

# Contaminantes orgánicos (PAHS y PBDES) en sedimentos superficiales del estuario del Miño. Proyecto “TEAM-Miño”

J. Fumega de L'Hotellerie de Fallois, A. Franco Hernández, L. Viñas Diéguez, C. Garcia de Arboleya Cañas, J. Bargiela Barros, V. Besada Montenegro

Centro Oceanográfico de Vigo. Instituto Español de Oceanografía. Subida a Radio Faro 50, 36390 Vigo. España.

jose.fumega@vi.ieo.es

---

*El proyecto TEAM-Miño “Transferencia de herramientas para la Evaluación, Ordenación, Gestión y Educación Ambiental en Estuarios” financiado por la Unión Europea (POCTEP 2007-2013), pretende desarrollar herramientas comunes para la tipificación y clasificación del estado ecológico de las masas de agua de transición del sur de Galicia y norte de Portugal, con la finalidad de colaborar en la implantación de la Directiva Marco del Agua. En este estudio se presentan los resultados preliminares de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) y éteres de bifenilos polibromados (PBDEs) en muestras de sedimentos superficiales. Los análisis se han efectuado sobre la fracción “total” (inferior a 2 mm). Para la determinación de los contaminantes se llevaron a cabo las etapas de extracción en Soxhlet y limpieza mediante columna cromatográfica y tratamiento para eliminación del azufre. Los PAHs se cuantificaron mediante HPLC y detector de fluorescencia y los PBDEs mediante GC-MS. En general, las concentraciones obtenidas son bajas en relación con otras áreas de la costa española, e incluso algunos de los compuestos se encuentran por debajo del límite de detección del método analítico empleado. Dado los niveles obtenidos se espera que los efectos biológicos adversos en los organismos marinos de la zona sean poco probables.*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El proyecto Europeo TEAM-Miño “Transferencia de herramientas para la Evaluación, Ordenación, Gestión y Educación Ambiental en Estuarios”, financiado por el POCTEP (2007-2013) pretende desarrollar herramientas comunes para la tipificación y clasificación del estado ecológico de las masas de agua de transición del sur de Galicia y norte de Portugal, con la finalidad de colaborar en la implantación de la Directiva Marco del Agua (DMA).

Para la administración española, el estuario del Miño está gestionado por la Confederación Hidrográfica Miño-Sil (CHMS). La administración de Portugal lo incluye en la Demarcación Hidrográfica Miño-Limia (RH1), perteneciente a la Administração Regional Hidrográfica do Norte (ARHN). Ambos organismos participan en el proyecto como socios.

Tanto la administración española como la portuguesa han seguido el sistema B de la DMA para la tipificación de las masas de agua, y lo han clasificado dentro de la misma tipología: TW NEA 11\_22 en nomenclatura europea, si bien las denominaciones de esta tipología son distintas en España (Tipo 8) y Portugal (A1). España identifica cuatro masas de agua de transición denominadas Estuario del Miño Tramo 1, 2, 3 y 4, que se extienden desde el límite interior de la masa de agua costera hasta la confluencia con el río Caselas (Tui), y equivalentes a las identificadas por la administración portuguesa, WB1, WB2, WB3, WB4, si bien esta añade una mas, WB5. A los efectos de homogeneizar, en este trabajo se adopta la denominación portuguesa para las masas de agua. La zona objeto de estudio corresponde a

esas masas de agua que son aguas internacionales y sirven de frontera administrativa entre los estados de España y Portugal.

La revisión, recopilación, análisis y discusión de la diferente documentación científica existente relacionada con el área de estudio, permitió definir y diseñar la campaña de muestreo en la que se fijaron las estaciones para la recogida de muestras de organismos, sedimento y agua en el estuario del Miño imprescindibles para desarrollar el Proyecto. Dicha campaña se llevó a cabo en mayo de 2012.

Con toda la información obtenida por los socios del proyecto se pretende determinar las condiciones de referencia para cada tipología en lo referente a los indicadores físico-químicos y biológicos empleados en la DMA para la clasificación de estado ecológico. Además se está estudiando el desarrollo de nuevos sistemas de clasificación del estado como son los biomarcadores o los bioensayos ecotoxicológicos.

Los contaminantes presentan una gran afinidad por las partículas en suspensión tanto sólidos como partículas coloidales orgánicas o inorgánicas y son transportados por ellas, en consecuencia se produce un enriquecimiento en estos materiales en los sedimentos superficiales. El destino final de estas sustancias está unido a la dinámica de la materia particulada y tiende a acumularse en zonas de baja energía hidrodinámica [1].

Por lo tanto, los sedimentos reflejan de un modo bastante fiel e integrado en el tiempo el estado de contaminación de un área, porque acumulan los contaminantes aunque éstos no permanecen ligados indefinidamente a los sedimentos, ya que, por procesos físicos, químicos y biológicos, pueden ser liberados de nuevo a la columna de agua y estar disponibles para los organismos [2,3].

