, Aguiño y Cíes

Tabla 4.32. Estaciones y fechas de muestreo de mejillón silvestre Aguiño, Cíes y Finisterre

Fechas muestreo	Playa Langosteira Cofradía de Fisterra	Playa del Castillo Cofradía de Aguiño	Playa San Martiño Cofradía de Cangas
0303			X
0403	X	X	X
0503	X	X	X
0603	X	X	X
0703	X	X	
0803	X	X	X
0903	X		
1003	X		X
1103	X	X	X
1203	X		
0104	X	X	X
0204	X	X	X
0304	X	X	X
0404	X	X	X
1004	X	X	X

4.2.2. MEJILLÓN DE FINISTERRE

4.2.2.1. Niveles y distribución de los PAHs

Se determinó la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en mejillón silvestre de playa Langosteira en Finisterre. Los muestreos se llevaron a cabo mensualmente durante un año, desde Marzo de 2003 hasta Abril de 2004 y finalmente en Octubre de 2004 con objeto de comprobar los niveles de concentración dos años después del vertido. Como puede verse en la Figura 4.119, la suma de concentraciones de 13 PAHs en mejillón silvestre de Finisterre osciló desde los 611 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. iniciales en Abril de 2003 a los 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. observados en Octubre de 2004.

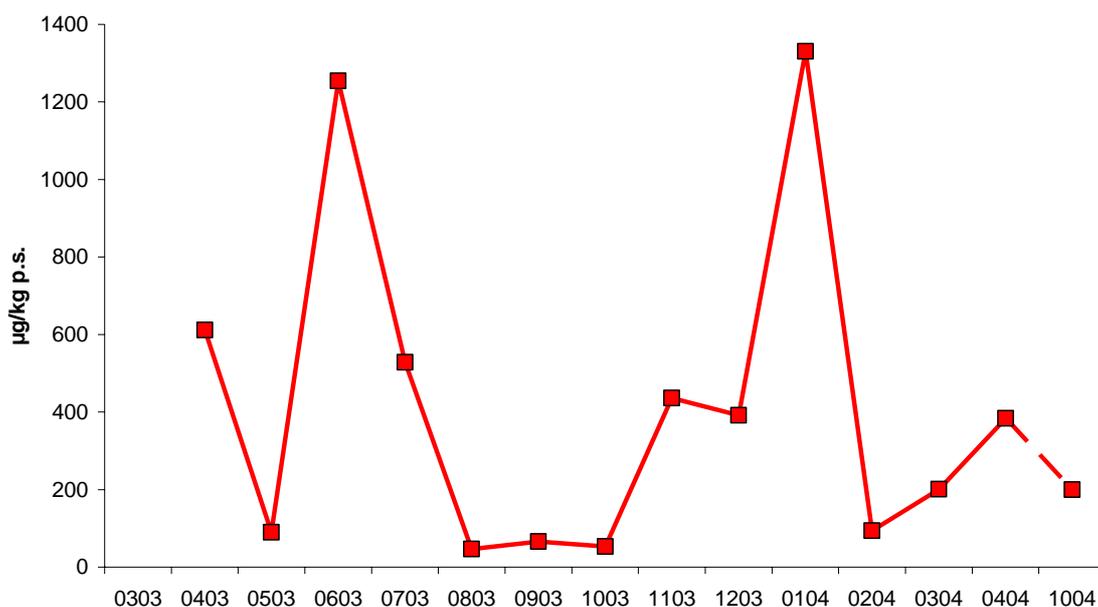


Figura 4.119. Evolución de PAHs en mejillón silvestre de Finisterre

Se producen dos máximos uno en Junio de 2003 como consecuencia de las sucesivas llegadas de fuel a la costa y uno posterior en el invierno de 2004, posiblemente debido a la removilización del sedimento como consecuencia de temporales de invierno.

Hay que tener en cuenta que en esta zona, impactó el vertido inicial del petrolero y el fuel se depositó en playas con perfil invernal, con poca arena y muy erosionadas. De este modo, el fuel que no pudo recogerse por inaccesibilidad o por ser enterrado en los sucesivos temporales pudo reaparecer en posteriores temporales por la erosión. De hecho, se ha encontrado fuel en la columna sedimentaria de las playas de Nemiña y O Rostro, al norte de Finisterre, en profundidades de más de 2 metros, más de 1 año después del vertido. (Bernabéu et al., 2006).

Teniendo en cuenta la rápida incorporación de PAHs en el tejido de mejillón (Widows et al., 1980) es muy probable, puesto que el muestreo comienza en Marzo-Abril del 2003, que hubiera también un máximo anterior al de Junio de 2003, con las primeras llegadas de fuel a costa. Como se ha comentado anteriormente, después de un vertido de fuel-oil tipo IFO 180 (20% de gasoleo y 80% de fuel-oil) en la ría de Vigo en Agosto de 2004, se alcanzaron en mejillón concentraciones por encima de los 4000µg/kg un día después del vertido, sin embargo, los niveles más altos se observaron una semana después (>6000µg/kg p.s.) recuperándose niveles habituales apenas en un mes (Franco et al., 2004).

Dos años después del vertido, en Octubre de 2004, la suma de 13 PAHs continúa por encima de los valores habitualmente encontrados en puntos escasamente urbanizados e industrializados (Soriano et al., 2006).

En la Figura 4.120 se muestra la distribución, en este caso promedio, de los PAHs en mejillón silvestre de Finisterre en los catorce muestreos realizados.

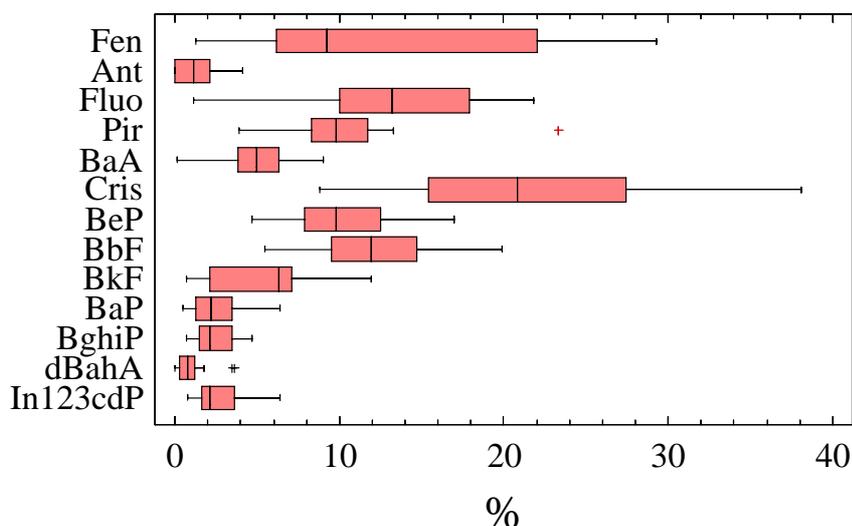


Figura 4.120. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de Finisterre

El perfil está dominado por el Criseno de igual modo que las estaciones de mejillón silvestre estudiadas habitualmente de la costa de Galicia en Febrero-Marzo de 2003. Sin embargo, en el mejillón de Finisterre el Fluoranteno predomina sobre el Pireno, excepto en los máximos de Junio-Julio de 2003 y Enero de 2004 donde claramente domina el Pireno sobre el Fluoranteno, indicando la contribución del vertido.

Hay un valor anormalmente elevado de Pireno que corresponde con el mes de Abril de 2004 y de dBahA que corresponden a Junio y Octubre de 2003.

Utilizando las representaciones radiales se puede comprobar cómo en los muestreos donde los valores mínimos son bajos (por debajo de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en Mayo, Agosto de 2003 y en Febrero de 2004 (Figura 4.121) se corresponden con perfiles dominados por el Fenantreno o con una importante contribución de éste.

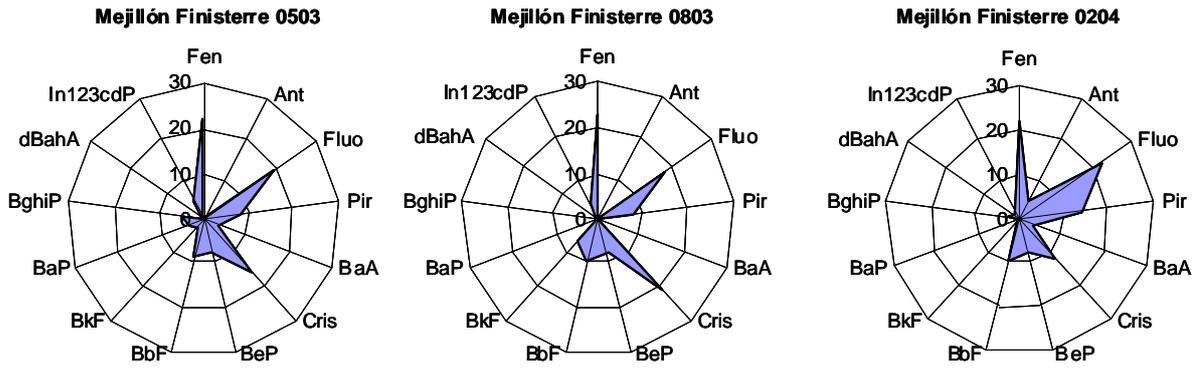


Figura 4.121. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En la Figura 4.122, se puede ver la secuencia desde Octubre de 2003 hasta Enero de 2004, donde se pasa de los 53 hasta los 1331 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Se observa como se evoluciona de un ligero predominio de Criseno con una importante contribución de Fenantreno, al claro predominio de Criseno y del Pireno sobre el Fluoranteno en Enero de 2004.

En el pico de Junio de 2003, se observa una importante contribución de Cris, BeP y BbF con menor porcentaje de Fluo y Pir, un perfil ya descrito también como característico del vertido.

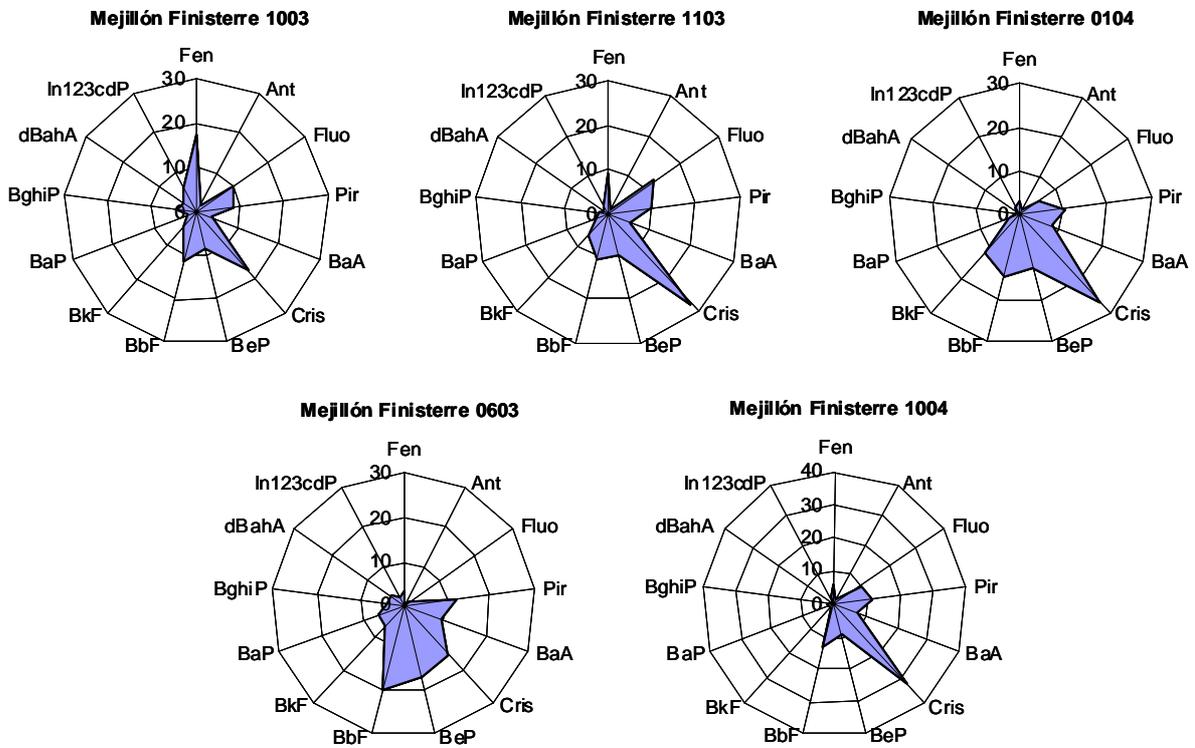


Figura 4.122. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales en mejillón de Finisterre

Por último, también en la Figura 4.122, se puede ver el perfil de Enero de 2004, donde a pesar de que la suma de 13 PAHs es muy inferior a los máximos observados, el perfil continúa siendo muy similar.

4.2.2.2. Relaciones Isoméricas

En la Figura 4.123 se muestran las relaciones Fen/Ant y Fluo/Pir en la estación de Finisterre desde Abril de 2003 a Marzo de 2004. El máximo de Junio de 2003 muestra un carácter petrogénico, mientras que el de Enero de 2004 muestra una contribución mixta.

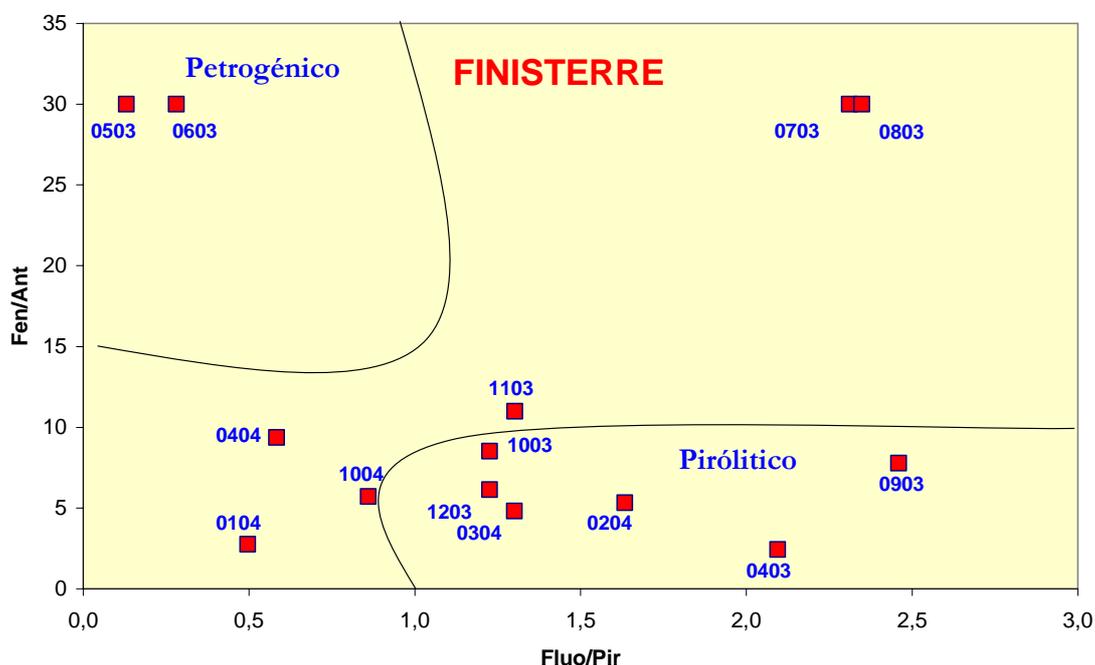


Figura 4.123. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de Finisterre

Por último, en la Figura 4.124 se representa el porcentaje de BaP frente a la relación BaA/Cris. Las participaciones más altas de BaP se observan en los primeros cuatro meses de muestreo, alcanzándose el máximo en Junio de 2003, coincidiendo con la suma de 13 PAHs más elevada. Después de Julio de 2003, la participación del BaP es menos importante y el valor más alto coincide con el repunte de Enero de 2004.

