



IEO
Instituto Español
de Oceanografía



Universida de Vigo

TESIS DOCTORAL

*Establecimiento de valores background de PAHs
y PAHs alquilados en sedimentos de la costa
Atlántica Española.*

*Begoña Pérez Fernández
2016*

*Establecimiento de valores background de PAHs y PAHs
alquilados en sedimentos de la costa Atlántica Española.
Begoña Pérez Fernández.*

Universida de Vigo

*TESIS
DOCTORAL
2016*

Universida de Vigo

EIDO
Escola Internacional
de Doutoramento

Universidade de Vigo

Escola Internacional de Doutoramento

e



**INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFÍA**

Begoña Pérez Fernández

TESE DE DOUTORAMENTO

**Establecimiento de valores background de PAHs y PAHs alquilados
en sedimentos de la costa Atlántica Española.**

Dirixida pola doutora: Lucía Viñas Diéguez

2016

Universidade de Vigo

Escola Internacional de Doutoramento

e



INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFÍA

Lucía Viñas Diéguez, Científica Titular de OPIs do Instituto Español de Oceanografía

FAI CONSTAR que o presente traballo, titulado “**Establecimiento de valores background de PAHs y PAHs alquilados en sedimentos de la costa Atlántica Española**” que presenta **Begoña Pérez Fernández** para a obtención do título de Doutora, foi elaborado baixo a súa dirección no programa de doutoramento internacional “Marine Sciences, Technology and Management” (DO*MAR) das universidades de Vigo, A Coruña, Santiago de Compostela, Aveiro, Minho y Tras os Montes e Alto Douro.

Vigo, 30 de Setembro de 2016.

A Directora da tese de doutoramento

Dra Lucía Viñas Diéguez.

Agradecimientos.

Considero una muy buena costumbre dar las gracias, a diario, ante cualquier pequeño hecho que las merezca, en alguna ocasión han llegado a decirme que empleo el término en exceso, no creo que exista un punto de saturación en este sentido, sin embargo, pienso que puede resultar algo efímero y agradezco que se puedan dedicar unas hojas en este trabajo para plasmarlo por escrito, anhelando de este modo que resulten más duraderas.

Gracias, en primer lugar, a Lucía Viñas, por ser la Directora de este trabajo y ayudarme con ello alcanzar un sueño, gracias Lucía por permitirme aprender a tu lado, por animarme siempre, por encontrar la solución en varias ocasiones en las que temí que este momento no iba a ser posible...

Gracias, a Soledad Muniategui y Carlos Borges por aceptar ser la Comisión de Seguimiento de esta Tesis y no fallar nunca, cuando se os requirió para un Skype o una revisión e ir más allá, dando los más valiosos y apreciados de los ánimos y encontrando siempre la manera de mejorar lo presentado.

Gracias al Instituto Español de Oceanografía, el lugar en el que siempre deseé trabajar, y que ha acogido no solo el desarrollo de este trabajo, si no una gran etapa de mi vida. Gracias a Valentín Trujillo, Victoria Besada y José Fumega directores y subdirector del Centro Oceanográfico de Vigo por permitirme trabajar aquí, interesarse por cómo iba todo y facilitarme su desarrollo. Valentín me encantaría que en el futuro tengamos ocasión de realizar nuevas sesiones de estadística, lográste contagiarme tu ilusión y ello, además, significaría mucho para los dos. Gracias Toya por tu implicación personal.

II | Agradecimientos

Gracias al Campus DOMAR, en especial a Manolo Varela por poner el entusiasmo y la dedicación de un padre para que esta primera generación de Doctorandos del programa, salga adelante.

Gracias a los compañeros del Departamento de Contaminación, aunque algunos ya no sigan trabajando aquí, Loli, Bruno, Inma, Javi, José Antonio, Cristina G. Arboleya, Gerardo, Xoana, Cristina Quelle, Rebeca, Diego y Leticia todos han puesto su granito de arena, bien en algún muestreo, iniciando el trabajo en el cromatógrafo, o simplemente haciendo que llegar al Departamento mereciese la pena. En especial a Pequeri, Fernando Schultze, Jessica y María. Gracias Pequeri por acompañarme el primer día que llegué al IEO y guiarme por lo que me parecía un laberinto y ahora quiero como si fuese mi segunda casa, he aprendido muchísimo a tu lado y no olvidaré nunca aquellas tardes en las que abríamos paréntesis entre recortes de cromatogramas. Ojala Fer que el destino me reserve nuevamente el placer de compartir despacho contigo, nosotros nos encargamos de aderezarlo con tertulias políticas, geográficas, químicas o lingüísticas, de verdad, ha sido una gozada. Jessi, María, sois muy grandes, perfectas en el trabajo y maravillosas fuera de él.

Gracias también a la gente del IEO de Murcia que abrieron para mí las puertas a esta gran casa, especialmente a Victor, Juan Antonio, Pencho, Inés, Beatriz y David.

Gracias a mis compañeras de Químicas en Santiago de Compostela, por estar ahí durante ya más de veinte años, por todo lo que aprendimos juntas y lo mucho que me seguís enseñando, gracias Uxi y Noe por sufrir estos últimos meses más de cerca.

Gracias a mis padres y a mi hermana, gracias Mamá por ser ejemplo de lucha y fortaleza, porque aquí también hay mucho trabajo por vuestra parte y a los tres por ser ahora los mejores abuelos y tita para Nora.

Gracias Nora por irrumpir en mitad de este trabajo y dar con tu presencia sentido a todo, y a Carlos y Breixo, quién sabe si estamos ante tres futuros científicos, al menos antes de nacer ya paseasteis entre cromatógrafos y detectores de masas.

Gracias Bujan por quererme y hacérmelo saber, por reconocer siempre los momentos en los que más te necesito, y por ser tan pesado insistiendo en que alcanzase esta meta. Juntos hemos hecho realidad muchísimas cosas y a la peque más guapa y buena del mundo.

Otoño del 2016.

A mis padres.



Índices

PLANO
DE LAS RIAS
DE FERROL, CORUÑA,
Y BETANZOS;

Índice.