Debido a esto se dice que actúan unas veces como “sumidero” y otras como “fuente” de contaminantes [4]. Son también el hábitat de infinidad de especies algunas de las cuales son de enorme interés científico o comercial. Por todo ello, se incluyen normalmente en los estudios descriptivos en la mayoría de los programas de vigilancia y control de la contaminación y en los estudios de impacto ambiental.

Es importante resaltar que los sedimentos acumulan un determinado contaminante de distinta forma; dependiendo de sus características morfológicas y geoquímicas. Debido a que los contaminantes se asocian en gran medida con las superficies de las partículas, se produce un aumento de la concentración de los mismos conforme disminuye el tamaño de las mismas [5].

Los PAHs son compuestos formados por 3 o más anillos aromáticos fusionados, muchos de ellos son carcinogénicos, teratogénicos y mutagénicos y pueden ser, por tanto, perjudiciales para los seres vivos. Están presentes en todos los niveles del medio ambiente, debido a procesos naturales como los incendios forestales, la diagénesis (actividad microbiana sobre la materia orgánica) volcanes... y a procesos antrópicos como derrames desde buques, obtención de energía por combustión de materiales fósiles o vertidos terrestres. Generalmente intervienen de forma simultánea en varios de estos procesos y además, una vez en la naturaleza, hay diversas reacciones que enmascaran la procedencia de los PAHs: la evaporación de los compuestos más volátiles que tiene lugar en la microcapa superficial, la foto-oxidación en las aguas superficiales, la biodegradación enzimática, la metabolización bacteriana y la oxidación química en el agua. La consecuencia de esta combinación de

posibles fuentes y posibles reacciones de degradación, da lugar a mezclas de hidrocarburos que hacen muy compleja la identificación del verdadero origen de la contaminación.

Los Polibromodifeniléteres (PBDEs) (figura 1) son contaminantes ampliamente extendidos en el medio ambiente que forman parte de los denominados retardantes de llama bromados (BFR), grupo heterogéneo de sustancias químicas, cuyos puntos en común son que, todos ellos, contienen bromo y son utilizados para retardar la combustibilidad y reducir la inflamabilidad en multitud de materiales sintéticos (alfombras, plásticos, tapicerías) así como en componentes electrónicos.

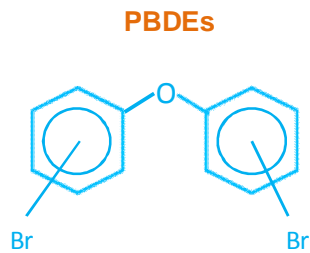


Figura 1. Esqueleto de los PBDEs

Comercialmente se usan aproximadamente 80 tipos diferentes de retardantes de llama bromados, siendo los PBDEs los más utilizados.

Los niveles ambientales de PBDEs han aumentado debido a derrames y emisiones durante su producción, pasando directamente al medio ambiente. Estos compuestos no son biodegradables, se acumulan en los tejidos grasos y biomagnifican a lo largo de las cadenas alimentarias [6].

Entre sus productos de descomposición hay gran cantidad de dioxinas y furanos, considerados como extremadamente tóxicos [7,8].

Se conoce poco sobre el impacto de los PBDEs en los organismos vivos, sin embargo estudios recientes muestran que algunos PBDEs pueden inhibir el crecimiento en colonias de algas y plancton así como reducir la reproducción del zooplancton [9].

En esta comunicación se presentan los niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) y éteres de bifenilos Polibromados (PBDEs) detectados en las muestras de sedimentos que, con las otras matrices objeto de estudio, se han recogido en el muestreo de mayo de 2012.

## 2. MATERIAL Y METODOS

### 2.1. Muestreo y tratamiento de las muestras

Las muestras de sedimento superficial (capa entre 0-5 cm) se obtuvieron mediante una draga Van-Veen en las estaciones representadas en la figura 2, previamente distribuidas en todas las masas de agua definidas del área de estudio y una estación en cada uno de los principales afluentes de la zona: TMS06 (Louro), TMS07 (Tamuxe) y TMS08 (Coura).