La relación BaA/Cris presenta dos máximos, un coincidente con el máximo de Junio de 2003 (también máximo de BaP) y otro en Abril de 2004 coincidiendo con un pequeño repunte (contaminación reciente).

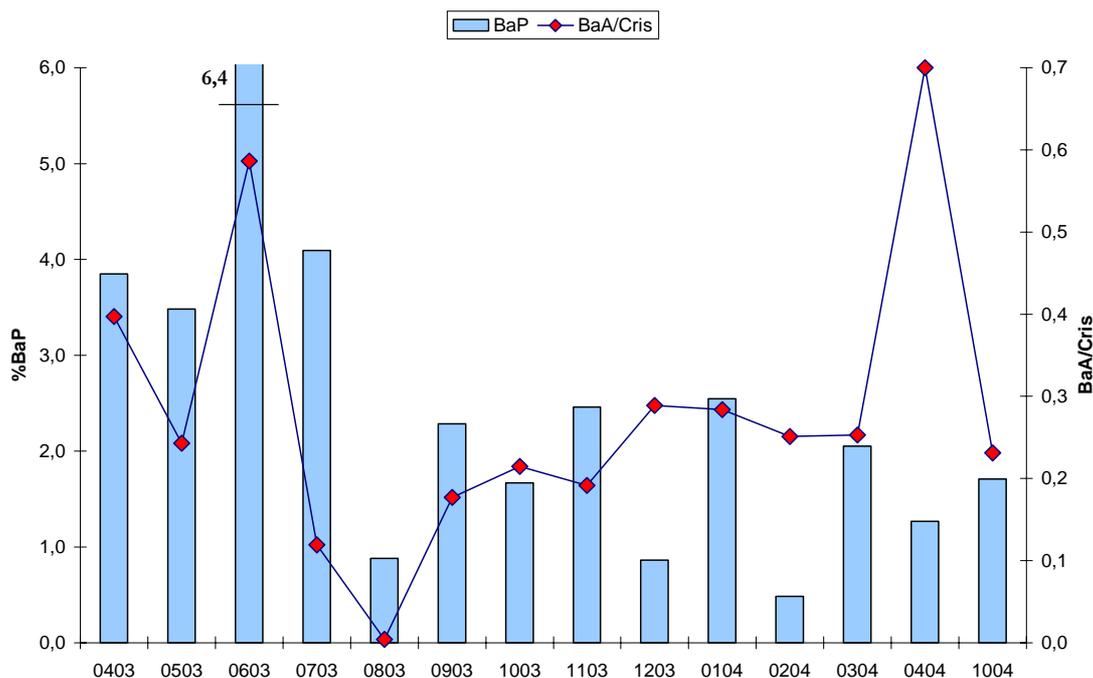


Figura 4.124. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de Finisterre

4.2.3. MEJILLÓN DE AGUIÑO

4.2.3.1. Niveles y distribución de PAHs

Al igual que en el caso del mejillón de Finisterre, se determinó la suma de 13 PAHs en la playa del Castillo de Aguiño mensualmente desde Abril de 2003 hasta Abril de 2004 con un posterior muestreo en Octubre de 2004. Los niveles que se pueden observar en la Figura 4.125, son generalmente inferiores a los observados en Finisterre, variando entre los 146 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. de Abril de 2003 y los apenas 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. de Octubre de 2004, alcanzándose el el valor máximo en Mayo de 2003 (310 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.). Posteriormente se observa un descenso paulatino hasta el verano, con nuevos repuntes en Noviembre de 2003 y en Febrero de 2004, aunque este último no parece asociado al vertido. Al igual que en el caso de Finisterre, es previsible que se produjera un máximo anterior al comienzo del muestreo. En mejillón silvestre de esta misma zona, se han descrito concentraciones de 3500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en Enero de 2003, después de que la segunda marea producida por el vertido del Prestige, alcanzara la costa (Nieto et al., 2006).

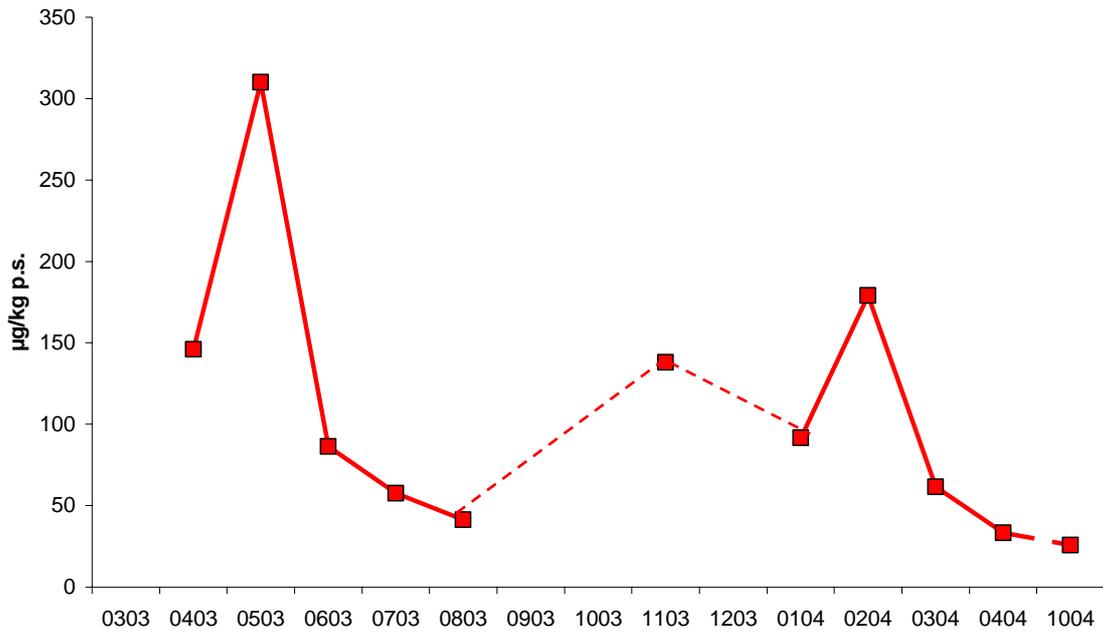


Figura 4.125. Evolución suma de 13 PAHs en mejillón silvestre de Aguiño

El diagrama de cajas (Figura 4.126) promedio de los 11 muestreos realizados en Aguiño, muestra un alto porcentaje de Fenantreno, hidrocarburo habitualmente predominante cuando las concentraciones son bajas (7 de 11 muestreos presentan concentraciones inferiores a los 100µg/kg p.s.).

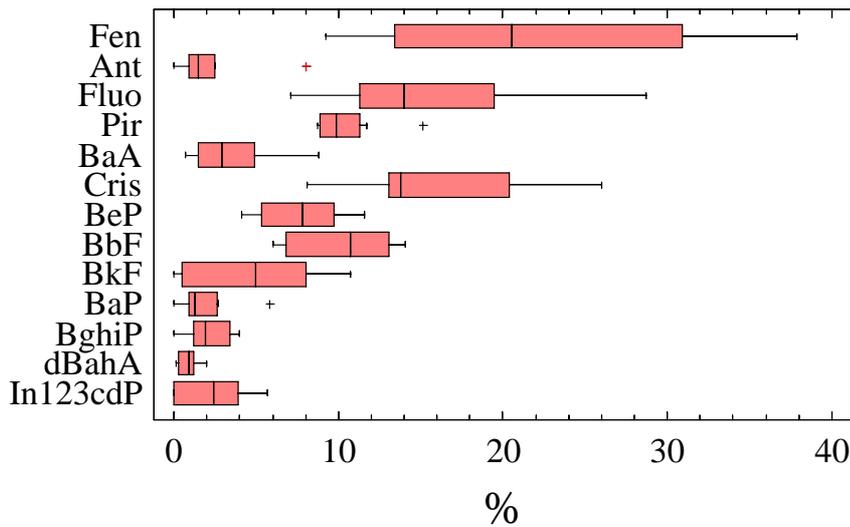


Figura 4.126. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de Aguiño

El Criseno no predomina de forma generalizada como en el caso del mejillón de Finisterre, aunque sí en determinados muestreos como los de Abril, Agosto y Noviembre de 2003; y Enero y Marzo de 2004.

Se observa un porcentaje anormalmente elevado de Antraceno que se corresponde con Febrero de 2004, de Pireno en Octubre de 2004 y de BaP en Mayo de 2003 coincidiendo con el máximo observado.

Destaca el hecho de que en Mayo de 2003 (Figura 4.127), donde se observa la suma de 13 PAHs más elevada, el perfil encontrado esté dominado por el Fluoranteno y no por el Criseno, lo que podría indicar un vertido no asociado al Prestige. Un caso parecido ocurre en el repunte de las concentraciones observado en Febrero de 2004 donde se observa un perfil dominado por el Fenantreno (Figura 4.126)

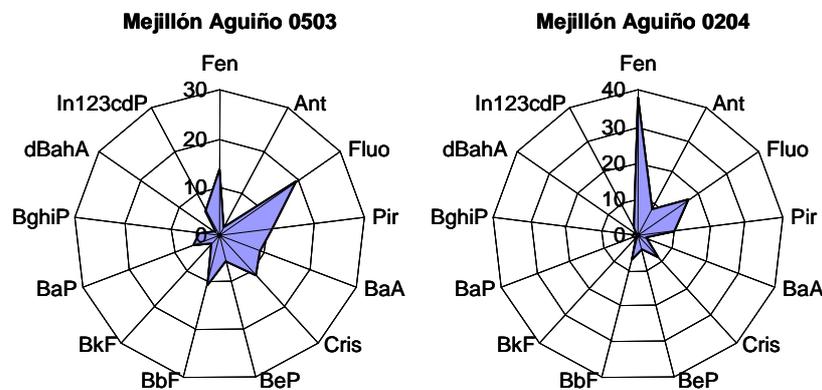


Figura 4.127. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

En Abril y en Noviembre de 2003, se observan perfiles dominados por el Criseno (Figura 4.128), mas probablemente relacionados con el vertido del Prestige.

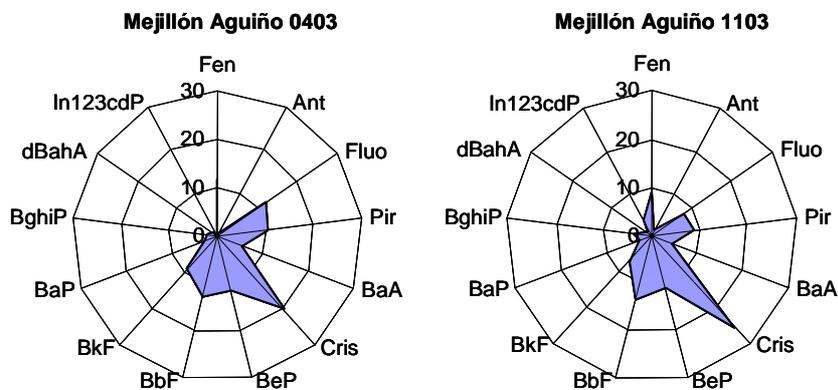


Figura 4.128. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

4.2.3.2. Relaciones Isoméricas

Si observamos las relaciones isoméricas mostradas en la Figura 4.129, la muestra de Mayo de 2003, muestra un carácter pirolítico así como el repunte de Febrero de 2004, que pueden indicar vertidos adicionales, ajenos al vertido del Prestige. Únicamente la muestra inicial en Abril de 2003 y en Agosto de 2003 aparece una huella petrogénica.

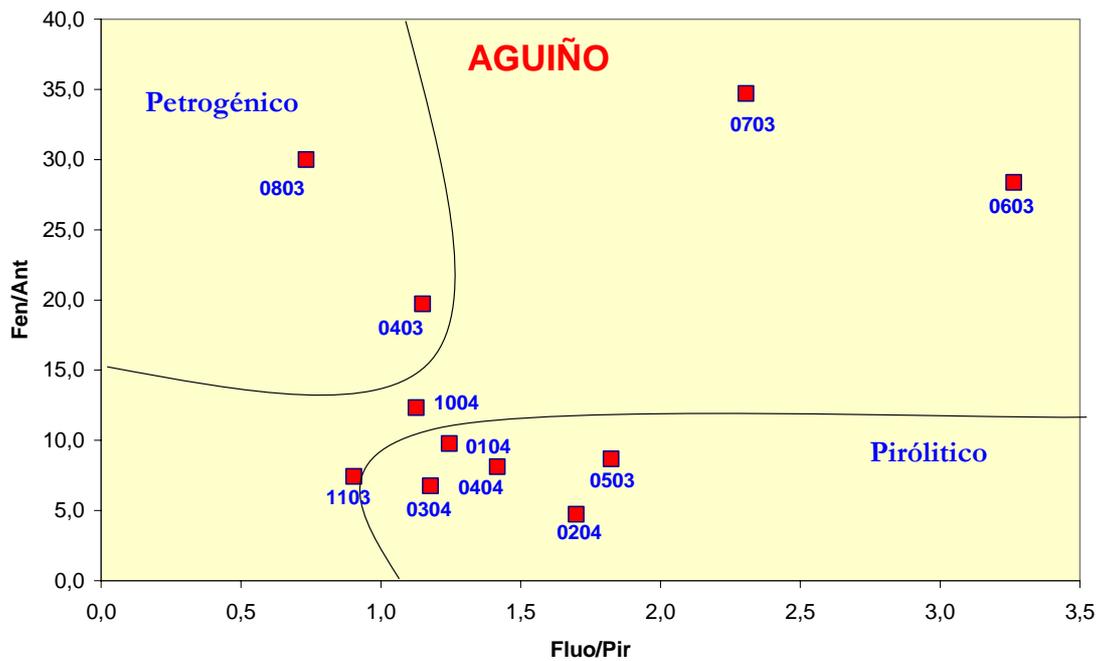


Figura 4.129. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de Aguiño

En la Figura 4.130 se representa el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris en mejillón de Aguiño. El porcentaje más alto de BaP también coincide en este caso, con la suma de 13 PAHs más elevada y con la relación BaA/Cris más alta.