Índices.....	1
Índice.....	1
Índice de Ilustraciones.	4
Índice de Tablas.....	8
Sección I - Introducción	11
1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....	13
2. Presencia de PAHs en el medioambiente.	19
3. Matrices medioambientales.	24
3.1. Testigos de sedimentos.....	27
4. Criterios de evaluación en sedimentos.....	29
4.1. Indicadores de Toxicidad.....	29
4.2. Indicadores de Calidad.	36
4.2.1. Definiciones de valores “background” en diferentes países.....	41
4.2.2. Desarrollo histórico.	43
4.3. Indicadores de Procedencia.	52
Sección II - Objetivos.....	61
Sección III -Experimental.....	65
1. Toma de muestra.	67
2. Preparación de muestra.....	70
2.1. Conservación de la muestra.	71
2.2. Etapa de extracción.....	73
2.3. Etapa de purificación.....	80
3. Determinación de parámetros complementarios.....	81
3.1. Determinación de la composición granulométrica.	81
3.2. Determinación del contenido en carbono orgánico.	83

4. Análisis Instrumental.....	85
4.1. Determinación analítica de PAHs	85
4.2. Parámetros de calidad analítica del método PLE-GC-MS.....	97
4.2.1. Calibración y patrones.....	98
4.2.2. Replicados y blancos.	101
4.2.3. Ejercicios de Intercalibración.	101
4.2.4. Límites de detección y cuantificación.	104
5. Resumen del método experimental. Material y métodos.	105
Sección IV –Resultados	111
Sección IV.1-Inferencia de indicadores de calidad.....	113
1. Materiales y métodos.	115
1.1. Áreas de Estudio.....	115
1.2. Muestras recogidas.	116
2. Resultados.	121
2.1. Ría de Arousa.....	125
2.1.1. Sedimento superficial.....	125
2.1.2. Testigos de sedimentos.....	127
2.2. Ría de A Coruña	132
2.2.1. Sedimento superficial.....	132
2.2.2. Testigos de sedimentos.....	134
2.3. Ría de Pontevedra	138
2.3.1. Sedimento superficial.....	138
2.3.2. Testigos de sedimentos.....	140
2.4. Ría de Vigo.....	144
2.5. Golfo de Cádiz	147
2.5.1. Sedimento superficial.....	147
2.5.1. Testigos de sedimentos.....	149
3. Determinación de evaluadores de calidad.....	153

Sección IV.2- Aplicación de los indicadores en la Ría de Arousa	164
1. Materiales y métodos	164
1.1. Área de Estudio.	164
1.2. Muestras recogidas	166
1.3. Pretratamientos realizados.	168
2. Resultados	169
2.3. Parámetros complementarios.....	169
2.4. Determinación de PAHs.	176
3. Discusión	178
3.1. Distribución espacial	178
3.2. Interpretación de las fuentes de contaminación	187
3.3. Tratamiento Estadístico	199
3.4. Aplicación de los evaluadores al estudio de la Ría de Arousa.....	208
Sección V-Conclusiones.....	215
Sección VI -Bibliografía	221
Abreviaturas, acrónimos y siglas.....	235
Sección VII-Producción científica.....	239
1. Comunicaciones a congresos	241
2. Publicaciones científicas.....	242
Sección VIII -Índice de términos	269

Índice de Ilustraciones.

Sección I – Introducción

Figura I- 1: Distribución de PAHs en el medioambiente. [EPA, 2000]	19
Figura I- 2: Clasificación de las diversas fuentes de PAHs.	53
Figura I-3: Comparativa de las series de PAHs metilados para perfiles petrogénicos y pirolíticos. [Plenary talk at ISPAC conference; C. Sandau, 2013].....	55

Sección III - Experimental

Figura III- 1: Muestreador de sedimento tipo van Veen.	68
Figura III- 2: Muestreador de sedimento tipo Box-corer.....	68
Figura III- 3: Esquema del funcionamiento de la draga Box-corer. Fuente: KC Denmark A/S.....	69
Figura III- 4: Etapas del proceso preparación de la muestra.	72
Figura III- 5: PAHs determinados en muestra C comparando extracción Soxhlet y los 7 primeros métodos de extracción PLE	76
Figura III- 6: PAHs determinados en muestra D comparando extracción Soxhlet y los 7 primeros métodos de extracción PLE	76
Figura III- 7: PAHs determinados en muestra C comparando extracción Soxhlet y los 3 métodos mejorados de extracción PLE.....	77
Figura III- 8: PAHs determinados en muestra D comparando extracción Soxhlet y los 3 métodos mejorados de extracción PLE.....	77
Figura III- 9: Esquema de la preparación y extracción en PLE.	79
Figura III- 10: Esquema y fotografía del proceso de limpieza en columna cromatográfica.	80
Figura III- 11: Tamices de distinta luz de malla y ejemplos de tamaño de grano. (Fuente: ce.memphis.edu).....	82
Figura III- 12: Cromatograma separado en tres secciones según los tiempos de retención.	89
Figura III- 13: Integración del naftaleno, 1-MN, 2-MN y sus grupos de metilados C2, C3 y C4-Naph.	91
Figura III- 14: Integración del fenantreno y antraceno y sus grupos de metilados C1, C2 y C3-Phe/Ant.	92

Figura III- 15: Integración del DBT y sus grupos de metilados C1, C2 y C3-DBT.....	93
Figura III- 16: Integración del benzo[a]Antraceno, el criseno y sus grupos de metilados C1, y C2-228.....	94
Figura III- 17: Integración de la masa 252.....	95
Figura III- 18: Integración de la masa 276.....	95
Figura III- 19: Ejemplos de rectas de calibrado obtenidas para compuestos parentales.....	99
Figura III- 20: Ejemplos de rectas de calibrado obtenidas para compuestos metilados.....	100
Figura III- 21: Esquema del procedimiento experimental de trabajo.....	105
Figura III- 22: Esquema de la técnica de extracción y sistema ASE® 350.	108
Figura III- 23: Cromatógrafo de gases Trace GC acoplado a detector de masas DSQII.....	109