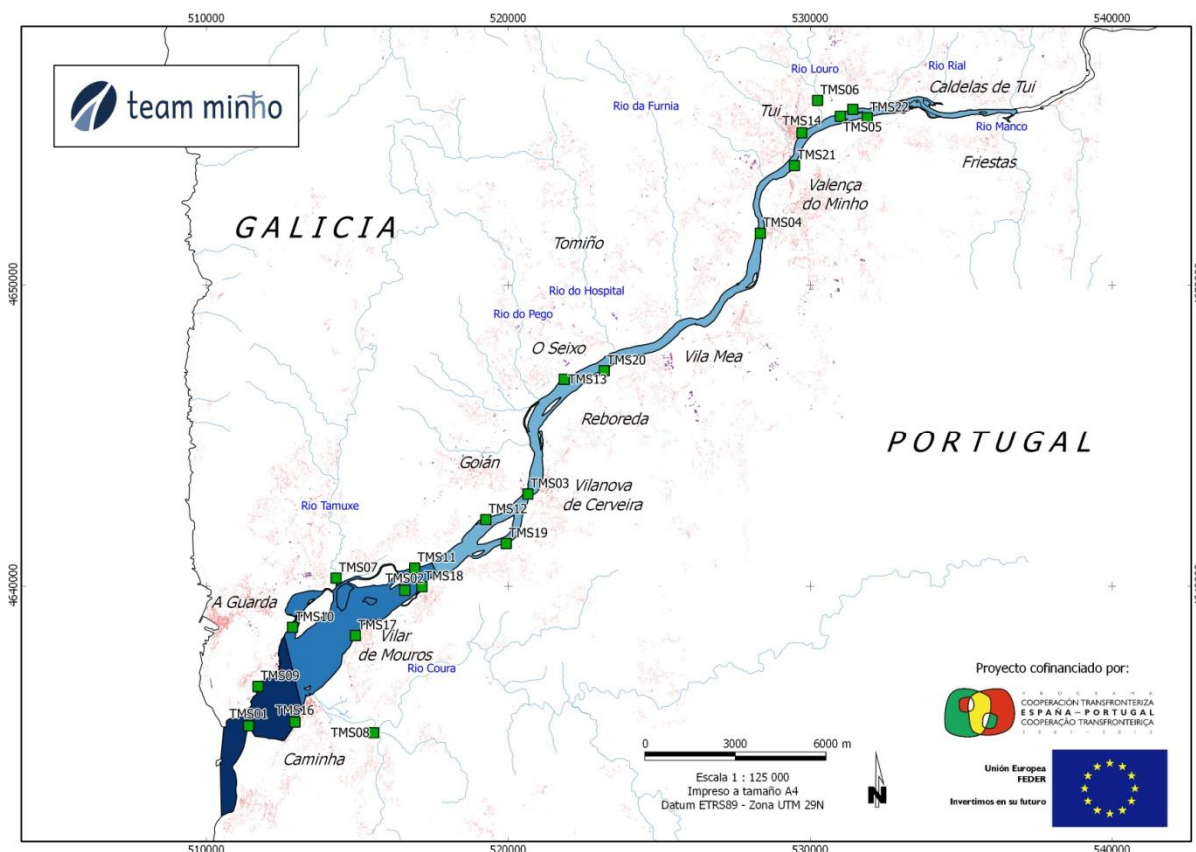


Figura 2. Masas de agua y estaciones de muestreo de sedimentos

Los sedimentos se conservaron a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su liofilización en el laboratorio. Un problema importante en los estudios de contaminantes en sedimentos es la selección de la fracción donde van a llevarse a cabo las determinaciones analíticas ya que los valores obtenidos pueden ser diferentes dependiendo de la fracción seleccionada [10]. En este estudio los análisis se han efectuado sobre la fracción total del sedimento (fracción inferior a 2mm), por dicho motivo, la muestra se tamizó a través de una malla de 2 mm para eliminar conchas y piedras y poder llevar a cabo las determinaciones analíticas. Las muestras fueron homogeneizadas y almacenadas de nuevo congeladas hasta su análisis.

## 2.2. Parámetros complementarios

Previamente al análisis químico de las sustancias objeto de estudio se determinaron los porcentajes de tamaño de partícula inferior a  $63\ \mu\text{m}$ . Los valores oscilan entre 0.14% en la estación TMS03 y 47.32% en la estación TMS15, siendo el valor medio de 11.59%.

## 2.3. Análisis químicos

### 2.3.1 Determinación de PAHs

Los Hidrocarburos analizados fueron los siguientes: Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Fl), Pireno (Pir), Benzo(a)Antraceno (BaA), Criseno (Cris), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP), Benzo(g,h,i)Perileno (BghiP), Dibenzo(a,h)Antraceno (dBahA) e Indeno (1,2,3-c,d)Pireno(IP).

El proceso de análisis consiste en una extracción con mezcla de disolventes orgánicos y limpieza del extracto con alúmina desactivada. La determinación cualitativa y cuantitativa (ésta por adición de patrón interno) se realiza mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) con detector de Fluorescencia de Longitud de Onda Programable [11].

### **2.3.2 Determinación de PBDEs**

Existen 209 congéneres de PBDEs pero sólo unos pocos de ellos son usados en mezclas comerciales. Nueve de estos (BDE28, BDE47, BDE66, BDE85, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154 y DBE183) fueron seleccionados para ser determinados rutinariamente en los programas de vigilancia medioambiental, teniendo en cuenta su presencia en el medio ambiente y su toxicidad. La suma de los 9 se representa normalmente como  $\Sigma$ BDEs. Los congéneres BDE47, BDE99 y BDE153 son los dominantes en todos los perfiles de matrices medioambientales siendo detectados en un amplio rango de muestras marinas.[12,13]

Los BDEs son extraídos también con mezcla de disolventes orgánicos en Soxhlet. Al igual que para los PAHs se procede con una etapa de limpieza mediante una columna cromatográfica de alúmina y la eliminación del azufre presente en las muestras. El análisis cualitativo y cuantitativo se lleva a cabo por Cromatografía de Gases con una columna capilar en un cromatógrafo de gases acoplado con un detector de masas selectivo.