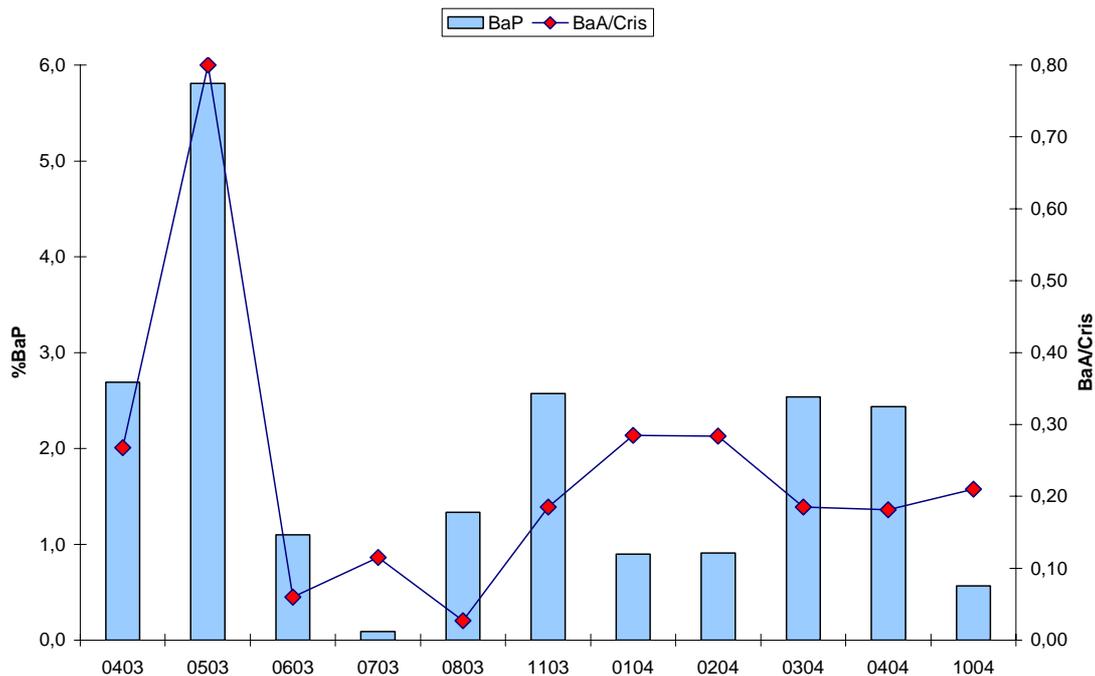


Figura 4.130. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de Aguiño

4.2.4. MEJILLÓN DE ISLAS CÍES

4.2.4.1. Niveles y distribución de los PAHs

En el caso de las Islas Cies, se obtuvieron muestras de mejillón silvestre de la playa de San Martiño desde Marzo de 2003 hasta Abril de 2004 con un último muestreo, al igual que en casos anteriores, en Octubre de 2004. En la Figura 4.131, se puede observar como el nivel más alto se observa en Marzo de 2003 ($1061 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) produciéndose posteriormente un descenso continuado hasta Agosto de 2003. Después del verano, se observa un ligero aumento hasta alcanzar un máximo en Enero de 2004, después del invierno. Dos años después del vertido, en Octubre de 2004, se observa el nivel más bajo ($25.5 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) que podría ser similar a los niveles anteriores al vertido.

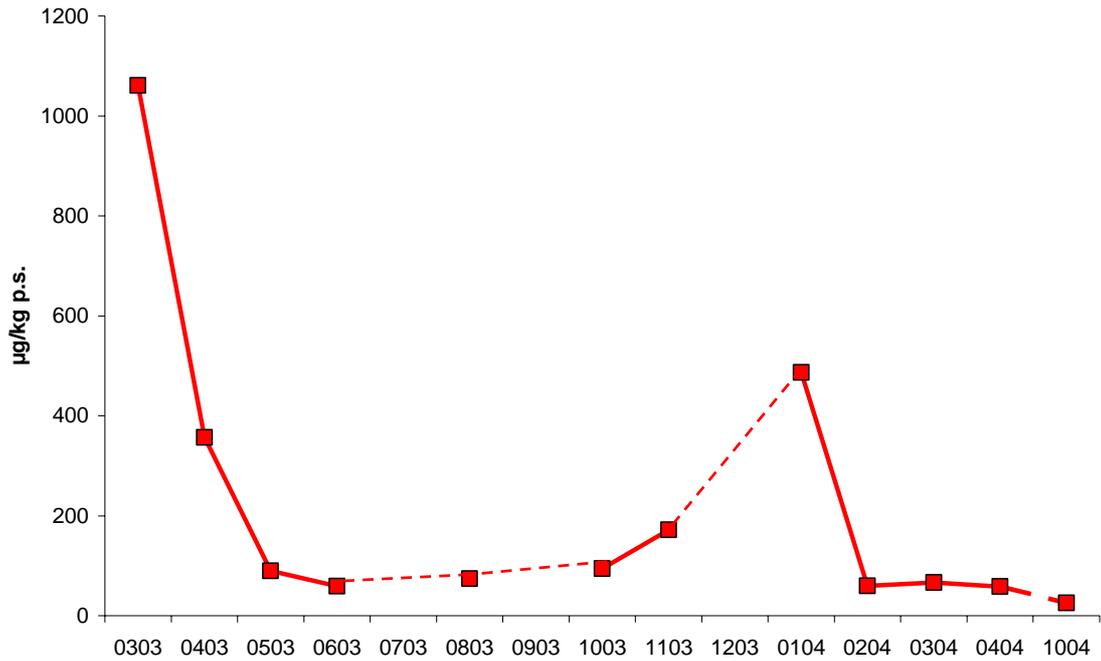


Figura 4.131. Evolución suma de 13 PAHs en mejillón silvestre de las Islas Cíes

El diagrama de cajas de la Figura 4.132, muestra un perfil dominado por el Criseno (7 de los 12 muestreos realizados) y por el Fenantreno ya que al igual que en el mejillón de Aguiño hay una mayoría de estaciones cuya suma de 13 PAHs no supera los 100 µg/kg p.s. A diferencia de los casos anteriores, el Pireno predomina sobre el Fluoranteno en todas las estaciones con predominio de Criseno, lo que puede indicar una menor contribución pirolítica y mayor contribución del vertido del Prestige.

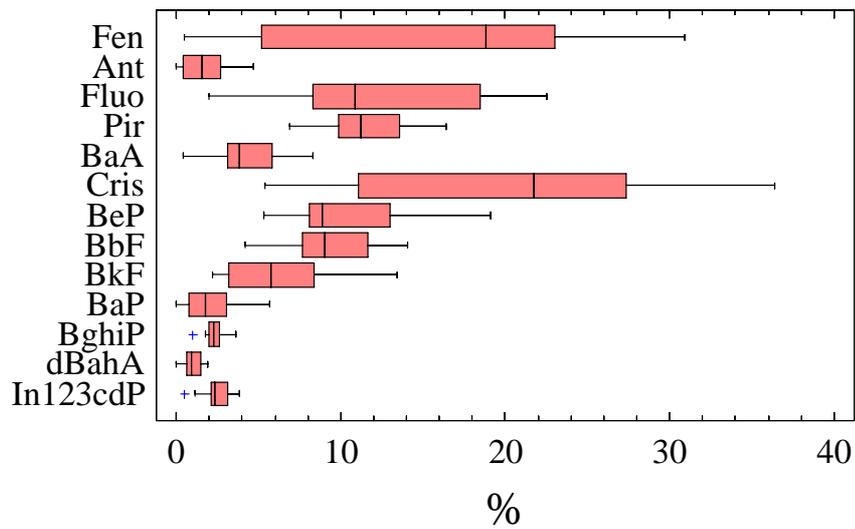


Figura 4.132. Distribución de PAHs en mejillón silvestre de las Islas Cíes

Utilizando las representaciones tipo radial (Figura 4.133) se aprecia que hasta Enero de 2004, todas las estaciones presentan un perfil dominado por el Criseno (excepto en Junio de 2003 donde se alcanza el mínimo anual y predomina el Fenantreno) y por tanto influenciado por el vertido del Prestige.

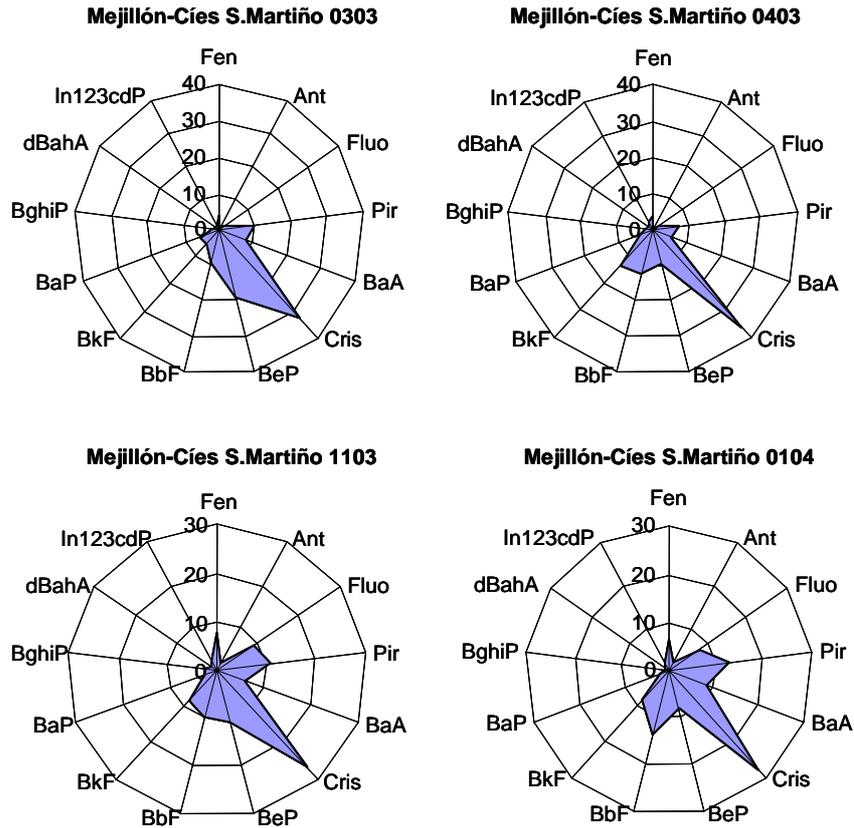


Figura 4.133. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales en mejillón silvestre de las Islas Cíes

Después del repunte de Enero de 2004, se produce un descenso a niveles por debajo de los 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en todos los casos y los perfiles muestran un predominio de Fenantreno (excepto en Marzo de 2004) y al contrario que en las fechas anteriores, el Fluoranteno predomina sobre el Pireno, indicando una mayor contribución pirolítica.

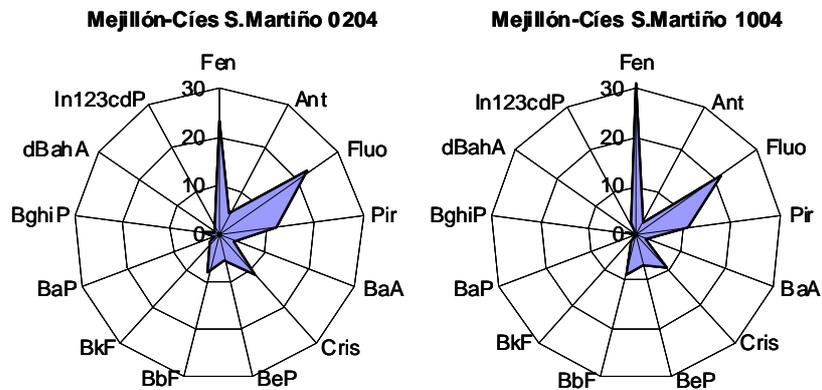


Figura 4.134. Representación tipo radial de la distribución de PAHs individuales

4.2.4.2. Relaciones Isoméricas

En la Figura 4.135, se representa la relación Fen/Ant frente a la relación Fluo/Pir. Los muestreos de 2003 hasta el repunte de Enero de 2004, muestran un carácter petrogénico o de contribución mixta, sin embargo a partir de Febrero de 2004 muestran un carácter pirólitico.

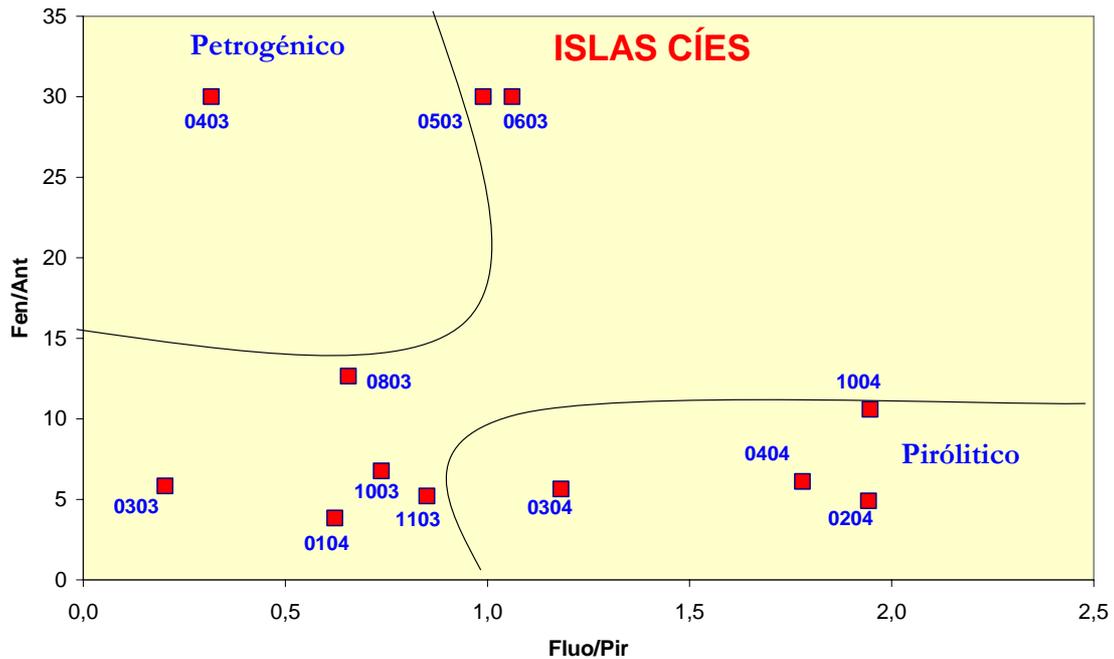


Figura 4.135. Relaciones Isoméricas en mejillón silvestre de las Islas Cíes

Por último en la Figura 4.136, se representa nuevamente el porcentaje de BaP frente a la relación BaA/Cris. El porcentaje más alto de BaP también coincide en este caso con el valor más elevado de la suma de concentración de los hidrocarburos individuales, observándose un descenso posterior hasta Mayo de 2003. Posteriormente, no existe correlación entre el BaP y la suma de concentraciones.