Sección IV –Resultados

Figura IV- 1: Mapa de la Ría de Arousa y situación de las estaciones de muestreo.....	116
Figura IV- 2: Mapa de la Ría da Coruña y situación de las estaciones de muestreo.	117
Figura IV- 3: Mapa de la Ría de Pontevedra y situación de las estaciones de muestreo.	118
Figura IV- 4: Mapa de la Ría de Vigo y situación de las estaciones de muestreo.....	119
Figura IV- 5: Mapa del Golfo de Cádiz y situación de las estaciones de muestreo.	120
Figura IV- 6: Esquema de obtención y nomenclatura de las distintas capas de un testigo de sedimento.....	123
Figura IV- 7: Mapa de isolíneas de la composición granulométrica (%<63 µm) en la Ría de Arousa.....	125
Figura IV- 8 : Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs (µg/kg) en la Ría de Arousa.....	126
Figura IV- 9: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Arousa.	127
Figura IV- 10: Mapa de isolíneas de la composición granulométrica (% <63 µm) en la Ría da Coruña.....	132
Figura IV- 11: Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs (µg/kg) en el Golfo Ártabro.....	133
Figura IV- 12: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría da Coruña.	134

Figura IV- 13: Mapa de isolíneas de la composición granulométrica (%< 63 μm) en la Ría de Pontevedra.....	138
Figura IV- 14: Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en la Ría de Pontevedra.	139
Figura IV- 15: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.	141
Figura IV- 16 : Mapa de isolíneas de la composición granulométrica (%< 63 μm) del sedimento recogido en la Ría de Vigo.	144
Figura IV- 17 : Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en la Ría de Vigo.	145
Figura IV- 18: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Vigo.....	146
Figura IV- 19: Mapa de isolíneas de la composición granulométrica (% <63 μm) del sedimento del Golfo de Cádiz.....	147
Figura IV- 20: Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en el sedimento muestreado en el Golfo de Cádiz.	148
Figura IV- 21: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos del Golfo de Cádiz.	149
Figura IV- 22: Segmento de la Costa de la Península Ibérica bañada por el Océano Atlántico donde se muestra la localización de los testigos de sedimentos seleccionados.	154
Figura IV- 23: Mapa y gráfica que muestran la variación de Hidrógeno y Nitrógeno en las capas de los testigos seleccionados.	156
Figura IV- 24: Mapa y gráfica que muestran la posición, la granulometría y la variación de TOC en las capas de los testigos seleccionados.....	157
Figura IV- 25: Mapa de localización de las muestras estudiadas y los principales puntos geográficos.	165
Figura IV- 26: Diagramas ternarios: (a) referencia mostrando las 15 clases texturales y (b) representativo de la Ría de Arousa. Fuente: (Vilas et al. 2005).....	169
Figura IV- 27: Variación de los parámetros de %C, %H, %N y composición granulométrica en las estaciones de la Ría de Arousa.	170
Figura IV- 28: Representación de la correlación de la concentración de PAHs frente a la materia orgánica presente en los sedimentos.....	173
Figura IV- 29: Representación de la correlación entre la concentración de PAHs y la composición granulométrica de los sedimentos.	175

Figura IV- 30: Representación de la correlación de la composición granulométrica frente a la materia orgánica presente en los sedimentos.....	175
Figura IV- 31: Mapa de isolíneas que representa la concentración suma de los 35 PAHs analizados.....	178
Figura IV- 32: Mapa de la concentración de PAHs en cada una de las estaciones estudiadas y ubicación de bateas de cultivo de mejillón.	179
Figura IV- 33a: Perfiles de hidrocarburos presentes en las muestras AR01 a AR06.....	181
Figura IV- 34a: Reparto de los tres tipos de fuentes de PAHs en las muestras AR01 a AR09.....	189
Figura IV- 35a: Gráficos cruzados para el índice de diagnóstico BaA/(BaA+Chry) frente a Fla/(Fla+Pyr) para las muestras superficiales muestreadas en la Ría de Arousa.....	194
Figura IV- 36: Gráficos de correlación de compuestos metilados frente a sus homólogos no sustituidos en las diferentes muestras estudiadas.	197
Figura IV- 37: Representación de los índices de identificación de fuentes para los pesos moleculares 178, 202, 228.	198
Figura IV- 38: Representación de los datos de concentración de PAHs transformados mediante logaritmo.	200
Figura IV- 39: Dendrograma circular de agrupamiento mediante el método Lance-Williams de los 37 sedimentos analizados.	206
Figura IV-40: Evaluación de los sedimentos de la Ría de Arousa con los indicadores ERL/ERM y TEL/PEL.....	209
Figura IV- 41: Indicadores mCd e Igeo	212

Índice de Tablas

Sección I – Introducción

Tabla I-1: Estructura molecular de los PAHs de interés.....	17
Tabla I- 2: Propiedades físico-químicas de los PAHs de interés.....	18
Tabla I- 3: Valores NOAA de criterios de calidad en sedimentos expresados en $\mu\text{g}/\text{kg}$	32
Tabla I- 4: Valores de criterios de calidad en sedimentos en base las Directrices de Calidad Canadienses de Sedimentos expresados en $\mu\text{g}/\text{kg}$	33
Tabla I- 5: Valores de media anual (MA) y concentración máxima permitida (CMP) para los EQS establecidos para diversas matrices.....	35
Tabla I- 6: Localizaciones de los sedimentos empleados para el desarrollo de los valores BC en la reunión WGMS, 2004.....	45
Tabla I- 7: Valores fondo (BCs) establecidos en 2004 por el WGMS.	46
Tabla I- 8: Concentraciones fondo (BC) propuestos por ICES en 2007.....	47
Tabla I- 9: Valores de BC y BAC adoptados por OSPAR en 2009.....	48
Tabla I- 10: Comparativa de valores fondo de OSPAR y los nuevos propuestos por WGMS 2013.....	49
Tabla I- 11: Comparación de datos de BC para distintos entornos.	50
Tabla I- 12: Identificación de PAHs individuales con fuentes.	54
Tabla I- 13: Índices de identificación de las fuentes de PAHs.....	59