## **2.4. Garantía de calidad y control de calidad de los métodos analíticos**

Todos los procedimientos analíticos empleados en el Centro Oceanográfico de Vigo del Instituto Español de Oceanografía son validados y contrastados mediante estrictos criterios de garantía de calidad que se llevan a cabo a dos niveles: control interno y control externo. El primero se realiza mediante los análisis simultáneos de muestras replicadas, blancos de procedimiento, cartas de control y análisis de material de referencia certificado. El control externo consiste en la participación sistemática en ejercicios de intercalibración internacionales principalmente los organizados por QUASIMEME (Quality Assurance of Information in Marine Environmental Monitoring in Europe) y la OIEA (Organismo Internacional de la Energía Atómica) lo que garantiza la fiabilidad de los datos obtenidos.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSION**

### **3.1. PAHs**

Un parámetro frecuentemente utilizado para comparar la contaminación por hidrocarburos es la suma de los PAHs analizados, este es un dato global con el que se pierde información pero aporta una visión general de la situación que se pretende conocer, sin embargo, no hay homogeneidad en lo que se refiere a cuántos y cuáles son los hidrocarburos que, en cada caso, componen la suma y esto impide establecer un valor de referencia internacionalmente aceptado con el que comparar los resultados de distintas zonas, limitando por tanto la utilización generalizada de este parámetro. Pero la suma de PAHs resulta muy útil cuando se trata de estudiar una zona reducida en la que se han analizado en todas las estaciones los mismos hidrocarburos y los datos de referencia que se utilizan, cumplen las mismas condiciones.

En el gráfico siguiente (figura 3), se detalla el perfil de las sumas de los 12 PAHs citados, en las estaciones de sedimentos muestreadas ordenadas geográficamente.

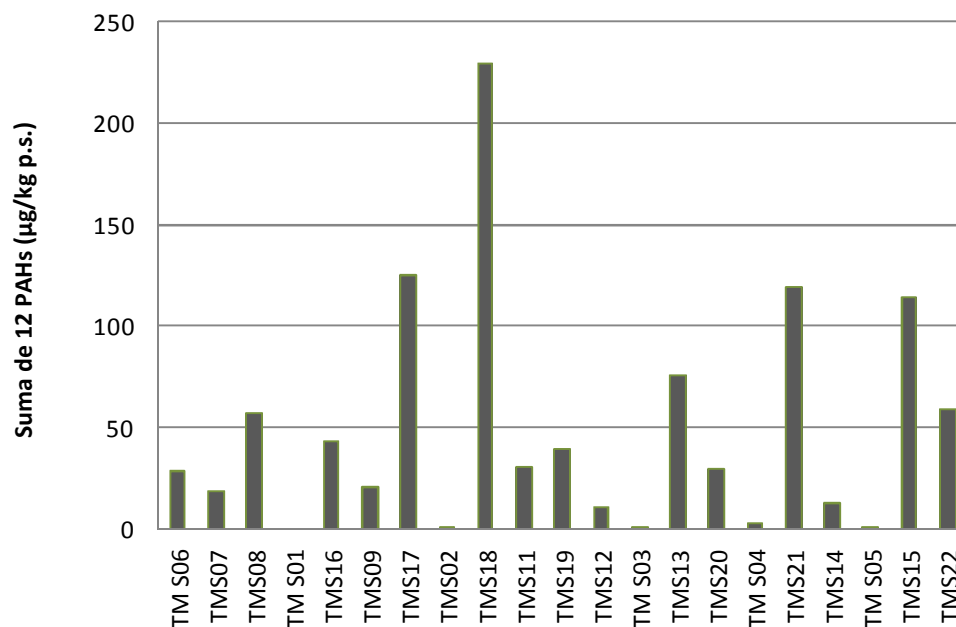


Figura 3 Suma de 12 PAHs en muestras de sedimentos del Río Miño

Se observa que, en general, las sumas de los 12 PAHs se sitúan en torno 40 µg/kg, sin embargo, los niveles de las estaciones TMS01, TMS02, TMS03, TMS04 y TMS05 son excepcionalmente bajos respecto al resto, esto puede ser debido a que son puntos situados en el centro del río donde la corriente ejerce un efecto de renovación y lavado de los sedimentos.

Por otra parte, cabe destacar el hecho de que no se aprecie ningún gradiente de concentración a lo largo de la zona muestreada, las variaciones posiblemente son debidas a causas como la influencia de las diversas actividades antropogénicas, las características del sedimento (proporción de fracción fina) y las del río (caudal, velocidad) que condicionan la tasa de sedimentación.