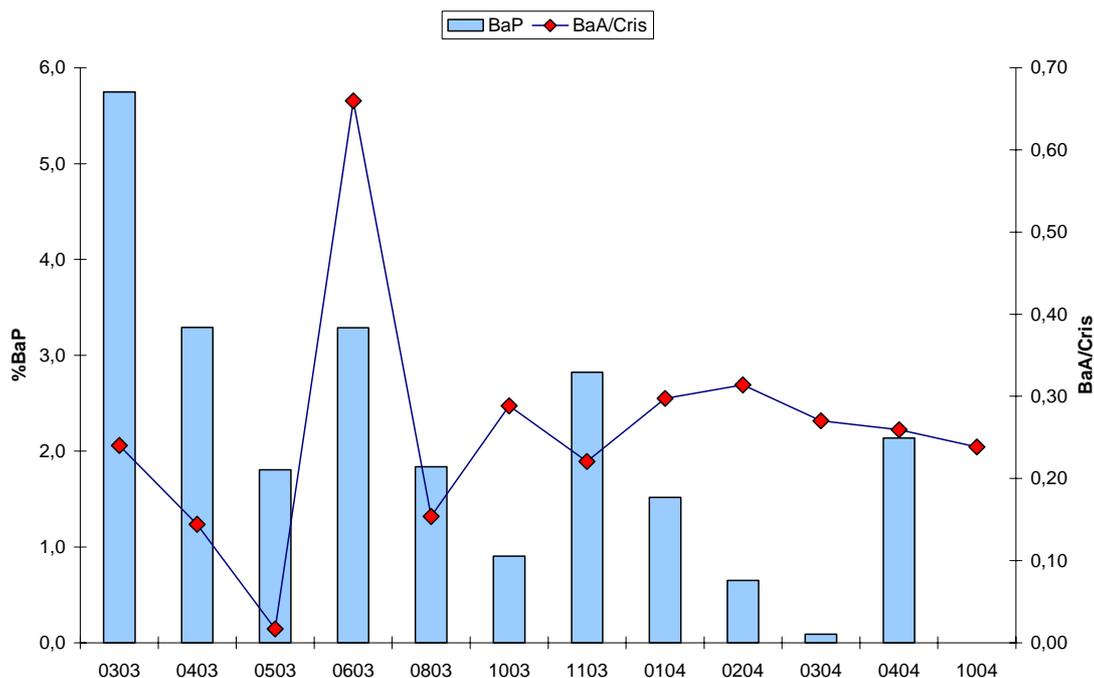


Figura 4.136. Porcentaje de BaP y relación BaA/Cris en mejillón silvestre de las Islas Cíes

4.2.5. ESTUDIO DEL CASO DE CORME. COMPARACIÓN DE NIVELES ENTRE MEJILLÓN DE ROCA Y MEJILLÓN DE BATEA. DISTRIBUCIÓN POR PROFUNDIDAD

En Septiembre de 2003 se recogieron muestras de mejillón cultivado en el polígono de viveros de Corme que posee bateas experimentales dedicadas a la producción de mejillón. La ría de Corme-Laxe, de unos 26.5 Km², presenta orientación NW-SE, es muy corta y con una boca amplia que permite una influencia oceánica grande. Históricamente, los vertidos más importantes proceden de fuera de la ría, puesto que el único emisario industrial es el proveniente de una pequeña industria de marmolería. La ría queda completamente abierta al NW y el mayor riesgo está en el tráfico marítimo exterior que transporta mercancías peligrosas, por lo que resultó ampliamente afectada por las sucesivas llegadas de fuel después del accidente del Prestige.

Las muestras de mejillón se recogieron en tres diferentes profundidades de las bateas, 1, 5 y 10 metros con objeto de comprobar si existía alguna correlación de los niveles de PAHs con la profundidad, así como con la distribución de los hidrocarburos individuales. La profundidad máxima de la ría de Corme-Laxe es de 36 metros aunque en la zona de cultivo de mejillón están entre los 12-14 metros.

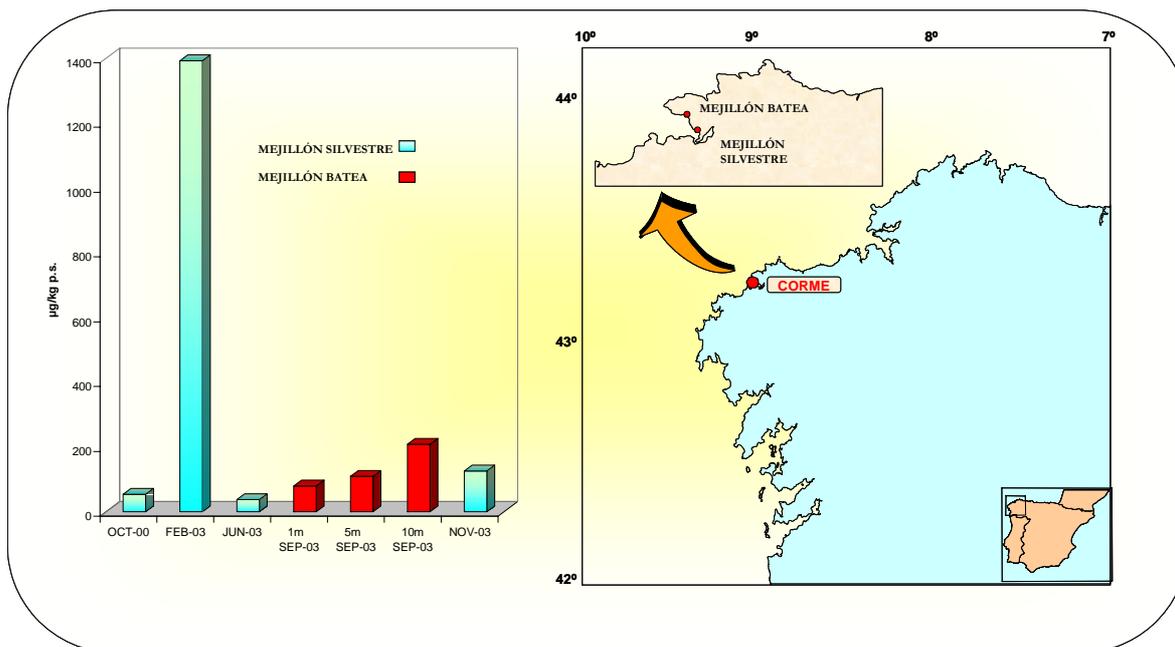


Figura 4.137. Puntos de muestreo mejillón silvestre y cultivado. Niveles de PAHs observados.

En la Figura 4.137 se muestra la suma de concentraciones de PAHs en mejillón silvestre y en mejillón de batea de Corme entre Octubre de 2000 y Noviembre de 2003, observándose salvo en Febrero de 2003, concentraciones del mismo orden. No obstante, hay que tener en cuenta que entre el mejillón cultivado en batea y el que vive de forma salvaje en las rocas, hay diferencias en cuanto al crecimiento y a la acumulación de contaminantes orgánicos, debidas fundamentalmente a su localización (el mejillón de batea permanece siempre sumergido) y a sus ciclos de inmersión (**Iniesta & Blanco, 2005**). En el caso de un vertido de hidrocarburos pueden existir diferencias tanto en los efectos químicos (exposición a hidrocarburos disueltos y particulados) como en los efectos físicos (asfixia por recubrimiento).

Así mismo, se observa como las concentraciones de PAHs en mejillón de batea, aumentan con la profundidad, lo cual podría estar relacionado con la presencia de fuel en los sedimentos y su removilización. (**Baumard et al., 1999a**) han descrito que la fracción de PAHs acumulada por el mejillón está influenciada por la turbidez, ya que la fracción más ligera de PAHs (más solubles), es acumulada a partir del agua, mientras que las fracciones más pesadas (penta y hexaaromáticos) están asociados con el sedimento suspendido.

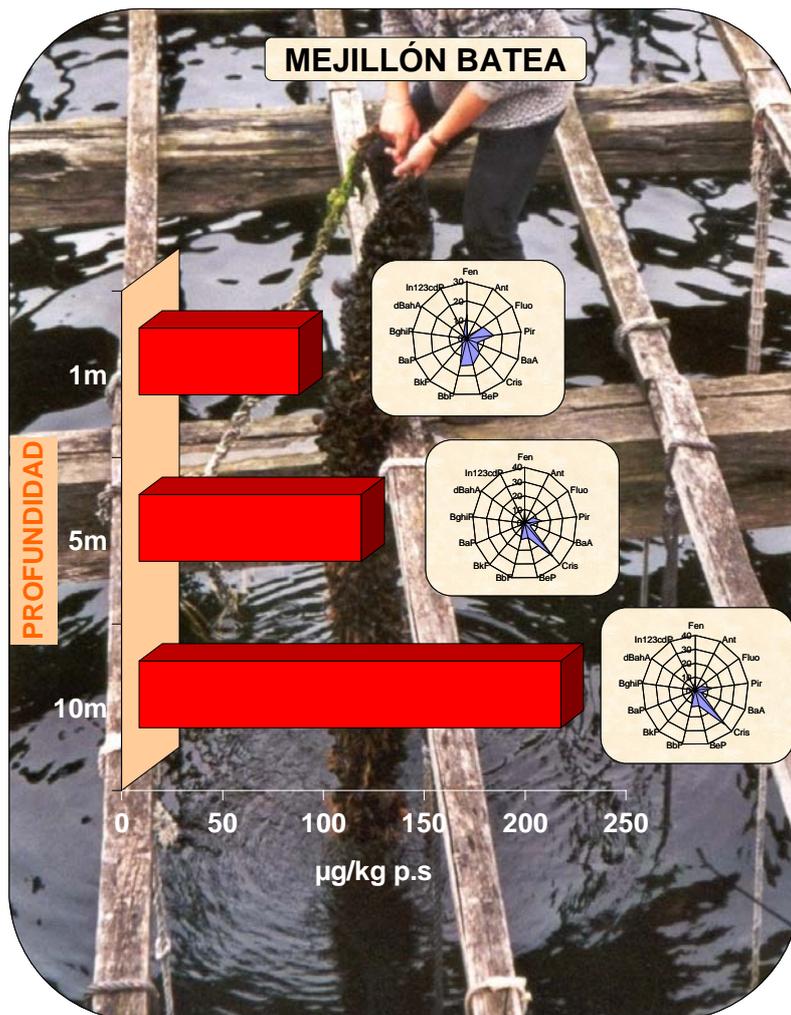


Figura 4.138. Suma de 13 PAHs y distribución de PAHs individuales en mejillón de batea

También en la Figura 4.138, se observan diferencias en el perfil de distribución de hidrocarburos individuales con la profundidad, dominado claramente por el Criseno en las muestras tomadas a los 5 y 10 metros, mientras que en la de 1 metro está dominado por el BeP y el BbF.

El perfil observado en el mejillón de batea más superficial, es similar al observado en mejillón silvestre de Corme, en Febrero de 2003, en el momento de mayor impacto y con concentraciones superiores a los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg p.s}$ (Figura 4.139).

También se ha observado este perfil en Febrero de 2003 en estaciones afectadas por el vertido como Laredo, Igueldo y Orio en la costa Cantábrica y Coruña-Mera en la costa de Galicia. También en otros trabajos sobre mejillón silvestre después del vertido del Prestige, el BeP ha presentado una contribución importante (Nieto et al., 2006) y también se ha

detectado BeP en plantas analizadas después del vertido del Erika (Poupart et al, 2005), indicando su relación con el vertido de hidrocarburos.

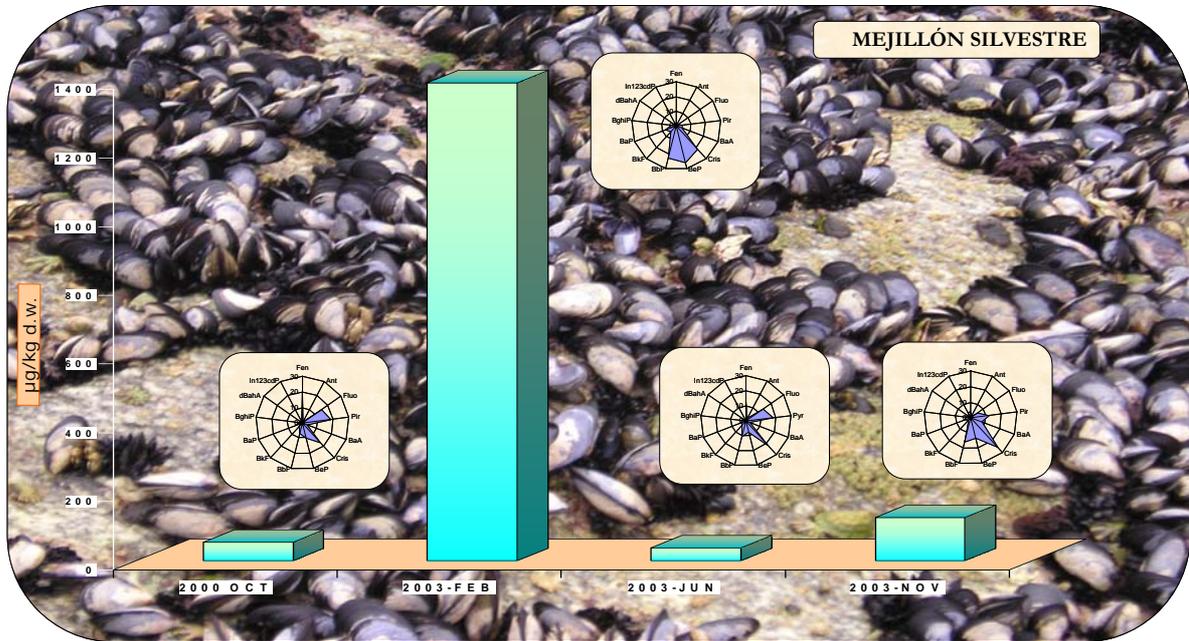


Figura 4.139. Suma de 13 PAHs y distribución de PAHs individuales en mejillón silvestre de Corme

La mayor acumulación de hidrocarburos mayor peso molecular, podría explicarse por la localización del mejillón silvestre en aguas con turbidez alta, con lo que estaría más expuesto a la fracción particulada. En este caso no hay acumulación preferencial por los PAHs más solubles y el contenido en PAHs refleja el contenido del sedimento.

Sedimentos recogidos en la ría de Corme-Laxe en Septiembre de 2003 contenían mono y dialquil derivados del Naftaleno, compuestos ampliamente presentes en el fuel. Aunque el estudio estudio concluía que el origen principal de la materia orgánica de la ría no tenía su origen en el vertido, sino más bien en fuentes de carácter biogénico y antropogénico (Blanco et al., 2006), podríamos estar frente a un caso similar al observado en sedimentos de la plataforma de Galicia, con una posible mezcla de contaminación derivada del Prestige (en este caso reciente por la presencia de derivados nafténicos, en proporciones mínimas en muestras envejecidas) con una contaminación crónica preexistente (Franco et al., 2006).

4.3 NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE PAHs EN PLANCTON DE LA COSTA ATLÁNTICO-CANTÁBRICA

4.3.1. INTRODUCCIÓN

Con motivo del accidente del Prestige, se llevaron a cabo en la primavera de 2003, muestreos sistemáticos de plancton en transectos perpendiculares a la costa en las proximidades de Vigo, A Coruña, Gijón y Santander.

El estudio de las concentraciones de hidrocarburos se realizó en ésta época, ya que en la zona templada, donde se encuentra la costa Atlántico-Cantábrica, tiene lugar durante la primavera un espectacular desarrollo de las poblaciones de fitoplancton y con posterioridad a éste, con cierto desfase, un incremento importante de zooplancton (Varela et al., 2006).

Generalmente, el plancton no constituye el mejor indicador del impacto del fuel en el medio marino ya que la comunidad planctónica, está poco expuesta a los efectos del vertido debido a:

- Escasa solubilidad del vertido y baja toxicidad de la fracción soluble.
- Altas tasas de reproducción planctónica.
- Rápida sustitución de las comunidades afectadas por otras nuevas poblaciones procedentes de zonas no afectadas (transportadas por las masas de agua)
- Selección natural de cepas resistentes ocasionada por la contaminación crónica de baja intensidad de zonas costeras.

No obstante, la determinación de los niveles de hidrocarburos proporciona una primera estimación de su acumulación en los primeros eslabones de la cadena trófica (Wan et al., 2007).