Sección III – Experimental

Tabla III- 1: Comparación de las técnicas de extracción PLE y Soxhlet.....	74
Tabla III- 2: Características de los métodos propuestos.....	75
Tabla III- 3: Condiciones del método establecidas en el ASE®.	78
Tabla III- 4: Iones, tiempos de retención y ISTD seleccionados para el análisis en el detector de masas.	88
Tabla III- 5: Ejemplo de condiciones de análisis de los PAHs en GC/MS.	96
Tabla III- 6: Resultados obtenidos para los sedimentos de QUASIMEME.	103
Tabla III- 7: Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) calculados para el método propuesto.	104

Sección IV –Resultados

Tabla IV- 1: Comparación de PAHs estudiados y las concentraciones encontradas en testigos de sedimentos.....	122
Tabla IV- 2: Parámetros complementarios de las capas de los testigos de Ría de Arousa.....	129
Tabla IV- 3: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.....	130
Tabla IV- 4: Valores de PAHs alquilados individuales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.....	131
Tabla IV- 5: Valores de concentración para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.....	131
Tabla IV- 6 : Parámetros complementarios de las capas de los testigos de Ría da Coruña.....	135
Tabla IV- 7: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.....	136
Tabla IV- 8: Valores de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.....	137
Tabla IV- 9: Valores de concentración para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.....	137
Tabla IV- 10: Parámetros complementario de las capas de los testigos de la Ría de Pontevedra.....	141
Tabla IV- 11: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.....	142
Tabla IV- 12: Valores de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.....	143
Tabla IV- 13: Valores de fondo para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.....	143
Tabla IV- 14: Parámetros complementarios de las capas de los testigos del Golfo de Cádiz.....	150
Tabla IV- 15: Valores de fondo para PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.....	151
Tabla IV- 16: Valores de fondo para PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.....	152

Tabla IV- 17: Valores de fondo para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.	152
Tabla IV- 18: Valores de fondo obtenidos para PAHs parentales.	158
Tabla IV- 19: Valores de fondo obtenidos para PAHs alquilados.	159
Tabla IV- 20: Valores de fondo obtenidos para grupos de PAHs alquilados.	159
Tabla IV- 21: Nuevos valores de fondo presentados para PAHs parentales, metilados y grupos de metilados.	160
Tabla IV- 22: Comparativa de los valores BC deducidos con los existentes en OSPAR y MEDPOL para PAHs parentales.	162
Tabla IV- 23: Comparativa de los valores BC deducidos con los propuestos grupos de PAHs alquilados.	163
Tabla IV- 24: Características de las estaciones muestreadas en la Ría de Arousa.	167
Tabla IV- 25: Parámetros complementarios para las 37 estaciones muestreadas en la Ría de Arousa.	172
Tabla IV- 26: Comparación de datos de suma de concentración de PAHs en distintas áreas del mundo.	177
Tabla IV- 27: Datos de concentración de PAHs expresados en µg/kg en las muestras de sedimento superficial recogido en la Ría de Arousa.	201
Tabla IV- 28: Valores ERL, ERM, TEL y PEL para PAHs en sedimento.	209
Tabla IV- 29: Niveles de clasificación según el índice “Grado de Contaminación”	211
Tabla IV- 30: Niveles de clasificación según el evaluador “índice de Geoacumulación”	211

A historical map of the North Atlantic Ocean, titled 'CARTA GENERAL DEL OCEANO ATLANTICO SEPTENTRIONAL'. The map features a grid of latitude and longitude lines, a central compass rose, and various geographical details such as coastlines and islands. The title is enclosed in a circular frame at the top left. The map is rendered in a light, faded style.

CARTA GENERAL
DEL
OCEANO ATLANTICO
SEPTENTRIONAL.

Contenido con presencia de las
Publicadas por la Oficina
HIDROGRAFICA DE MADRID,
y otras comunicaciones navales.

El Oficio de España
con el Depósito de la Real Academia
de Ciencias Navales.

Sección I - Introducción

Los PAHs forman parte de las listas de contaminantes prioritarios de interés medioambiental, al considerarse, por su toxicidad y sus propiedades cancerígenas, una amenaza para la salud humana y los ecosistemas.

El convenio OSPAR los incluye en su lista de sustancias a determinar para describir el buen estado del medioambiente marino y promueve la participación en el establecimiento de nuevos valores BC.

1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) son compuestos químicos formados por dos o más anillos aromáticos (bencenos) que se fusionan al compartir un par de átomos de carbono. La molécula resultante es una estructura donde todos los átomos de hidrógeno y carbono se distribuyen en un plano.

Las características físico-químicas de los diferentes PAHs varían en gran medida en función del número de anillos aromáticos y por tanto de su peso molecular. La resistencia a la oxidación y reducción y la temperatura de vaporización aumentan con el peso molecular, por el contrario la solubilidad es mayor para aquellos compuestos de menor peso molecular.

Su reactividad química es la propia de moléculas orgánicas con anillos aromáticos, siendo las adiciones (p. ej. Adición Diels-Alder o adición de grupos OH en posición 1,2) y las eliminaciones y sustituciones electrófilas las principales reacciones químicas que pueden sufrir. Las reacciones de sustitución que pueden producirse son aquellas en las que uno o más átomos de hidrógeno del anillo bencénico son reemplazados por diferentes sustituyentes, tales como: halógenos, grupos alquilo, azufre, nitro, etc. Entre ellos son especialmente importantes en este trabajo, los compuestos con sustituyentes alquilo, en particular con uno o más grupos funcionales metilo (CH_3 -), el más simple de los grupos alquilo. En función del número de hidrógenos sustituidos se obtendrán derivados que pueden ser monosustituidos, disustituidos, etc. En el medioambiente los PAHs pueden sufrir fotodegradación al exponerse a la luz ultravioleta de la radiación solar, y reacciones de nitración y ozonólisis.