Por término medio, las concentraciones obtenidas son comparables a las que obtuvo este mismo equipo en estudios realizados en la desembocadura del Miño y en la zona exterior de las rías gallegas.

El gráfico que se presenta a continuación, (figura 4), muestra la suma de 12 PAHs en los sedimentos, agrupados en función de las cuatro masas de agua que se han identificado en el tramo de río estudiado.

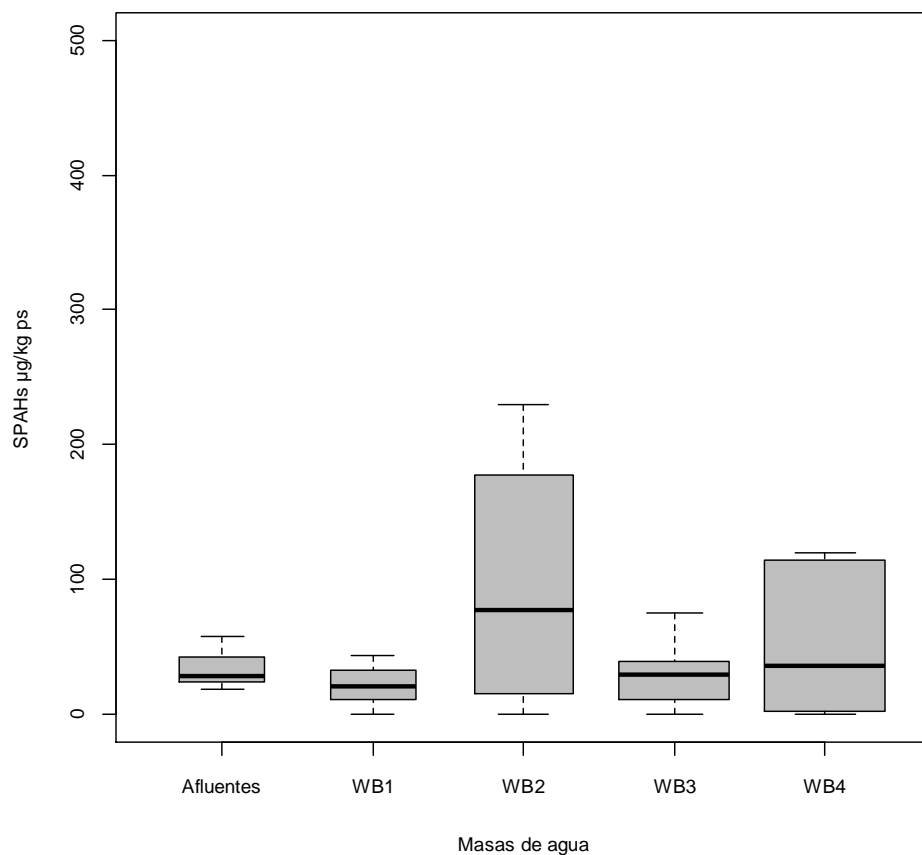


Figura 4. Suma de 12 PAHs en las cuatro masas de agua y en los afluentes

En las masas de agua WB2 y WB4 están las estaciones con los valores más elevados encontrados en este estudio, mientras que en la masa de agua WB1 aparecen los más bajos. En cuanto a los hidrocarburos individuales, en general, el porcentaje de participación de cada PAH en la suma total es muy similar en todos los casos, siendo el pireno y el fluoranteno los PAHs que aparecen en mayor proporción, coincidiendo con los dos mayoritarios citados en otros estudios consultados [14-16].

La proporción de cada hidrocarburo en el sedimento y, sobre todo, las relaciones isoméricas de ciertos compuestos, pueden dar idea del origen de estos contaminantes [17-19].

La distribución de las muestras en el gráfico de la figura 5 refleja, en este caso, un origen fundamentalmente pirolítico de los hidrocarburos en esta zona. Aunque es de destacar el origen algo más incierto de alguna de las muestras, en las que se podría hablar de origen mixto pirolítico-petrogénico.

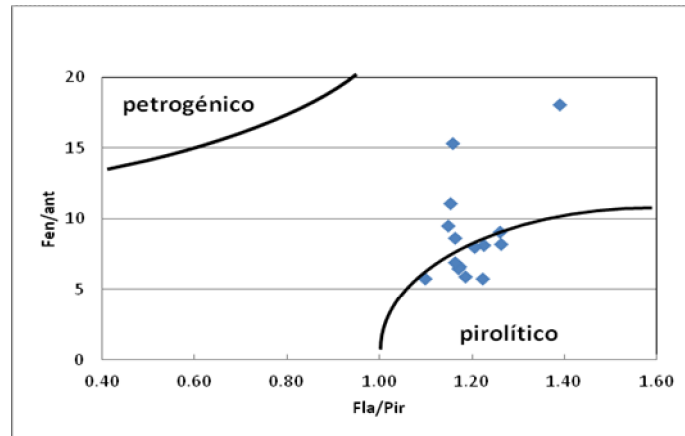


Figura 5. Relaciones isoméricas

### 3.2. PBDEs

En cuanto a la suma de los BDEs el valor mínimo encontrado es de 0.051 (TMS22) y el máximo de 1.188  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. (TMS15), ambos puntos pertenecientes a la masa de agua WB4, siendo la media de todas las estaciones de 0.257  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. (figura 6).