Particularmente, el predominio de viento del Norte durante la primavera y principios del verano 2003, que evitó la llegada de fuel de la zona del hundimiento, también podría haber contribuido al escaso efecto sobre la población de plancton (fito y zooplancton). La comparación con series históricas de datos anteriores al accidente del Prestige han permitido concluir que los valores encontrados estaban dentro del rango de variabilidad natural observada y que por lo tanto el plancton no se había visto afectado (Varela et al., 2006). Del mismo modo la abundancia total de bacterioplancton tampoco cambió después del vertido, aunque si lo hizo su actividad (Bode et al., 2006). La degradación “in situ” del vertido por poblaciones naturales de bacterias ha sido descrita como uno de los principales

mecanismos de limpieza de vertidos en el mar (**Bordenave et al., 2004; Medina-Bellver et al., 2005**).

4.3.2. METODOLOGÍA

Las muestras de plancton se recogieron, en cada una de las estaciones, con redes de 20µm de luz de malla, obteniéndose posteriormente distintas fracciones de tamaño; 20-250 µm, 250-500 µm y >500 µm que se congelaron a -20°C. Una vez liofilizadas, debido a la escasez de muestra fue necesario componer las diferentes fracciones para determinar los PAHs. En la Tabla 4.33, se detallan las muestras analizadas con sus coordenadas y las fechas de los muestreos.

Tabla 4.33. Localización de las estaciones y fechas de los muestreos

Estación		Latitud N	Longitud W	Profundidad (m)	Fechas muestreo (2003)		
					Mayo	Junio	Julio
Vigo	1	42°12.8	8°51.0	39	-	X	-
	2	42°08.5	8°57.5	94		X	X
A Coruña	1	43°21.8	8°22.2	22	-	X	X
	2	43°25.3	8°26.2	77	X	X	X
Santander		43°30.0	3°47.0	30	-	-	X
Gijón		43°34.8	5°36.4	31	-	-	X

Los PAHs en las muestras de plancton se determinaron según el mismo procedimiento descrito anteriormente para el mejillón silvestre, basado en una extracción en Soxhlet, una posterior limpieza del extracto mediante cromatografía en columna y determinación analítica final mediante cromatografía líquida de alta eficacia y detección fluorimétrica con longitud de onda programada.

4.3.3. NIVELES Y DISTRIBUCIÓN DE LOS PAHs

En el transecto de A Coruña, se determinaron las concentraciones de PAHs en plancton de dos estaciones próximas a las isobatas de 20 y 100 m entre los meses de Mayo y Julio (Figura 4.140).

En la estación interior, próxima a la terminal de carga de la refinería, se observan concentraciones altas en Junio de 2003 (cerca de 1400 µg/kg p.s.). Sin embargo, las concentraciones tanto en Julio eran bastante menores (<200µg/kg p.s.).

En la estación exterior también las concentraciones más altas se observan en Junio ($>1000\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) siendo menores en Mayo y con un rápido descenso en Julio ($\approx 50\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$).

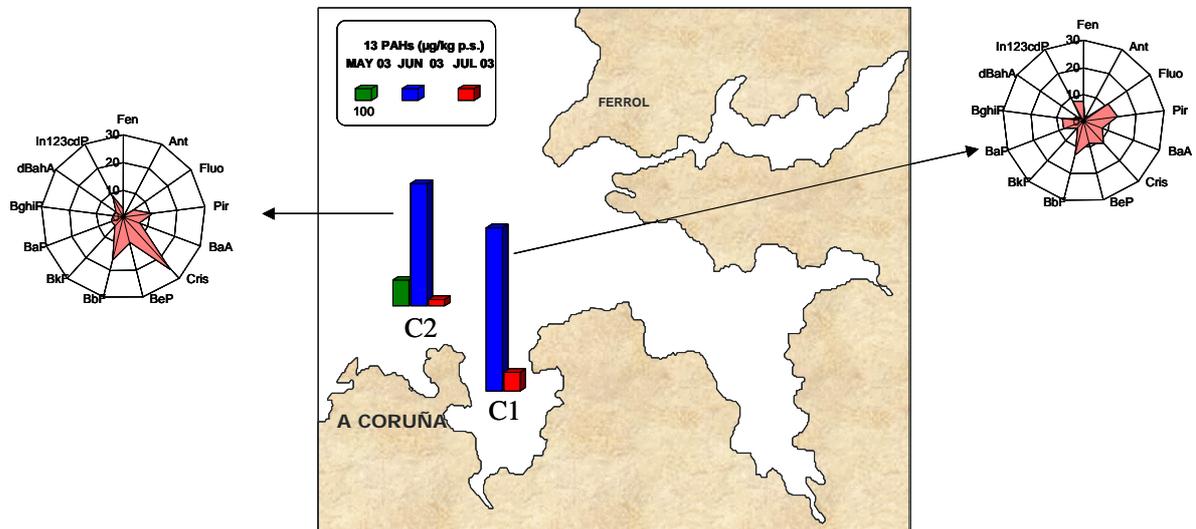


Figura 4.140. Niveles y distribución de PAHs en plancton de A Coruña

Del mismo modo, se recogieron muestras de plancton en la ría de Vigo (figura 4.141). Las estaciones estaban localizadas al este y al oeste de las Islas Cíes fuertemente afectadas por el vertido. No se observan diferencias significativas entre las dos estaciones, ni entre los muestreos de Junio y Julio, con concentraciones alrededor de los $100\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$

Las concentraciones máximas son sensiblemente menores que las encontradas en la ría de A Coruña, aunque las estaciones están más alejadas del núcleo urbano que en el caso de A Coruña.

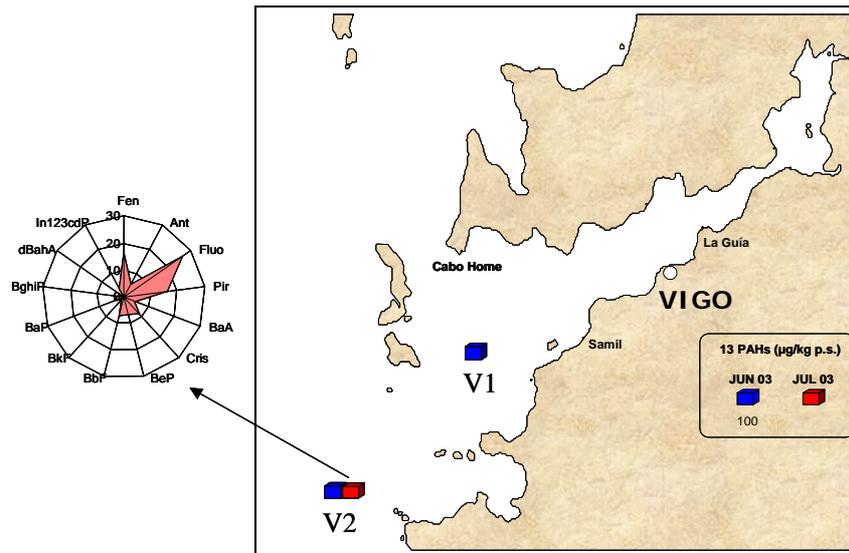


Figura 4.141. Niveles y distribución individual de PAHs en plancton de Vigo

En Santander y Gijón (Figuras 4.142 y 4.143) se determinaron las concentraciones de PAHs en plancton alrededor de la isobata 20 m en Julio de 2003.

Los niveles encontrados en estas estaciones también eran altos (>900 µg/kg p.s.) y comparables con los observados en A Coruña en Junio de 2003.

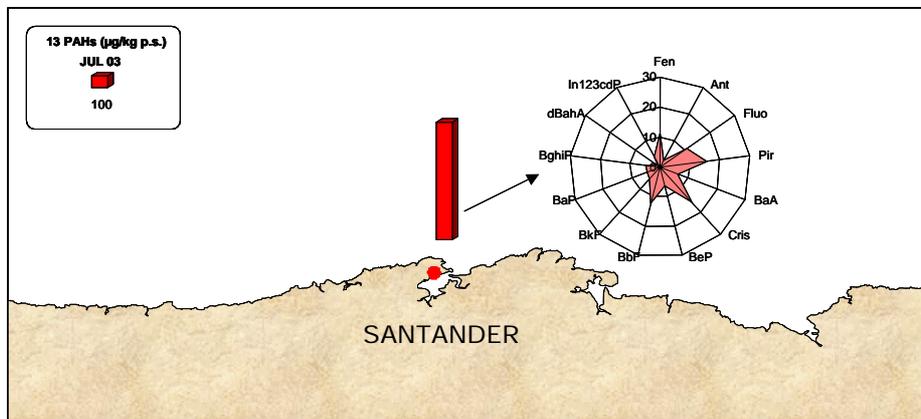


Figura 4.142. Niveles y distribución individual de PAHs en plancton de Santander

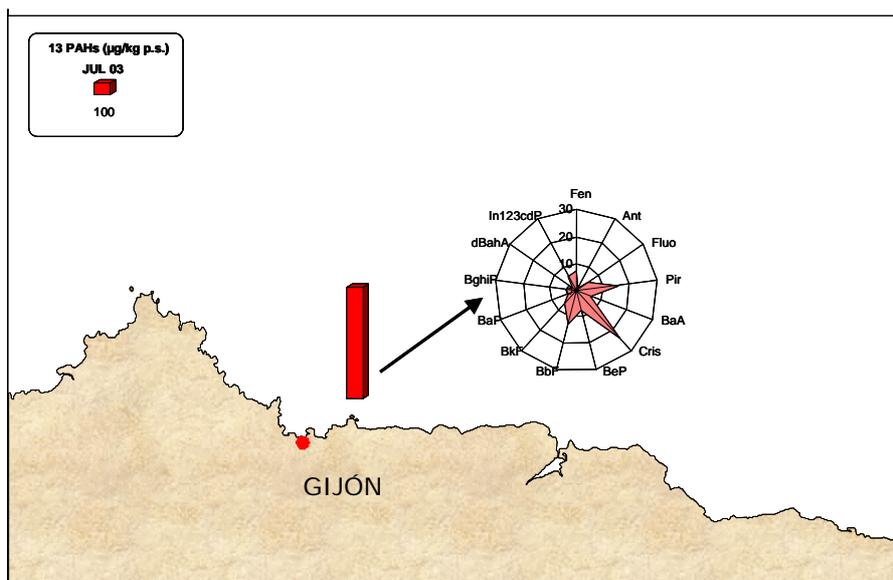


Figura 4.143. Niveles y distribución de PAHs individuales en plancton de Gijón

En la Figura 4.144, se comparan las concentraciones de PAHs en plancton y mejillón silvestre de la misma época y de zonas próximas. En teoría, el plancton, al pertenecer a un nivel trófico inferior al mejillón, debería originar en éstos niveles superiores, sin embargo, las concentraciones encontradas en plancton marino de Vigo, Santander y Gijón son del mismo orden que las observadas en mejillón silvestre de Vigo (Samil), Santander (S.Pantalán) y Gijón (Xivares) en la primavera de 2003. Además, el plancton de A Coruña presenta concentraciones sensiblemente superiores a las habituales en mejillón silvestre de Coruña-Torre Control.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que las concentraciones de PAHs en mejillón silvestre sufren una variación estacional, siendo habitualmente más bajas en primavera-verano.

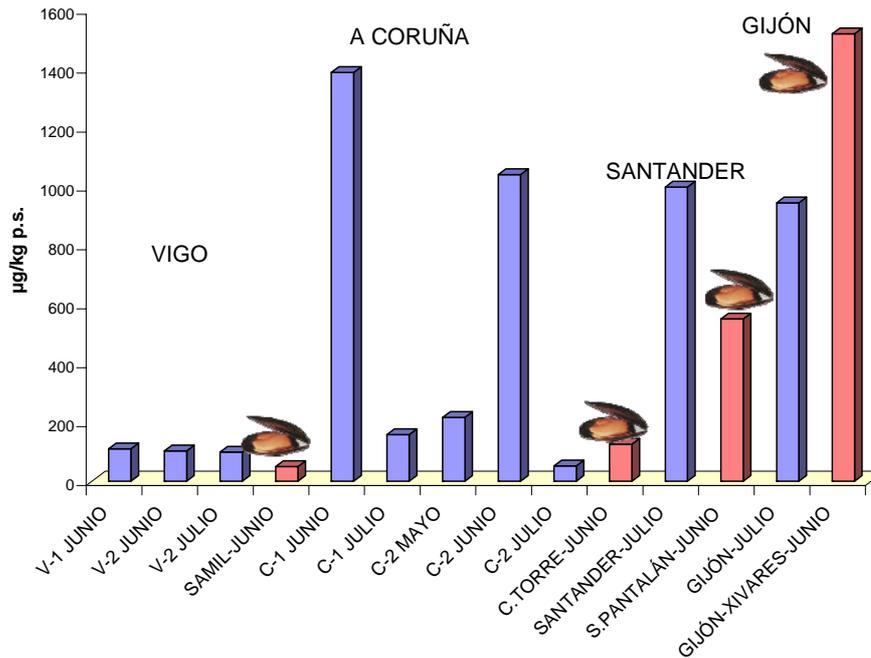


Figura 4.144. Comparación de las concentraciones de PAHs en plancton y mejillón silvestre

Aunque las concentraciones de PAHs han sido determinadas ampliamente en material particulado (**Ko & Baker., 1995; Lipiatou et al., 1993**) recogido habitualmente en trampas de sedimentos, raramente ha sido determinado en muestras de plancton.

Muestras de seston recogidas en el mar Báltico mostraron concentraciones medias de 1470 µg/kg p.s. de 19PAHs con concentraciones de BaP de hasta 71 µg/kg p.s. y de Fluoranteno por encima de los 200 µg/kg p.s. (**Broman et al., 1990**). Se han descrito niveles entre 0.033 y 6.26 µg/kg p.s. (suma de Fluo, BbF, BbF, BaP, BghiP e IP) en seston de una zona portuaria del Mediterraneo, con BbF y BkF como los más abundantes (**Pane et al., 2005**).

También se han descrito concentraciones en el rango de 25-898 µg/kg p.s. (Σ 14PAHs) en plancton de Galicia después del vertido del Prestige. A pesar de que se recogió plancton del área de Finisterre, las concentraciones más altas se encontraban próximas a áreas urbanas. El uso de marcadores moleculares hizo evidente una contaminación de fondo de origen petrogénico, pero salvo en Finisterre, no relacionada con el Prestige (**Salas et al., 2006**).

En cuanto a la distribución de los hidrocarburos individuales, no se aprecian diferencias importantes entre el mejillón y en plancton, como se puede ver en la Figura 4.145.