Los PAHs medioambientalmente interesantes, debido a su mayor presencia y mayor potencial cancerígeno, son aquellos que contienen entre dos (p.ej. naftaleno) y siete anillos aromáticos (p. ej. coroneno) (Harvey 1997). En este rango existe un gran número de PAHs que se distinguen no solo por el número de anillos aromáticos sino también por la distribución de los mismos.

Los PAHs se consideran contaminantes orgánicos ubicuos y persistentes que pueden encontrarse en todos los compartimentos medioambientales: atmósfera, agua, suelos y sedimentos marinos. Esta amplia distribución y sus propiedades cancerígenas han llevado a la Agencia Estadounidense para la Protección del Medioambiente (EPA: Environmental Protection Agency) a incluir 16 PAHs en su lista de contaminantes prioritarios (Bojes & Pope 2007). Esta lista incluye un conjunto de sustancias consideradas contaminantes y para las que se han desarrollado métodos analíticos válidos. En la actualidad esta lista se encuentra en estudio y diversos artículos plantean su ampliación (Andersson & Achten 2015).

Por su parte el convenio para la protección del medio marino en el Atlántico Noreste (OSPAR Convention) desarrolló el programa de vigilancia del medio marino (CEMP: Coordinated Environmental Monitoring Programme) que especifica el control periódico de ciertos contaminantes en sedimento y biota. Describe una lista obligatoria de parámetros a analizar que incluye, entre otros, nueve PAHs no sustituidos: antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno). Además crea la llamada lista pre-CEMP que incorpora un grupo de PAHs sustituidos (C1-, C2-, and C3-naftalenos, C1-, C2- and C3-fenantrenos, and C1-, C2- and C3-dibenzotiofenos) cuyo control tendrá carácter voluntario hasta que se desarrollen las correspondientes directrices o se fijen los criterios de referencia, momento en el que pasarían a ser obligatorios.

La lista de 35 PAHs que forman el grupo de compuestos a analizar en esta Tesis se diseñó teniendo en cuenta ambas listas y algunos criterios prácticos como la disponibilidad comercial. Para los compuestos dimetilados derivados del Dibenzotiofeno la ausencia de patrones comerciales impidió su análisis (OSPAR Commission 2002). Entre los PAHs seleccionados se encuentran compuestos sin sustituyentes también llamados parentales y compuestos mono, di y tri-sustituídos. Las tablas, Tabla I-1 y Tabla I- 2, muestran los PAHs seleccionados, su estructura y la abreviatura que se empleará a lo largo del texto

En cuanto a su toxicidad, actualmente se encuentra totalmente comprobado su efecto nocivo para la salud humana. Los primeros estudios que atribuían propiedades cancerígenas a los PAHs son incluso anteriores al propio descubrimiento de los PAHs y fueron realizados en Inglaterra en 1775 por Percivall Pott, que sugerían que las afecciones de cáncer de próstata en los limpiadores de chimeneas podían deberse a sustancias presentes en la carbonilla (Koss & Tesseraux 1999). Fue casi 150 años después, cuando pudo demostrarse esta hipótesis al confirmarse la presencia de benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno en las cenizas, dos PAHs con propiedades carcinogénicas (Yamagiwa & Ichikawa 1918). Desde entonces hasta hoy son muchos los estudios realizados (Bradley et al. 1994; Jacob 2008; Li et al. 2014; Oliva et al. 2015) y en la actualidad la EPA identifica siete PAHs (BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA) como probables carcinógenos humanos (categoría B2). De todos ellos, el BaP se ha identificado como altamente cancerígeno y frecuentemente se emplea como indicador de la exposición a PAHs en ambientes laborales.

Además de a la salud humana la presencia de PAHs afecta al medioambiente en su totalidad. Las plantas, el aire, el agua, los

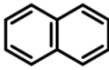
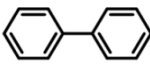
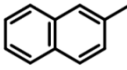
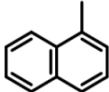
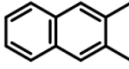
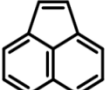
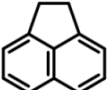
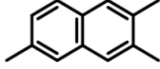
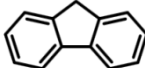
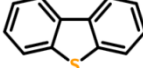
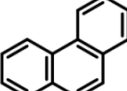
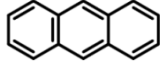
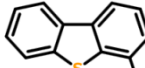
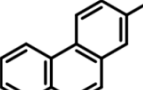
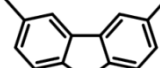
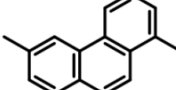
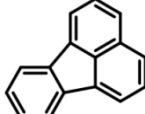
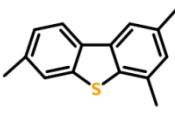
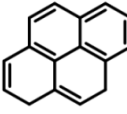
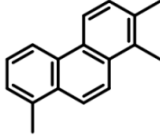
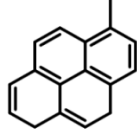
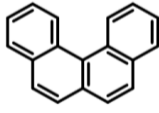
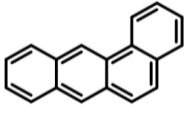
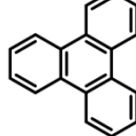
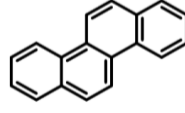
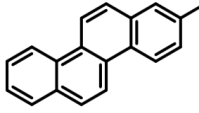
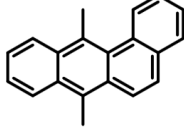
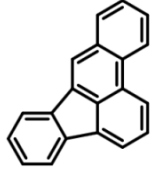
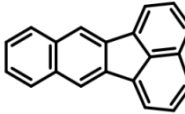
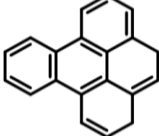
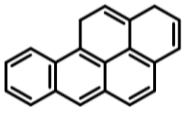
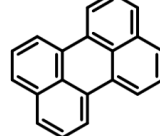
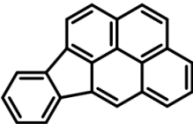
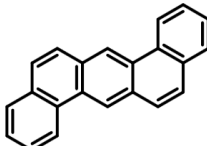
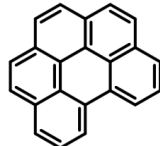
suelos y sedimentos, y los organismos, especialmente los organismos marinos, padecen la contaminación por PAHs (Srogi 2007; Igwe 2015; Committee on Oil in the Sea: Inputs Fates & Effects 2003).