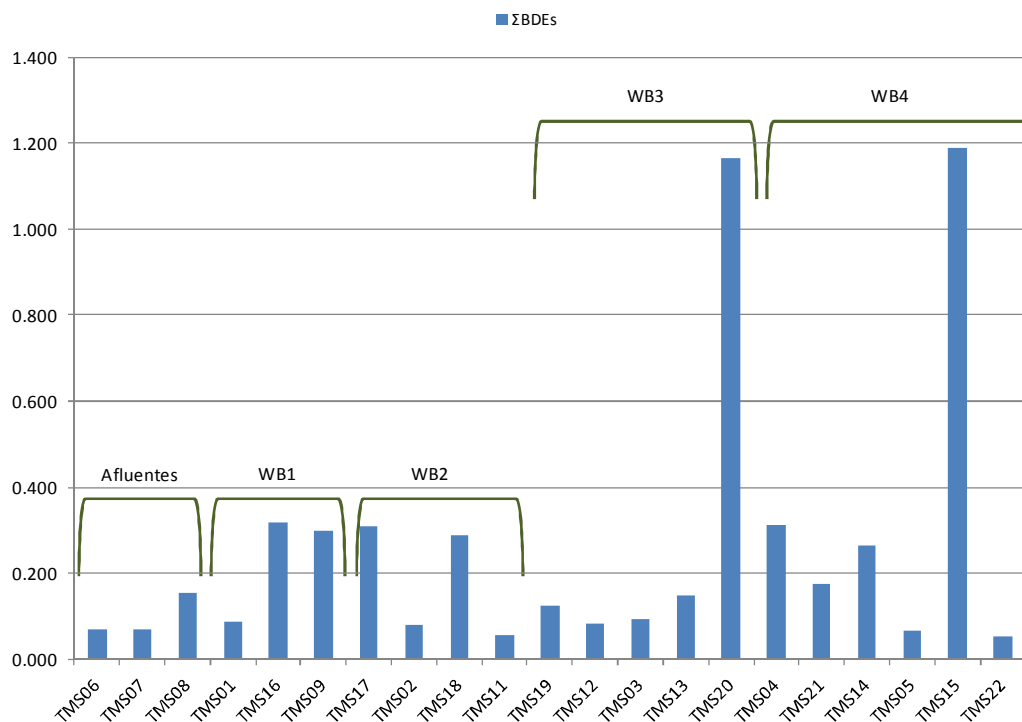


Figura 6. Distribución de la suma de BDEs

Analizando las concentraciones de la suma de BDEs integrados por masas de agua observamos la presencia de este tipo de contaminantes en todas las zonas estudiadas con valores muy similares a los encontrados en otras áreas costeras.

Exceptuando dos puntos (TMS15 y TMS20), las concentraciones de estos compuestos son bastante homogéneas, hallando los valores más bajos en las muestras procedentes de los afluentes (TMS06, TMS07 y TMS08) (figura 7).