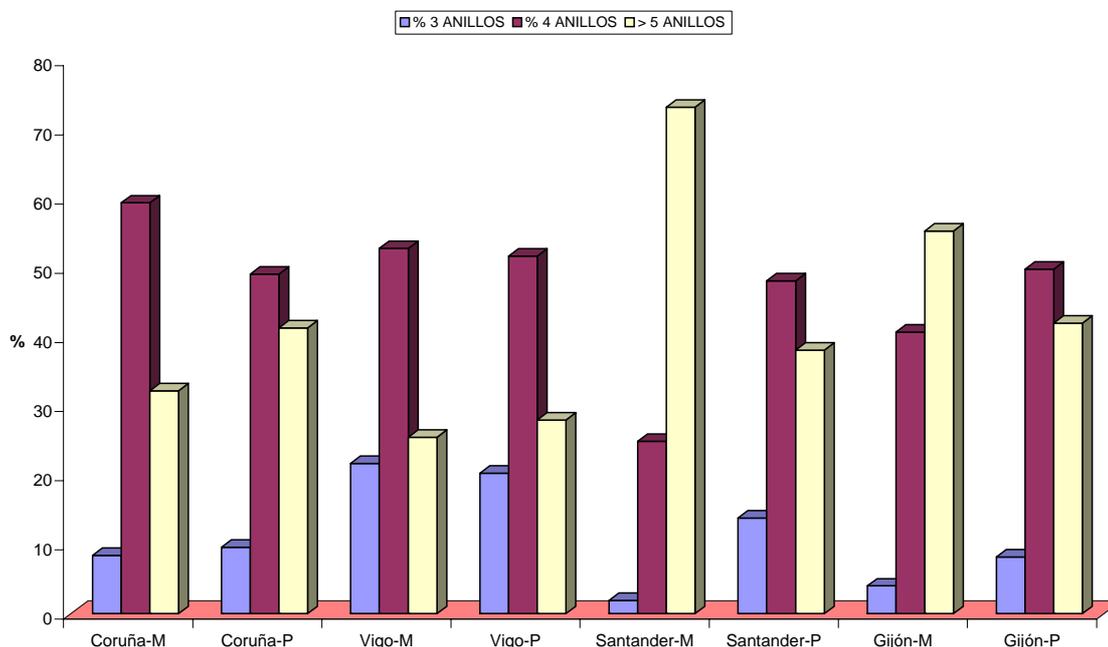


Figura 4.145. Distribución de hidrocarburos individuales en plancton (P) y mejillón silvestre (M)

Únicamente se observan diferencias en el caso de Santander, donde, como se ha comentado en capítulos anteriores, la estación de mejillón silvestre, situada en el interior de la bahía de Santander y bajo la influencia de una importante actividad marítima, presenta una elevada proporción de BbF.

Utilizando representaciones tipo radial (Figuras 4.140-4.143) se observa un perfil con elevada proporción de Criseno en plancton marino de Gijón y en plancton de la estación exterior de A Coruña, aunque únicamente en Junio de 2003.

Aunque el predominio de Criseno, es una característica observada en el perfil del mejillón silvestre afectado por el vertido, teniendo en cuenta el escaso número de muestras y la localización de las estaciones estudiadas, es difícil relacionar los niveles observados con el vertido o si más bien se trata de una contaminación de fondo crónica de origen petrogénico.

La Figura 4.146, muestra las relaciones isoméricas en plancton (promedios en el caso de A Coruña y Vigo) y de mejillón silvestre no mostrando ninguna de ellas, un claro origen petrogénico.

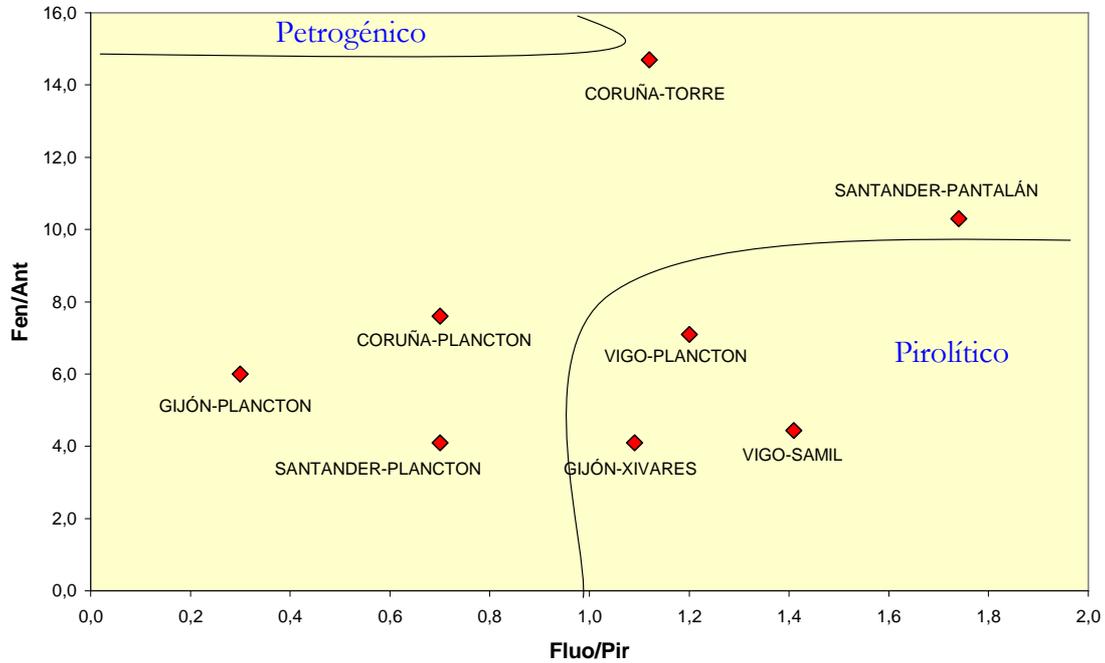


Figura 4.146- Relaciones Isoméricas en plancton y mejillón - Primavera 2003

Teniendo en cuenta que el plancton analizado en este trabajo muestra niveles del mismo orden que los encontrados en la plataforma de Galicia y en el mar Báltico, éstos pueden ser considerados valores de referencia en plancton de mejillón de áreas fuertemente influenciadas por actividades urbanas e industriales como Vigo, A Coruña, Gijón y Santander, más que por el vertido del Prestige.

4.4. BIBLIOGRAFÍA

- Acuña, J.L., Puente, A., Anadón, R., Fernández, C., Vera, M.L., Rico-Ordás J.M., Arrontes, J., Juanes, J. (2008). Large-scale fuel deposition patterns on northern Spanish shores following the "Prestige" oil spill. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom*, 8:463-468
- AESA, (2003). Informe sobre repercusiones del vertido del "Prestige" en la Seguridad Alimentaria.
- Aguirre, P. (1979). Biología del mejillón (*M. edulis*) de cultivo de la Ría de Vigo. *Boletín Instituto Español de Oceanografía*, 276:108-159
- Albaigés, J., Albrecht, P. (1979). Fingerprinting marine pollutant hydrocarbons by computerized gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 6: 171-190
- Albaigés, J., Morales-Nin, B., Vilas, F. (2006). The Prestige oil spill: a scientific response. *Marine Pollution Bulletin*, 53:205-207
- Alonso, A., Suarez, P., Alvarez, C., San Juan, F., Molist, P. (2001). Structural study of a possible neoplasia detected in *Mytilus galloprovincialis* collected from the Ría of Vigo (NW Spain). *Diseases Aquatic Organisms*, 47:73-79
- Álvarez-Salgado, X.A., Herrera, J.L., Gago, J., Otero, P., Soriano, J.A., Pola, C.G. (2006). Influence of the Oceanographic conditions during spring 2003 on the transport of the Prestige tanker fuel oil to the Galicia coast. *Marine Pollution Bulletin*, 53:239-249
- Antizar-Ladislao, B. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalates and organotins in northern Atlantic Spain's coastal marine sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 11:85-91
- Azdi, M., Moukrim, A., Burgeot, T., Budzinski, H., Chiffoleau, J.F., Kaaya, A., Zekhnini, A., Narbonne, J.F., Garrigues, P. (2006). Hydrocarbon pollution along Moroccan coast and BPH activity in the mussel *Perna perna*. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26:265-282
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P. (1998a). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17:765-776
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq J. (1998b). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47:77-90
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F., Burgeot, T., Michel, X., Bellocq, J. (1999a). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research* 47:415-439.

- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D. (1999b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*, 47:17-47
- Bernabéu, A.M., Nuez de la Fuente, M., Rey, D., Rubio, B., Vilas, F., Medina, R., González, M.E. (2006). Beach morphodynamics forcements in oiled shorelines: Coupled physical and chemical processes during and after the burial. *Marine Pollution Bulletin*, 52:1156-1168
- Besada, M.V., Schultze, F., Soriano, J.A., Viñas, L., Franco, A., Cambeiro, B., González, J.J. (2005a). Variations in the V and Ni content in mussels after the Prestige oil spill. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo.
- Besada, M.V., Schultze, F., Soriano, J.A., Viñas, L., Franco, A., Cambeiro, B., González, J.J. (2005b). Levels and evolution of V, Ni and PAHs in mussels after the Prestige oil spill. 2005 ICES Annual Science Conference, Aberdeen, UK.
- Blanco, G.C., Prego, R., Azpíroz, M.D.G., Fernández-Dominguez, I. (2006). Caracterización de hidrocarburos en sedimentos de la ría de Laxe y su relación con el vertido del Prestige. *Ciencias Marinas*, 32:429-437
- Bocquené, G., Chantreau, S., Clérendeau, C., Beausir, E., Ménard, D., Raffin, B., Minier, C., Burgeot, T., Leszkowitz, A.P., Narbonne, J.F. (2004). Biological effects of the "Erika" oil spill on the common mussel (*Mytilus edulis*). *Aquatic Living resources*, 17:309-316
- Bode, A., González, N., Lorenzo, J., Valencia, J., Varela, M.M., Varela, M. (2006). Enhanced bacterioplankton activity after the "Prestige" oil spill off Galicia, NW Spain. *Aquatic Microbial Ecology*, 43:33-41
- Boehm, P.D., Mankiewicz, P.J., Hartung, R., Neff, J.M., Page, D.S., Gilfillan, E.S., O'Reilly, J.E., Parker, K.R. (1996). Characterization of mussel beds with residual oil and the risk to foraging wildlife 4 years after the Exxon Valdez oil spill. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15:1289-1303
- Boehm, P.D., Page, D.S., Brown, J.S., Neff, J.M., Burns, W.A. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon levels in mussels from Prince William Sound, Alaska, USA, document the return to baseline conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 916-2929
- Boehm, P.D., Pages, D.S., Brown, J.S., Neff, J.M., Bragg, J.R., Atlas, T.M. (2008). Distribution and Weathering of Crude oil Residues on Shorelines 18 years after the Exxon Valdez Spill. *Environmental Science and Technology*, 42:9210-9216
- Bordenave, S., Jézéquel, R., Fourçans, A., Budzinski, H., Merlin, F.X., Fourel, T., Goñi-Urriza, M., Guyoneaud, R., Grimaud, R., Caumette, P., Duran, R. (2004). Degradation of the "Erika" oil. *Aquatic Living resources*, 17:261-267

- Borneff, J., Kunte, H. (1979). Method 1. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using thin layer chromatography and spectrofluorimetry. In: Environmental Carcinogens: Selected Methods of Analysis. Vol 3: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples (Egan H., Castegnaro, M., Bogovski, P., Kunte, H., Walker, EA., eds) Lyon, France: International Agency for research on Cancer, 129-139
- Boström, C.E, Gerde, P., Hamberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R. (2002). Cancer Risk assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environmental Health Perspectives*, 110:451-488
- Broman, D., Naf, C., Lundbergh, I., Zebuhr, Y. (1990). An in situ study on the distribution, biotransformation and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aquatic food chain (seston-*Mytilus edulis* L.-*Somateria mollissima* L) from the Baltic: An ecotoxicological perspective. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9:429-442
- Broyelle, I. (1997). Tesis doctoral. Contribution a l'étude de la biochimie de la matière organique en milieu estuarien : cas des deltas du Rhône et de la Léna. Tesis de la Universidad de Paris. 256 pp.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58:85-97
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M. (2008). Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 73: 1357-1365
- Carls, M.G., Babcock, M.M., Harris, P.M., Irvine, G.V., Cusick, J.A, Rice, S.D. (2001). Persistence of oiling in mussel beds after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Environmental Research*, 51:167-190
- Cabanas, J.M., Sánchez, F. (2003). Características oceanográficas de la plataforma de Galicia en diciembre de 2002. Informe IEO nº 4 sobre el vertido del Prestige.
- Chiffolleau, J.F., Chauvaud, L., Amouroux, D., Barats, A., Dufour, A., Pécheyran, C., Roux, N. (2004). Nickel and vanadium contamination of benthic invertebrates following the "Erika" wreck.. *Aquatic Living resources*, 17: 273-280.
- Chuang, J.C., Stephen, A.W., Cao, S., Mumford, J.L. (1992). Chemical characterization of mutagenic fractions of particles from indoor coal combustion: a study of lung cancer in Xuan Wei, China. *Environmental Science & Technology*, 26; 999- 1004
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeef, G.V., Salmon, A.G. (1998). Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Phamacology*, 28 :45-54

- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., Catoggio, J.A.(1989). Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, 23: 888-894.
- Cortazar, E., Bartolomé, L., Arrasate, S., Usobiaga, A., Raposo, J.C., Zuloaga, O., Etxebarria, N. (2008). Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay. *Chemosphere*, 72:1467-1474
- Culotta, L., Gianguzza, A., Orecchio, S. (2005). Leaves of Nerium Oleander L. as bioaccumulators of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the air of palermo (Italy): extraction and GC-MS analysis, distribution and sources. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 25: 327-344.
- Dach, J., Bayona, J.M., Raoux, C., Albaigés, J. (1997). Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Western Mediterranean Seawater. *Environmental Science and Technology*, 31:682-688
- Delhomme, O., Rieb, E., Millet, M. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons analyzed in rain-water collected on two sites in east of France (Strasbourg and Erstein). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 28:472-485
- De Luca, G., Furesi, A., Leardi, R., Micera, G., Panzanelli, A., Piu, P.C., Sanna, G. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Chemistry*, 86: 15-32
- Devier, Marie-Hélène (2003). Tesis Doctoral. Etude integree sur l'impact des differents classes de contaminants (Composes organostanniques, metaux, HAP, PCB) sur les moules. Bioaccumulation et reponses biochimiques. Universidad de Bordeaux I. 346pp
- Dickhut, R.M. Canuel, E.A., Gustafson, K.E., Liu, K., Arzayus, K.M., Walkner, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., McDonald, E.H. (2000). Automotive sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*, 34: 4635-4640
- Dyrinda, E.A, Law, R.J., Dyrinda, P.E.J., Kelly, C.A., Pipe, R.K., Ratcliffe, N.A. (2000). Changes in immune parameters of natural mussel *Mytilus edulis* populations following a major oil spill ("Sea Empress", Wales UK). *Marine Ecology Progress Series*, 206:155-170
- Franco, M.A, Viñas, L., Soriano, J.A., Alves, I., Bargiela, J., González, J.J. (2004). Valoración y seguimiento de un derrame de fuel en la ría de Vigo. XII Seminario Ibérico de Química Marina. La Coruña.
- Franco, M.A, Viñas, L., Soriano, J.A., De Armas D., González, J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2006). Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53:260-271