Las plantas son, en mayor o menor medida, sensibles a la contaminación por hidrocarburos, mostrando problemas de desarrollo o crecimiento. La acumulación de PAHs en aquellas plantas comestibles representa además el peligro de introducir la contaminación en la cadena alimentaria. Las plantas se han empleado como especies centinela para la detección de medioambientes contaminados por PAHs (Douben 2003).

Estudios de campo y en el laboratorio indican que los PAHs, a pesar de su carácter lipofílico, no suelen estar presentes en altas concentraciones en los vertebrados debido a que son rápidamente metabolizados. A pesar de ello se han establecido efectos tóxicos en pájaros y mamíferos expuestos a PAHs, tales como la formación de tumores y un aumento del riesgo de padecer cáncer.

En peces se ha establecido la aparición de problemas enzimáticos relacionados con la contaminación por PAHs y estudios, tanto de campo como en el laboratorio, señalan a los PAHs como un factor de riesgo para su reproducción e inductores de repuestas teratogénicas y carcinógenas. Las larvas son especialmente sensibles y por ello han sido empleadas en estudios de contaminación (Douben 2003).

Tabla I-1: Estructura molecular de los PAHs de interés.

Naftaleno (Naph) 	Bifenilo (Biph) 	2-Metilnaftaleno (2-MNaph) 	1-Metilnaftaleno (1-MNaph) 
2,3-Dimetilnaftaleno (2,3-MNaph) 	Acenaftileno (Acy) 	Acenafteno (Ace) 	2,3,6-Trimetilnaftaleno (2,3,6-MNaph) 
Fluorene (Flu) 	Dibenzotiofeno (DBT) 	Fenantreno (Phe) 	Antraceno (Ant) 
4-Metilindibenzotiofeno (4-MDBT) 	2-Metilfenantreno (2-MPhe) 	2,8-Dimetildibenzotiofeno (2,8-MDBT) 	1,6-Dimetilfenantreno (1,6-MPhe) 
Fluoranteno (Fla) 	2,4,7-Trimetildibenzotiofeno (2,4,7-MDBT) 	Pireno (Pyr) 	1,2,8-TriMetilfenantreno (1,2,8-MPhe) 
1-Metilpireno (1-MPyr) 	Benzo[c]fenantreno (BcPhe) 	Benzo[a]antraceno (BaA) 	Trifenileno (Triph) 
Criseno (Chry) 	2-Metilcriseno (2-MChry) 	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno (7,12-MBaA) 	Benzo[b]fluoranteno (BbF) 
Benzo[k]fluoranteno (BkF) 	Benzo[e]pireno (BeP) 	Benzo[a]pireno (BaP) 	Perileno (Per) 
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IP) 	Dibenzo[a,h]antraceno (DBaA) 	Benzo[ghi]perileno (BghiP) 	

Fuente: metamolecular.com

Tabla I- 2: Propiedades físico-químicas de los PAHs de interés.

Compuesto	nº CAS	Fórmula molecular	Peso molecular	Punto fusión	Log K _{ow}
Naftaleno	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128	80.2	3.3
Bifenilo	92-52-4	C ₁₂ H ₁₀	154	70	3.95
2-Metilnaftaleno	91-57-6	C ₁₁ H ₁₀	142	34.4	3.86
1-Metilnaftaleno	90-12-0	C ₁₁ H ₁₀	142	-22	3.87
2,3-Dimetilnaftaleno	581-40-8	C ₁₂ H ₁₂	156	105	4.40
Acenaftileno	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152	92.5	3.94
Acenafteno	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154	93.4	3.92
2,3,6-Trimetilnaftaleno	829-26-5	C ₁₃ H ₁₄	170	55.63	4.83
Fluoreno	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166	112	4.18
Dibenzotiofeno	132-65-0	C ₁₂ H ₈ S	184	97	4.38
Fenantreno	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178	101	4.5
Antraceno	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178	216.2	4.45
4-Metildibenzotiofeno	7372-88-5	C ₁₃ H ₁₀ S	198	99.69	4.84
2-Metilfenantreno	2531-84-2	C ₁₅ H ₁₂	192	58	4.86
2,8-Dimetildibenzotiofeno	1207-15-4	C ₁₄ H ₁₂ S	212	120	5.26
1,6-Dimetilfenantreno	20291-74-1	C ₁₆ H ₁₄	206	108.94	5.44
Fluoranteno	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202	107.8	5.16
2,4,7-Trimetildibenzotiofeno	216983-03-8	C ₁₅ H ₁₄ S	226	122.04	5.93
Pireno	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202	151.2	4.88
1,2,8-Metilfenantreno	20291-75-2	C ₁₇ H ₁₆	220	115.59	5.99
1-Metilpireno	2381-21-7	C ₁₇ H ₁₂	216	70	5.48
Benzo[c]fenantreno	195-19-7	C ₁₈ H ₁₂	228	68	5.52
Benzo[a]antraceno	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228	84	5.76
Trifenileno	217-59-4	C ₁₈ H ₁₂	228	199	5.49
Criseno	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228	258.2	5.81
2-Metilcriseno	3351-32-4	C ₁₉ H ₁₄	242	148	6.07
7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	57-97-6	C ₂₀ H ₁₆	256	122.5	5.8
Benzo[b]fluoranteno	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252	168	5.78
Benzo[k]fluoranteno	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252	216	6.11
Benzo[e]pireno	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252	177.5	6.44
Benzo[a]pireno	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252	176.5	6.13
Perileno	198-55-0	C ₂₀ H ₁₂	252	274	6.25
Indeno[1,2,3-cd]pireno	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276	163.6	6.70
Dibenzo[a,h]antraceno	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278	269.5	6.75
Benzo[ghi]perileno	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276	278	6.63

Fuentes: <http://chem.sis.nlm.nih.gov/>; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <http://www.echemportal.org>

2. Presencia de PAHs en el medioambiente.

Los PAHs son contaminantes ubicuos en el medioambiente debido a las diferentes fuentes que pueden participar en su emisión (Douben 2003; Lee 2000), y al hecho de que pueden ser distribuidos largas distancias, sin sufrir degradaciones significativas. Las distintas fuentes serán analizadas en el apartado 4.3 *Indicadores de Procedencia.*, estudiándose en este apartado las vías de entrada, los principales compartimentos en los que se ha detectado su presencia y las vías de exposición a los PAHs.