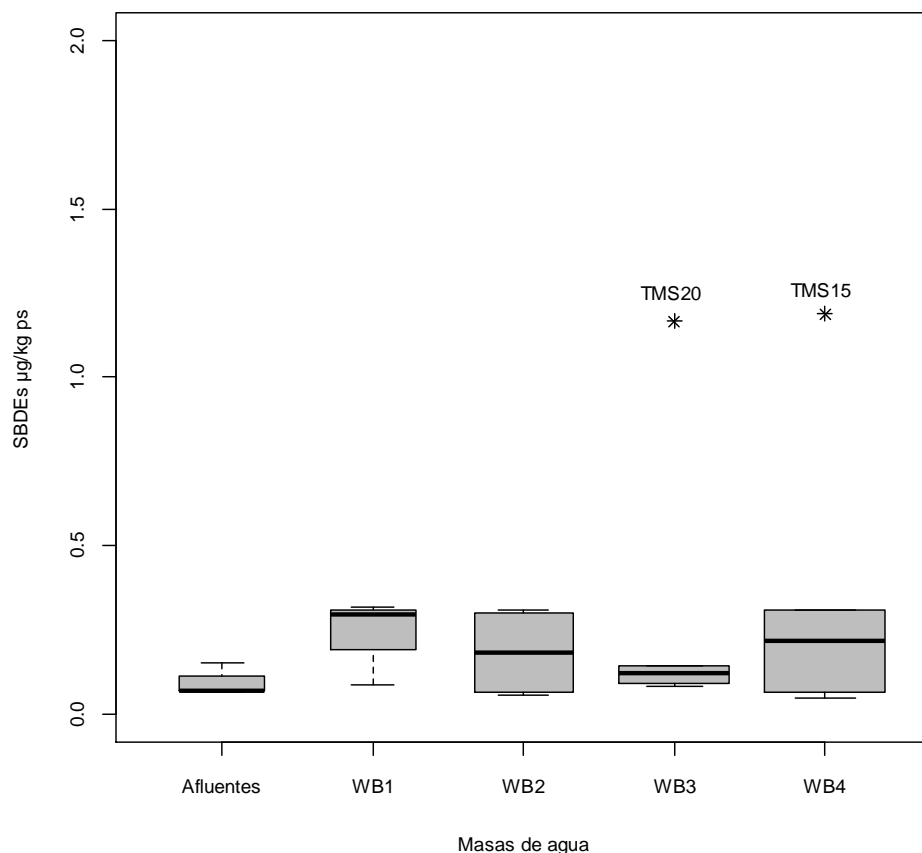


Figura 7. Diagrama de cajas de la suma de PBDEs por masas de agua

En la figura 8 se muestra la distribución de los BDEs individuales estudiados en los puntos establecidos a lo largo del río. En general son valores bajos destacando las concentraciones de las estaciones señaladas más arriba, TMS15, próxima al río Louro y TMS20 en la masa de agua WB3. Son valores extraños y posiblemente atribuidos a una entrada de estos compuestos por los afluentes y cuyo estudio sería objeto de otro trabajo. Los valores del BDE99 oscilan entre 0.016 (TMS06) y 0.729  $\mu\text{g}/\text{kg p.s}$  (TMS20), con un valor medio de 0.110  $\mu\text{g}/\text{kg p.s}$ . y los del BDE47 entre 0.017 (TMS06) y 0.414  $\mu\text{g}/\text{kg p.s}$ . (TMS20) con un valor medio de 0.099  $\mu\text{g}/\text{kg p.s}$ .

Analizando la contribución de cada BDE a la suma de todos ellos se observa, en muchas de las muestras, un predominio del BDE99 frente al BDE47, lo que llama la atención pues, normalmente, en muestras marinas ocurre precisamente lo contrario, lo que puede indicar que existen aportes con una procedencia diferente.

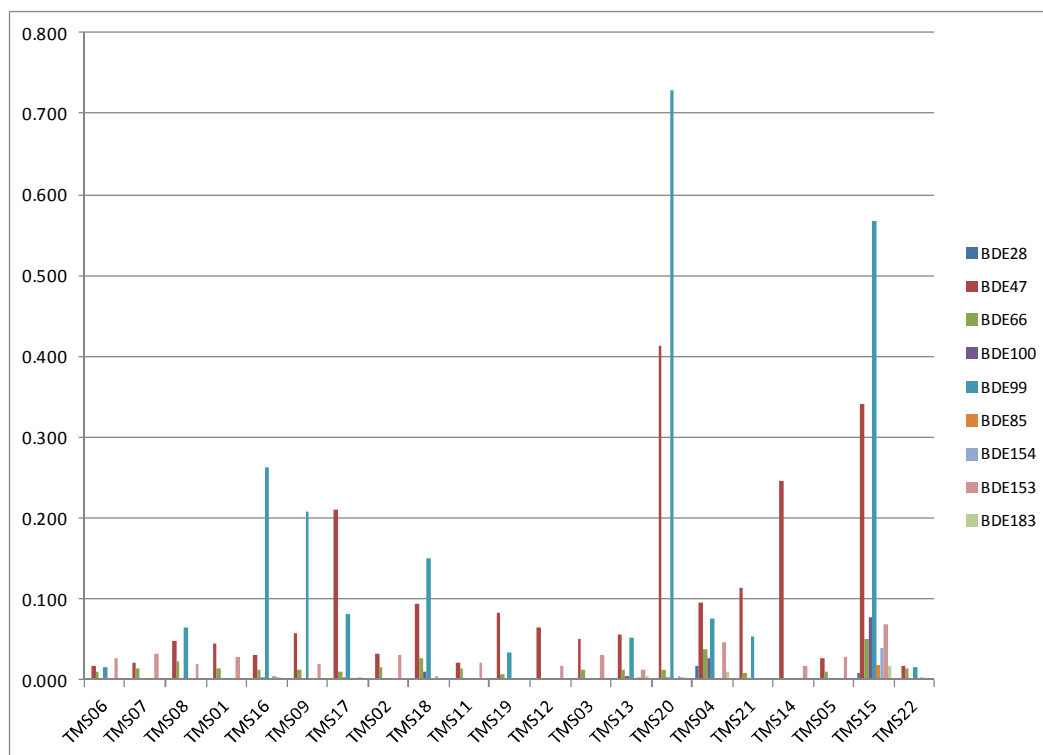


Figura 8. Distribución de PBDEs a lo largo del estuario del Miño

#### 4. CONCLUSIONES

Con estas consideraciones, se puede concluir que la presencia de PAHs en la zona objeto de este estudio, responde a un origen fundamentalmente pirolítico y en cuanto a los niveles encontrados, están dentro de un margen de contaminación que se podría calificar como media-baja.