- Franco-Hernández, M.A., Viñas-Diéguez, L., Soriano- Sanz, J.A., González-Fernández, J.J. (2001). Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en una zona industrial/urbana de la ría de Pontevedra. In: I.C.O.d.Q.d. G.A. Galicia (Editor), XV Encontro galego Portugués de Química. Diputación provincial de A Coruña. A Coruña.
- Garrigues, P., Budzinski, H., Manitz, M.P., Wise, S.A. (1995). Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 7:275-284.
- Gianguzza, A., Orecchio, S. (2006). The PAH composition in limpets (*Patella Vulgata L.*) from the coasts of Sicily. (Italy). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26: 37-57
- Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Offenber, J.H., Dachs, J., Reinfelder, J.R, Nelson, E.D., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J. (2005). Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast Region. *Environmental Science and Technology* 39:5550-5559
- Glegg, G.A, Rowland, S.J. (1996). The Braer Oil Spill-Hydrocarbon Concentrations in Intertidal Organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 32:486-492
- González, J.J., Viñas, L., Franco, M.A., Fumega, J., Soriano, J.A., Grueiro, G., Muniategui, S., López-Mahía, P., Prada, D., Bayona, J.M., Alzaga, R., Albaigés, J. (2006a). Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53:250-259
- González, M., Uriarte, M., Pozo, R., Collins, M. (2006b). The *Prestige* crisis: Operational oceanography applied to oil recovery, by the Basque fishing fleet. *Marine Pollution Bulletin*, 53: 369-374
- González-Quijano, A., Fumega, J., González, J.J. and García, A. (2003). Levels of Polychlorobiphenyls (PCBs) and Lindane (γ -HCH) in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish Cantabric coast. VIII International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field. A Coruña
- Granby, K. , Spliid, N.H. (1995). Hydrocarbons and Organochlorines in Common Mussels from the Kattegat and the Belts and their Relation to Condition Indices. *Marine Pollution Bulletin*, 30:74-82.
- Guinan, J., Charlesworth, M., Service, M., Oliver, T. (2001). Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish Sea-loughs. *Marine Pollution Bulletin*, 42:1073-1081.
- Halsall, C., Coleman, P.J., Davis, B.J., Brunett, V., Waterhouse, K.S., Harding-Jones, P., Jones, K.C. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons in U.K. urban air. *Environmental Science and Technology*, 28:2380-2386
- Hauck, M., Huigbregts, M.A.J., Armitage, J.M., Cousins, I.T., Ragas, A.M.J., Meetn, Dvd. (2008). Model an input uncertainly in multi-media fate modeling: Benzo[a]pyrene concentrations in Europe. *Chemosphere*, 72:959-967

- Hellou, J., King, T., Willis, D.E. (2000). Seasonal and geographical distribution of PAHs in mussels, *Mytilus edulis*, collected from an urban harbour. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20:21-38.
- Hellou, J., Steller, S., Leonard, J., Langille, M.A., Tremblay, D. (2005). Partitioning of polycyclic Aromatic hydrocarbons between water and particles compared to bioaccumulation in mussels: a harbour case. *Marine Environmental Research*, 59:101-117
- Iniesta, R., Blanco, J. (2005). Bioacumulación de hidrocarburos y metales asociados a vertidos accidentales en especies de interés comercial de Galicia. *Revista Galega dos Recursos Mariños (Monog.): 2*, 200pp
- Irabien, M.J, Cearreta, A., Leorri, E., Gómez, J., Viguri, J. (2008). A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): Implications for environmental management. *Marine Pollution Bulletin*, 56:1719-1727
- Jacob, J., Grimmer, G., Hildebrandt, A. (1997). Long-term decline of atmospheric and Marine Pollution by Polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Germany. *Chemosphere*, 34:2099-2108
- JAMP, (1997). JAMP guidelines for monitoring contaminants in biota, OSPARCommission. Joint Assessment and Monitoring Program (JAMP)
- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., Bell, D.A. (1988). Influence of Humidity, Sunlight and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 22:103-108.
- Ko, F.C., Baker, J.E. (1995). Partitioning of hydrophobic organic contaminants to resuspended sediments and Plankton in the mesohaline Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 49:171-188
- Koyama, J., Uno, S., Kohno, K. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination and recovery characteristics in some organisms after the Nakhodka oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 49:1054-1061
- Labarta, U., Fernández-Reiriz, M.J., Garrido, J.L., Babarro, J.M.F., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2006). Response of mussel recruits to pollution from the "Prestige" oil spill along the Galicia coast. A biochemical approach. *Marine Ecology Progress Series*, 302:132-145
- Laffon, B., Rábade, T., Pásaro, E., Méndez, J. (2006a). Monitoring of the impact of Prestige oil spill on *Mytilus galloprovincialis* from Galician coast. *Environment International*, 32:342-348
- Law, R.J., Kelly, C.A., Nicholson, M.D. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in shellfish affected by the sea empress oil spill in Wales in 1996. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 17:229-239
- Law, R.J., Klungsoyr, J. (2000). The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environmental and Pollution*, 13:262-283

- Law, R.J., Kelly, C.A., Baker, K., Jones, J., Brown, N.A., McIntosh, A.D., Moffat, C.F. (2002). Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies. *Journal of Environmental Monitoring*, 4:383-388
- Law, R.J., Kelly, C. (2004). The impact of the "Sea Empress" oil spill. *Aquatic Living resources*, 17:389-394
- Lipiatou, E., Marty, J.C., Saliot, A. (1993). Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 44: 43-54
- Lohmann, R., Northcott, G.L., Jones, K.C. (2000). Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs PCBs and PAHs to the U.K. atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34(14): 2892-2899.
- Mallakin, A.J., McConkey, B., Miao, G., Mackibben, B., Snieckus, V., Dixon, D.G., Greemberg, G.M. (1999). Impacts of Structural Photomodification on the toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43:204-212
- Martínez-Gómez, C., Campillo, J.A., Benedicto, J., Fernández, B., Valdés, J., García, I., Sánchez, F. (2006). Monitoring biomarkers in fish (*Lepidorhombus boscii* and *Callionymus lyra*) from the northern Iberian shelf after the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin* 53:305-314
- Martínez-Gómez, C., Valdés, J., Viñas, L. (2004). Estabilidad de la membrana lisosomal en hemocitos de *Mytilus galloprovincialis*: estudio de campo en la costa afectada por el vertido del « Prestige ». XII Seminario Ibérico de Química Marina. A Coruña, Octubre de 2004.
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39:27-36
- McDow, S.R., Qing-Rui, S., Vartiainen, M., Hong, Y-S., Yao, Y-L., Fister, T., Yao, R-q, Kamens, R.M. (1994). Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 28:2147-2153
- McIntosh, A.D., Moffat, C.F., Packer, G. and Webster, L. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) concentration and composition determined in farmed blue mussels (*Mytilus edulis*) in a sea loch pre- and post-closure of an aluminium smelter. *Journal of Environmental Monitoring*, 6: 209-208
- Meador, J.P., Stein J, E., Reichert W.L., Varanasi, U. (1995). Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 143: 79-165
- Medina-Bellver, J.I., Marín, P., Delgado, A., Rodríguez-Sánchez, E.R., Ramos, J.L., Marqués, S. (2005). Evidence for *in situ* crude oil biodegradation after the Prestige oil spill. *Environmental Microbiology*, 7:773-779

- Nieto, O., Aboigor, J., Buján, R., N'Diaye, M., Graña, M.J., Saco-Alvarez, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., Beiras, R. (2006). Temporal Variation of the levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Galician coast after the Prestige oil spill. *Marine Ecology Progress Series*, 328:41-49
- Nguyen, M.H., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Photooxidation of the Prestige fuel under simulated conditions. Abstracts book. Vertimar-Symposium on Marine Accidental oil spills. Vigo.
- Olivella, M.A., Ribalta, T.G., de Febrer, A.R., Mollet, J.M., de las Heras, F.X.C. (2006). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. *Science of the Total Environment*, 355: 156-166
- Orbea, A., Garmendia, L., Marigómez, I., Cajaraville, M.P. (2006). Effects of “Prestige” oil spill on cellular biomarkers in intertidal mussels: results of the first year of studies. *Marine Ecology Progress Series*, 306:177-189
- Oros, D.R., Ross, J.R.M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources (1993-2001). *Marine Environmental Research*, 60:466-488
- OSPAR, (1997). Ospam Commission: Agreed Ecotoxicological Assessment Criteria for metals, PCBs, PAHs, TBT and some organochlorine pesticides, London, 1997, Anex 6.
- OSPAR, (2000). Quality Status Report 2000: Region IV – Bay of Biscay and Iberian coast. OSPAR Commission, London
- Page, D.S., Boehm, P.D., Brown, J.S., Neff, J.M., Burns, W.A., Bence, A.E. (2005). Mussels document loss of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and the return to baseline conditions for oiled shorelines in Prince William Sound, Alaska. *Marine Environmental Research*, 60:422-436
- Pane, L., Boccardo, S., Bonfiglioli, F., Mariottini, G.L., Priano, F., Conio, O. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water, seston and copepods in a harbour area in the western Mediterranean (Ligurian Sea). *Marine Ecology*, 26:89-99
- Pastor, D. (1995). Tesis Doctoral: Avaluació dels sistemes de vigilància de la contaminació aquàtica mitjançant organismes indicadors. Universidad de Barcelona
- Pécseli, M., Pritzl, G., Andersen, O., Banta, G., Hansen, A.B., Christensen, J., Hviid, T., Malmberg, L., Johansen, K., Lysholdt, J. (2002). The Baltic Carrier Oil Spill. Monitoring and Assessment of Environmental Effects in Gronsund (DK). Storstroms Amt, Teknik-og Miljøforvaltningen, Nykøbing F., Denmark.
- Piñeiro-Iglesias, M. (2002). Tesis doctoral: Estudio de métodos de análisis y niveles de hidrocarburos en aire. Caracterización del particulado atmosférico. Departamento de Química Analítica. Universidad de A Coruña.
- Porte, C., Albaigés, A. (1994). Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans, and fishes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26:273-281

- Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M., Albaigés, J. (2000). The Aegean Sea oil spill. 2. temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. *Environmental Science and Technology*, 34:5067-5075
- Porte, C., Biosca, X., Sole, M., Albaigés, J. (2001). The integrated use of chemical analysis, citocrome P450 and stress proteins in mussels to asses pollution along the Galician coast (NW Spain). *Environmental Pollution*, 112:261-268.
- Potrykus, J., Albalat, A., Pempkowiak, J., Porte, C. (2003). Content and pattern of organic pollutants (PAHs, PCBs and DDT) in blue mussels (*Mytilus trossulus*) from the southern Baltic Sea. *Oceanología*, 45:337-355.
- Poupart, N., Mendec, A., Poncet, F., Dussauze, J. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Monitoring in terrestrial plant biota after Erika oil spill Symposium on Marine Accidental oil spills-Vertimar, Vigo, p 80-81
- Pulles, T., Kuenen, J., Pesik, J., Cadman, J., Wagner, A. (2007). Second EPER Review Report.
- Punzón, A., Serrano, A. (2003). Presencia y cuantificación de fuel en el fondo de la plataforma del mar Cantábrico. Informe IEO nº 9 sobre el vertido del Prestige.
- Raoux, C. (1991). Modelisation du mécanisme de contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des sédiments marins cotiers de Méditerranée: conséquences sur la biodisponibilité des HAP dans le milieu marin. Bordeaux, Bordeaux: 136.
- RNO, (2002). Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Ed. 2002. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSB 1620-1124
- Ruiz-Villarreal, M., González-Pola, C., Díaz del Río, G., Lavín, A., Otero, P., Piedracoba, S., Cabanas, J.M. (2006). Oceanographic conditions in North and Northwest Iberia and their influence on the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53:220-238
- Salas, N., Ortiz, L., Gilcoto, M., Varela, M., Bayona, J.M., Groom, S., Alvarez-Salgado, X.A., Albaigés, J. (2006). Fingerprinting petroleum hydrocarbons in plankton and surface sediments during the spring and early summer blooms in the Galician coast (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Marine Environmental Research*, 62: 388-413
- Sánchez, F. (2003). Presencia y cuantificación de fuel en el fondo de la plataforma de Galicia y mar Cantábrico. Situación en primavera de 2003. Informe IEO nº 14 sobre el vertido del Prestige
- Sánchez, F., Velasco, F., Cartes, J.E., Olaso, I., Preciado, I., Fanelli, E., Serrano, A., Gutiérrez-Zabala, J.L. (2006). Monitoring the Prestige oil spill impacts on some key species of the Northern Iberian shelf. *Marine Pollution Bulletin*, 53:332-349
- Serafim, A., Lopes, B., Company, R., Ferreira, A.M., Bebianno, M.J. (2008). Comparative petroleum hydrocarbons levels and biochemical responses in mussels from hydrothermal vents (*Bathymodiolus azoricus*) and coastal environments (*Mytilus galloprovincialis*). *Marine Pollution Bulletin*, 57: 529-537

- Shchekaturina, T.L., Khesina, A.L., Mironov, O.G., Krivosheeva, L.G. (1995). Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mussels from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 30:38-40
- Sicre, M. A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J.O., Albaigés, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21:2247-2259
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079
- Skarphédinsdóttir, H., Ericson, G., Svavarsson, J., Naes, K. (2007). DNA adducts and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) tissue levels in blue mussels (*Mytilus spp.*) from Nordic coastal sites. *Marine Environmental Research*, 64: 479-491
- Soclo, H.H., Budzinski, H., Garrigues, P., Matsuzawa, S. (2008). Biota accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in benin coastal waters. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28:112-127
- Soler, M., Grimalt, J.O., Albaigés, J., Mendez, J., Mariño, M. (1989). Distribution of aliphatic and chlorinated hydrocarbons in mussels from the Spanish Atlantic Coast (Galicia). An assessment of pollution parameters. *Chemosphere*, 19: 1489-1498.
- Soriano-Sanz, J.A., Franco-Hernández, M.A., Viñas-Diéguez, L., González-Fernández, J.J. (2003). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels from Spanish coast: case study in Navia (Asturias). *Molluscan Shellfish Safety*. Xunta de Galicia. Intergovernmental Oceanographic Commisión of UNESCO. ISBN: 84-453-3638-X, pp 575-579
- Soriano-Sanz, J.A., Franco-Hernández, A., Viñas-Diéguez, L., Cambeiro-Cambeiro, B., González-Fernández, J.J. (2006). Preliminary data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild mussels from the Cantabrian coast (N Spain) following the Prestige oil spill. *Ciencias Marinas*, 32:457-463
- Soriano, J.A., Viñas, L., Franco, M.A., González, J.J., Ortiz, L., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2006). Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. *Science of the Total Environment*, 370:80-90
- Soriano, J.A., Viñas, L., Franco, M.A., González, J.J., Nguyen, M.H., Bayona, J.M., Albaigés, J. (2007). Spatial and temporal trends of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in wild mussels from the Cantabrian coast (N Spain) after the Prestige oil spill. *Journal of Environmental Monitoring*, 9:1018-1023
- Topping, G., Davies, J.M., Mackie, P.R., Moffat, C.F. (1997). The impact of an oil spill in turbulent water: The Braer. Ed. J.M.Davies and G. Topping, The Stationary Office, Edinburgh, p 121.