Desde un punto de vista global, como puede verse en la Figura I-1, las mayores emisiones de PAHs se producen por vía atmosférica, con la combustión de productos orgánicos como fuente principal. Los PAHs emitidos a la atmósfera pueden ser transportados en la fase vapor y transferidos al suelo o a las aguas superficiales por: a) deposición seca, mediante mecanismos de difusión o impacto entre las moléculas gaseosas de contaminantes y el agua; o b) deposición húmeda, que implica la participación de lluvia o nieve. Una vez alcanzan el medio acuático y en función de su coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), tenderán a ser adsorbidos en los sedimentos y asimilados por los organismos acuáticos.

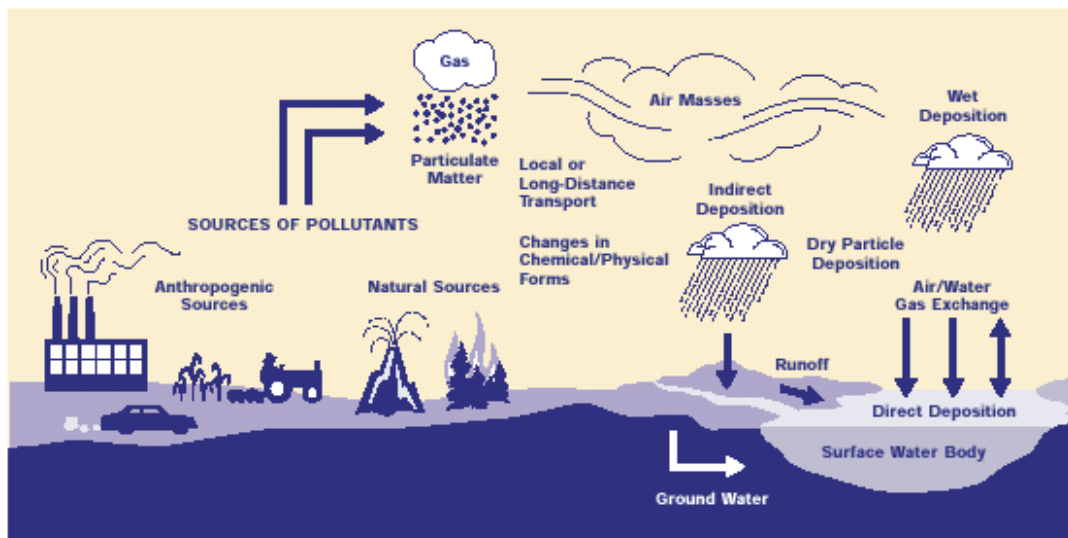


Figura I- 1: Distribución de PAHs en el medioambiente. [EPA, 2000]

Aparte de la vía de entrada atmosférica, a nivel local resulta destacable la transferencia directa de PAHs al medio acuático, bien a través de escorrentías desde depósitos de contaminantes en tierra o directamente debido a fugas de tanques de petróleo, emisiones urbanas y residuos industriales a agua superficiales.

En el medio marino, la llegada de crudo sufre en primer lugar una dispersión, en función del oleaje y el viento que hará que una fina capa oleosa ocupe una extensa área. Los hidrocarburos de menor peso molecular y por tanto con mayor presión de vapor se volatilizarán en primer lugar dejando atrás los componentes más pesados del crudo. Los hidrocarburos más pesados y por tanto con una menor solubilidad se asociarán a las partículas del sedimento alcanzando los fondos marinos. Esto provoca que pasado el tiempo y aunque se produzca la desaparición de la capa de crudo en la superficie, en el fondo marino permanezcan residuos de PAHs que pueden ser biodisponibles para los organismos bentónicos.

Una vez asimilados por los organismos bentónicos los PAHs pueden ser bioconcentrados o bioacumulados por organismos acuáticos invertebrados que carecen de la capacidad de transformarlos y metabolizarlos provocando de este modo su entrada en la cadena trófica (Harvey 1997). Como ejemplo de grupo de organismos que bioconcentran PAHs podemos citar los moluscos (*e.g.* mejillón). Los peces y otros organismos acuáticos vertebrados son capaces de metabolizar y eliminar los PAHs, por lo que estos compuestos no alcanzan niveles superiores en la cadena trófica.

En base a las diferentes vías de entrada de los PAHs en el medio ambiente también podemos establecer su presencia en los distintos ecosistemas (Walker 2009; Harvey 1997).

En la atmósfera y en especial en atmósferas urbanas, los niveles de hidrocarburos son muy variables, dependiendo del tipo y densidad de las emisiones y de factores locales como la temperatura y otros factores meteorológicos. En general los niveles suelen ser mayores en invierno, reflejando el mayor consumo de combustibles fósiles durante esa época. Normalmente permanecerán como cenizas y estarán asociadas a la materia particulada y no alcanzaran la fase gaseosa hasta superados los 150 °C. Además, en el aire urbano, la mayor parte de las partículas finas son menores de 5 µm y por tanto respirables, de modo que la asociación de los PAHs a este tipo de partículas generará un potencial riesgo para la salud humana.