En cuanto a los compuestos bromados destacar las dos estaciones cuyos valores difieren bastante de los encontrados en el resto de los puntos estudiados y que señalan una contaminación por este tipo de contaminantes muy localizada y, posiblemente, procedente de emisiones industriales a través del río Louro.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del Proyecto que ha participado en la recogida de las muestras y al personal del equipo de Contaminación del Centro Oceanográfico de Vigo que ha colaborado en el tratamiento de las mismas en el laboratorio. El proyecto TEAM-Miño está cofinanciado por la Unión Europea, Fondo Europeo de Desarrollo Regional, en el marco del Programa de Cooperación Transfronteriza España-Portugal 2007-2013.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] M.J. Balsinha, A.I. Santos, A.M.C. Alves, A.T.C. Oliveira. *Textural Composition of Sediments from Minho and Douro Estuaries (Portugal) and Its Relation with Hydrodynamics*. Journal of Coastal Research, 1330-1334. (2009).

- [2] P.M. Chapman, F. Wang. *Assessing sediment contamination in estuaries*. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 3-22. (2001).
- [3] J.C. Santos-Bermejo, R. Beltrán, J.L.G. Ariza. *Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain)*. Environment International 29, 69-77. (2003).
- [4] U. Förstner. *Metal pollution assessment from sediment analysis*. U. Förstner, G.T.W. Wittmann. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin. (1981).
- [5] M.M. Mil-Homens, A.M. Costa, S. Fonseca, M.A. Trancoso, C. Lopes, R. Serrano, R. Sousa. *Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): baseline values for environmental studies*. Environ Monit Assess. DOI 10.1007/s10661-012-2996-z. (2012).
- [6] R.J. Law, C.R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski & C.A. de Wit. *Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment*. Chemosphere, 64, 187–208 (2006).
- [7] H.M. Stapleton, S.M. Kelly, R. Pei, R.J. Letcher & C. Gunsch. *Metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by human hepatocytes in vitro*. Environmental Health Perspectives, 117, 197–202 (2009).
- [8] S.C. Roberts, P.D. Noyes, E.P. Gallagher & H.M. Stapleton. *Species specific differences and structure–activity relationships in the debromination of PBDE congeners in three fish species*. Environmental Science & Technology, 45, 1999–2005 (2011).
- [9] L. Mhadhbi, J. Fumega, M. Boumaiza & R. Beiras. *Acute toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) for turbot (Psetta maxima) early life stages (ELS)*. Environmental Science and Pollution Research. doi:10.1007/s11356-011-0602-5 (2011).
- [10] F. Ruiz. *Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spain Coast*. Marine Pollution Bulletin 42, 482-490. (2001).
- [11] L. Viñas Diéguez. *Evaluación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE) en el Entorno Marino Gallego*. Tesis doctoral, Universidad de Vigo. (2002).
- [12] J. de Boer, P. G. Wester, H.J.C. Klamer, W.E. Lewis & J.P.A. Boon. *Do flame retardants threaten ocean life?* Nature, 394, 28–29 (1998).
- [13] M.J. La Guardia, R.C. Hale & E. Harvey. *Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures*. Environmental Science & Technology, 40, 6247–6254 (2006).
- [14] P. Garrigues, H.H. Soclo, M.P. Marniesse, M. Ewald. *Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Recent Sediments from the Continental Shelf of the "Golfe de Gascogne" (Atlantic Ocean) and in the Gironde Estuary*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 28, 121 - 131. (1987).
- [15] P.A. Lara-Martín, A. Gómez-Parra, M. Petrovic, D. Barceló, E. González Mazo. *Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz (SO de España)*. Ciencias Marinas, vol 31, No.1B. (2005).
- [16] L. Viñas, M.A. Franco, J.J. González. *Distribution of PAHs in surficial sediments of the Vigo estuary, Spain. Central axis and adjacent shelf*. Polycycl. Aromat. Comp. 22, 161-173. (2002).
- [17] M.B. Yunker, R.W. MacDonald, R. Vingarzanc, R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre. *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*. Org. Geochem. 33, 489-515. (2002).
- [18] S.A. Stout, A.D. Uhler, S.D. Emsbo-Mattingly. *Comparative Evaluation of Background Anthropogenic Hydrocarbons in Surficial Sediments from Nine Urban Waterways*. Environ. Sci. Technol. 38, 2987-2994. (2004).
- [19] P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, H. Dizer and P.D. Hånanen. *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. (1999).