- Tronczynski, J., Munsch, C., Héas-Moisan, K., Guiot, N., Truquet, I., Olivier, N., Men, S., Furaut, A. (2004). Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. *Aquatic Living resources*, 17:243-259
- Valavanidis, A., Vlachogianni, Th., Triantafillaki, S., Dassenakis, M., Androutsos, F., Scoullou, M. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79:733-739
- Valencia, V., Borja, Á., Muxica, I. (2005). Concentrations of PAHs in mussels of the estuaries of the Basque coast (NE Spain) after the Prestige oil spill. Abstracts Book. Vertimar-Symposium for monitoring of accidental oil spills. Vigo
- Varela, M., Bode, A., Lorenzo, J., Álvarez-Ossorio, M.T., Miranda, A., Patrocinio, T., Anadón, R., Viesca, L., Rodríguez, N., Valdés, L., Cabal, J., Urrutia, A., García-Soto, C., Rodríguez, M., Alvarez-Salgado, X.A., Groom, S. (2006). The effect of the "Prestige" oil spill on the plankton of the N-NW Spanish coast. *Marine Pollution Bulletin*, 53: 272-286
- Viñas-Diéguéz, L. (2002). Tesis doctoral: Evaluación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE) en el Entorno Marino Gallego. Química Analítica y Alimentaria. Vigo, Universidad de Vigo: 267pp.
- Viñas, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., González, J.J., Ortiz, L., Bayona, J.M., Albaiges, J. (2009a). Accumulation trenes of petroleum hydrocarbons in commercial shellfish from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. *Chemosphere*, 75: 534-541
- Wan, Y., Jin, X., Hu, J., Jin, F. (2007). Trophic Dilution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Marine Food Web from Bohai Bay, North China. *Environmental Science and Technology*, 41:3109-3114
- Webster, L., Moffat, C. (1997). PAH composition of herbage samples following the *Sea Empress* oil spill. CCW Sea Empress Contract-Report
- Webster, L., Angus, L., Topping, G., Dalgarno, E.J., Moffat, C.F. (1997). Long-term Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mussels (*Mytilus edulis*) following the Braer Oil Spill. *Analyst*, 122:1491-1495
- Webster, L., McIntosh, A.D., Dalgarno, E.J., Megginson, C., Shepherd, N.J., Moffat, C.F. (2003). The polycyclic aromatic hydrocarbon composition of mussels (*Mytilus edulis*) from Scottish coastal waters. *Journal of Environmental Monitoring*, 5:150-159
- Webster, L., Russell, M., Packer, G., Moffat, C.F. (2006). Long term monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in blue mussels (*Mytilus edulis*) from a remote scottish location. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26:283-298
- Woodhead, R.J., Law R.J., Matthiessen, P., (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Around England and Wales, and Their Possible Biological Significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 773-790

- Widdows, J., Phelps, D.K., Galloway, W. (1980). Measurement of physiological condition of mussels transplanted along a pollution gradient in Narragansett Bay. *Marine Environmental Research*, 4:181-194
- Yim, U.H., Oh, J.R, Hong, S.H., Lee, S.H, Shim, W.J, Shim, J.H. (2002). Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the Sea Prince oil spill in Korea. *Environmental Forensics*, 3:357-366
- Yim, U. H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R., Chang, M. (2005). Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 50:316-326.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515

CAPÍTULO 5 : CONCLUSIONES

En el presente capítulo se exponen, de forma resumida, las conclusiones más importantes del trabajo presentado en esta memoria:

- Se ha utilizado una metodología mediante la cual se han obtenido valores de parámetros de calidad satisfactorios. Los resultados obtenidos en los ejercicios de intercalibración realizados entre 2001 y 2005, demuestran la validez de la metodología empleada en este trabajo.

Se llevó a cabo una campaña de muestreo de mejillón silvestre en 41 estaciones a lo largo de la costa Atlántico-Cantábrica española en Octubre de 2000. Posteriormente se hicieron tres muestreos parciales, previos al accidente del B/T Prestige. De los resultados obtenidos, aplicando la metodología descrita anteriormente se deduce que:

- La suma de concentraciones de PAHs tiene una relación directa con el grado de urbanización e industrialización de la zona de estudio. En la costa Cantábrica el rango de concentraciones antes del vertido del Prestige varía entre los apenas 20µg/kg p.s. de Luarca y los 1800 y 1900µg/kg p.s. de Santander-Pantalán en Octubre de 2000 y Avilés en Octubre de 2001, respectivamente.
- En la costa de Galicia, los niveles son en general inferiores a los de la costa Cantábrica y el rango de concentraciones va desde los 48µg/kg p.s. de Espasante a niveles ligeramente por encima de los 700µg/kg p.s. de las estaciones de Coruña-Torre y Coruña-Mera.
- La contaminación en la costa Cantábrica, tiene un origen principalmente pirolítico, aunque localmente hay aportes derivados del petróleo en distintas estaciones. En la costa de Galicia, donde los niveles son inferiores, la contribución de origen petrogénico es más importante.
- En general, concentraciones por debajo de los 50µg/kg p.s (suma de 13PAHs) pueden considerarse representativos de la contaminación de fondo en el área de estudio, mientras que concentraciones por encima de los 200 µg/kg p.s. reflejan fuentes urbanas e industriales en las proximidades. En la costa Cantábrica, se han identificado determinados puntos (Avilés, Gijón, Santander y Bilbao) con

concentraciones muy superiores a los 500 µg/kg p.s., los cuales son fácilmente reconocibles como puntos calientes (“hot spots”). También determinadas estaciones en el interior de las rías de Vigo y Coruña se han mostrado crónicamente contaminadas.

- En general, si se comparan los niveles observados con los criterios de evaluación establecidos por OSPAR, el estado de la costa en cuanto a los PAHs puede considerarse aceptable, aunque en determinadas estaciones y para determinados PAHs existe un riesgo potencial de efectos negativos para el medio ambiente.

Después del vertido del B/T Prestige se llevaron a cabo 6 campañas de muestreo en las mismas estaciones de modo que se pudieran comparar los valores obtenidos con niveles previos, lo cual ha permitido establecer que:

- La contaminación del mejillón silvestre por PAHs procedentes del vertido del B/T Prestige quedó claramente demostrada por el drástico aumento en los niveles de hidrocarburos, así como por el cambio significativo en la distribución de los hidrocarburos individuales, con Criseno como principal exponente.
- Inicialmente, la gran mayoría de las estaciones estudiadas, resultaron afectadas por el vertido, en mayor o menor medida. Las concentraciones más altas se observaron en la costa de Galicia, concretamente en el área comprendida entre Corrubedo y Caión, donde se alcanzaron concentraciones por encima de los 1000µg/kg p.s. con un máximo en Corrubedo, próximo a los 8000 µg/kg p.s. y en menor medida en estaciones concretas de la costa de Galicia (Cabo Home) y Cantábrica (Igueldo). Aunque las concentraciones en estas estaciones disminuyeron muy significativamente a los pocos meses del vertido, dos años después (en Noviembre de 2004), el mejillón silvestre de determinados puntos especialmente afectados como Muxía, Punta Insua o Caion, mostraba niveles todavía por encima de los previos al vertido y un perfil de distribución característico de aporte petrogénico. Una tendencia temporal similar se ha observado tras otros accidentes como los del Mar Egeo o el Erika. No obstante, aunque determinadas estaciones muestren todavía la “huella” del vertido dos años después del accidente, la costa de Galicia puede considerarse, en

cuanto a los niveles de PAHs, prácticamente recuperada tras el vertido del Prestige. En la costa Cantábrica, en general menos afectada, esta “huella” desapareció meses antes.

- En general, comparando con la situación previa al vertido y utilizando los criterios de evaluación de OSPAR, la situación tanto en la costa Cantábrica como en la costa de Galicia ha mejorado ligeramente aunque en mayor medida en ésta última. En la costa Cantábrica todavía hay estaciones concretas como Gijón donde se superan los 2000µg/kg p.s.
- Cuando se trata de interpretar los resultados obtenidos en mejillón silvestre, es muy importante tener en cuenta la variación estacional relacionada con su ciclo fisiológico, observándose descensos en los niveles de contaminación en los muestreos realizados en primavera-verano después del periodo de desove. Esta evidente variación estacional denota la clara necesidad de estudiar sitios de referencia muestreados al mismo tiempo, que las estaciones de estudio después de un vertido.
- En las muestras de mejillón silvestre recogidas en zonas especialmente impactadas por el vertido como Cíes, Aguiño y Finisterre se alcanzaron también concentraciones superiores a los 1000µg/kg p.s. con perfiles de distribución característicos del vertido (predominio de Criseno). También en este caso, se ha comprobado la variación estacional de las concentraciones, si bien, la removilización de fuel en condiciones invernales también puede contribuir al aumento de los niveles en otoño-invierno.
- Las muestras de plancton recogidas en la primavera de 2003, mostraron niveles de hidrocarburos significativos, del mismo orden que las muestras de mejillón silvestre a pesar de que al pertenecer a un nivel trófico inferior debería originar en estos niveles superiores. No obstante teniendo en cuenta la rápida sustitución de comunidades planctónicas y el escaso número de muestras analizadas es insuficiente para sacar conclusiones definitivas.

- Se ha puesto de manifiesto la dificultad del uso de relaciones isoméricas en biota y la necesidad de usar diferentes índices simultáneamente para proporcionar una estimación de fuentes más segura. Entre los índices descritos en la bibliografía las relaciones Fen/Ant y Fluo/Pir parecen las más adecuadas para poder establecer diferencias respecto al origen. También se ha comprobado la utilidad de la relación entre el porcentaje de BaP y la relación BaA/Cris como indicativa de contaminación reciente.

- Por último, destacar la importancia de disponer de niveles previos a la hora de poder valorar el impacto de un vertido posterior, además de servir de base para el establecimiento de un estado de referencia.

ANEXOS

RELACIÓN ALFABÉTICA DE ABREVIATURAS

AESA:	Agencia Española de Seguridad Alimentaria
AFSSA:	Agencia Francesa de Seguridad Alimentaria
ASE:	Extracción Acelerada con Disolventes
BACs:	Concentraciones de Evaluación “Background” propuestas por OSPAR
BCs:	Concentraciones “Background” propuestas por OSPAR
BCRs:	Concentraciones “Background” de referencia propuestos por OSPAR
EACs:	Criterios de Valoración Ecotoxicológicas propuestos por OSPAR
EMEP:	Programa Europeo de Evaluación y “Monitoring”
EPA	Agencia Americana de Protección Ambiental
EPER:	Registro Europeo de Emisiones de Contaminantes
ERL :	Efectos de Bajo Rango
IAEA:	Agencia Internacional de la Energía Atómica
IARC:	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
ICES:	Consejo Internacional para la Exploración del Mar
IEO :	Instituto Español de Oceanografía
LCs :	”Bajas concentraciones” para PAHs en biota, propuestas por OSPAR
MARPOL :	Convenio Internacional para prevenir la Contaminación por Buques
MCWG :	Grupo de Trabajo de Química Marina de ICES
MON:	Grupo de Trabajo de “Monitoring” de ICES
OSPAR:	Convenio para la Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico
PFE:	Extracción con Fluidos Presurizados
PLE:	Extracción con Líquidos Presurizados
SML :	Microcapa superficial
SSW:	Agua por debajo de superficie
THC:	Hidrocarburos totales dispersos/disueltos

LISTA DE PAHs

Ace:	Acenafteno	Pir:	Pireno
Aci:	Acenaftileno	Ret:	Reteno
Ant:	Antraceno	Trif:	Trifenileno
BaA:	Benzo(a)Antraceno	2MNaf:	2MetilNaftaleno
BaP:	B(a)Pireno		
BbCris:	Benzo(b)Criseno		
BbF:	Benzo(b)Fluoranteno		
BjF:	Benzo(j)Fluoranteno		
BkF:	Benzo(k)Fluoranteno		
BghiP :	Benzo(g,h,i)Perileno		
Cor:	Coroneno		
Cris:	Criseno		
dBahA:	Dibenzo(a,h)Antraceno		
DBT	Dibenzotiofeno		
Fen:	Fenantreno		
Fl:	Fluoreno		
Fluo:	Fluoranteno		
In123cdP:	Indeno(1,2,3-cd)Pireno		
Naf:	Naftaleno		
Per:	Perileno		

Figura 4.147. Cromatograma de una muestra de mejillón silvestre de Arosa-Chazo (Octubre de 2000)

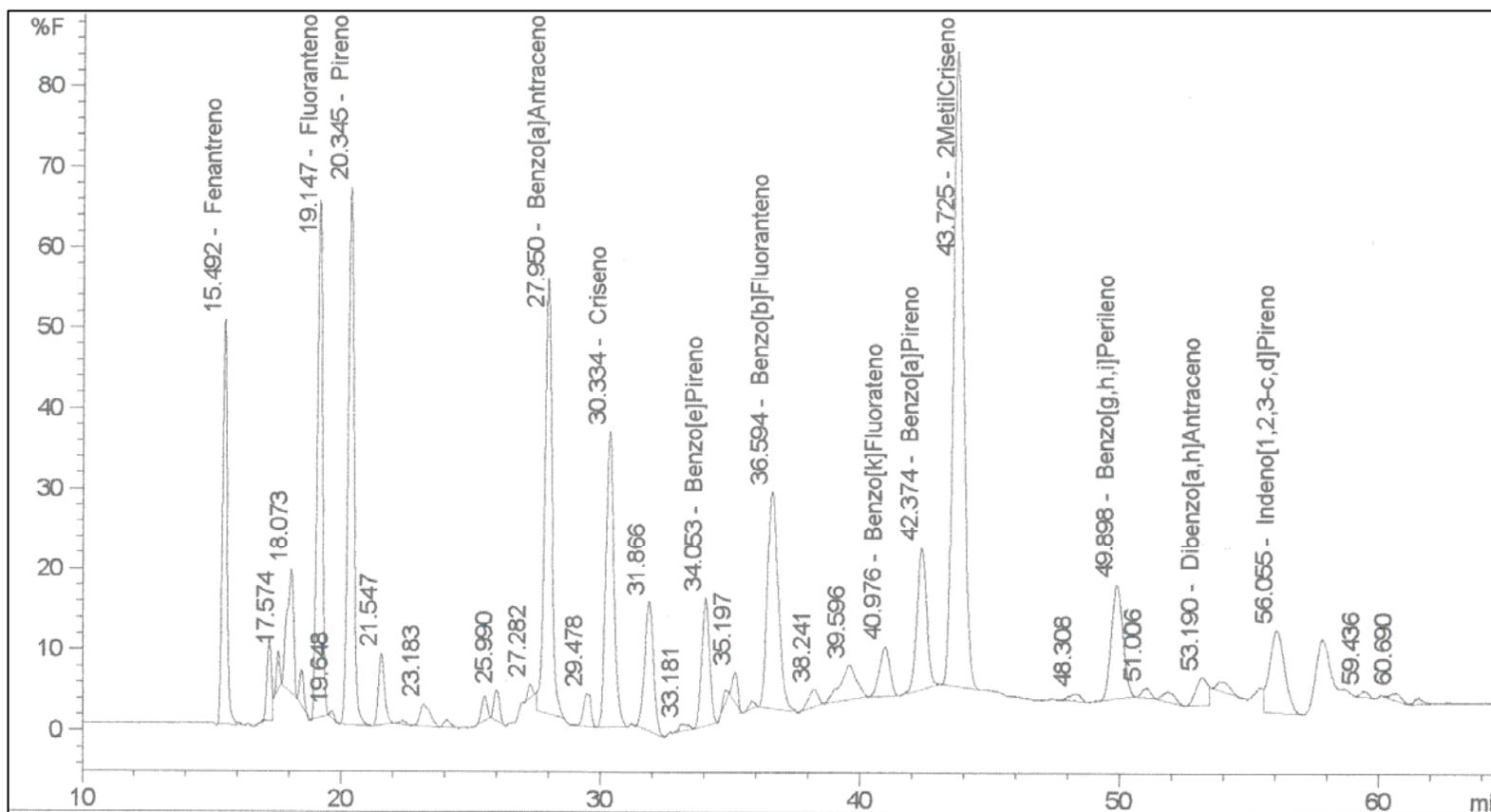


Figura 4.148. Cromatograma de un blanco