Se ha constatado la presencia de hidrocarburos en suelos de todas las regiones de la tierra (EPRI 2000), provocando no solo la contaminación del propio suelo sino también la de los vegetales y con ello la entrada en la cadena alimentaria y posterior transferencia a los seres humanos que los ingiriesen. Se han publicado diversos estudios que presentan los niveles de hidrocarburos en suelos (Teaf 2008; Wilcke 2000; Golobočanin et al. 2004); por lo general las concentraciones en zonas urbanas industrializadas resultan entre 10 y 100 veces mayores que los niveles en zonas menos habitadas e industrializadas. En los suelos de zonas populosas las emisiones de vehículos son las principales fuentes de contaminación, en las zonas industriales, lo son las industrias tales como las plantas de acero, las petroquímicas y las refinerías. Pero ha identificado también la presencia de hidrocarburos en zonas alejadas de fuentes antropogénicas, en estos casos, en estos casos el origen serían los fuegos naturales y/o los procesos biogénicos, tales como la formación de hidrocarburos por microorganismos degradadores de materia orgánica.

Los hidrocarburos se encuentran ampliamente distribuidos en las aguas terrestres (Douben 2003), ya que la entrada de PAHs en aguas

fluviales, como ya se ha visto, puede producirse por la deposición de la materia particulada transportada por el aire, a través de las escorrentías o por emisiones directas de vertidos urbanos e industriales a ríos y lagos. Una vez en el agua pueden adherirse a la materia fina, depositarse en los sedimentos y entrar en la cadena alimentaria al ser ingeridos por el plancton o los moluscos provocando así el posible consumo por humanos.

Su presencia en los sedimentos marinos suele ser un reflejo del grado de industrialización de las áreas adyacentes. En las zonas alejadas de contaminación humana dominarán, sobre el resto de hidrocarburos aromáticos, el terpeno y sus derivados que constituyen indicadores de procesos naturales como por ejemplo la fosilización de las plantas.

La contaminación presente en aguas y sedimentos juega un papel importante en la entrada de PAHs en los organismos marinos, aunque existen diversos factores que afectan al balance entre la ingesta y la eliminación y que determinará la cantidad de PAHs en un organismo. La hidrofobia de los hidrocarburos provoca que se acumulen en mayor medida en los tejidos adiposos, como el hepatopáncreas de los organismos invertebrados. Por otro lado, las diferentes especies presentan distinta capacidad metabólica (Srogi 2007) lo que provoca que las algas, los moluscos y los invertebrados más primitivos acumulen concentraciones más elevadas que los peces al contar estos últimos con un sistema que les permite metabolizarlos y excretarlos a través de la bilis.

En base a lo visto hasta ahora, ya se puede sospechar que la alimentación supone una de las vías de exposición de los humanos a PAHs, también lo son la vía respiratoria y dérmica a través de los siguientes mecanismos:

- Por vía respiratoria en el entorno laboral: plantas incineradoras, plantas de producción de asfalto...
- Al respirar aire contaminado con PAHs: por humo del tabaco, humo de quemas, humos de tubos de escapes de vehículos
- Por vía dérmica por contacto directo o con aire, agua o tierras contaminadas.
- Por ingestión de carnes muy tostadas, cereales contaminados, alimentos ahumados, agua o leche contaminadas...

Existen también mecanismos de destrucción de PAHs y hasta 1900 se podía hablar de la existencia de un balance natural entre generación y destrucción, de este modo los procesos de síntesis de PAHs: debidos a microorganismos, actividad volcánica o causados por el hombre se encontraban equilibrados con los mecanismos de fotodegradación y transformación microbiana. El desarrollo industrial y el incremento en el empleo de combustibles fósiles como fuente de energía ha perturbado este equilibrio y en la actualidad su producción e introducción en el ambiente excede en gran medida los procesos conocidos de eliminación de PAHs (Eisler 1987).

3. Matrices medioambientales.

Sin ninguna duda los sedimentos son una parte esencial para el funcionamiento de los ecosistemas marinos, influyen en procesos de transferencia que afectan a la cadena alimentaria y son el hábitat de las especies bentónicas (Burton, Jr. 1991). Al plantearnos el estudio de la contaminación marina, los sedimentos adquieren una gran importancia al actuar como un reservorio de contaminantes que pueden sufrir bioacumulación y transferencia trófica (Burton, Jr. 2002) .

Además del sedimento se puede hablar del agua y de los organismos marinos como posibles matrices para el estudio de la contaminación marina. La selección de la matriz de estudio más adecuada dependerá en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia a estudiar. En el caso de los PAHs, su baja solubilidad provocada por su naturaleza hidrofóbica hace que se asocien con las partículas, tanto orgánicas como inorgánicas que forman el sedimento, acumulándose en altas concentraciones en el mismo y convirtiendo al propio sedimento en el “sumidero” y la “fuente” más importante de PAHs en el medio marino. Se ha encontrado contaminación asociada a sedimentos en diversos ambientes marinos como manglares, océanos, estuarios... (Boitsov et al. 2013; Scheibye et al. 2014; César C Martins et al. 2010; Pozo et al. 2014; Andersson et al. 2014) e incluso recientes investigaciones han identificado sedimentos contaminados en áreas que anteriormente se creían limpias (Yunker et al. 2014).

En el Guidance document No. 25 “On Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive” (EU 2010), se presenta de modo claro las diferentes matrices de estudio disponibles: el agua, el sedimento y la biota, y sus particularidades para ser elegidas, según el estudio que queramos realizar.

El primer criterio para seleccionar la matriz de estudio más adecuada se debe basar en las propiedades físico-químicas de las sustancias de interés. Entre las sustancias clasificadas como prioritarias por la Directiva Marco de Agua (EU 2013) existen sustancias con baja solubilidad en agua y un alto potencial para bioconcentrarse y bioacumularse. El coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) es una medida sencilla del comportamiento hidrófobo de una sustancia y resulta muy útil para seleccionar la matriz de estudio más adecuada, siendo preferible la selección de sedimento para el estudio de aquellos compuestos con $K_{ow} > 5$ y, por el contrario, compuestos con $K_{ow} < 3$ se medirán más adecuadamente en agua. Para las sustancias con K_{ow} entre 3 y 5 tanto el sedimento como la materia particulada en suspensión pueden ser matrices adecuadas y se tendrán en cuenta otras condiciones particulares del área de estudio. Además, puede suceder en algunos casos que el contaminante esté presente en concentraciones demasiado bajas para poder ser determinado en agua, y sea preferible su análisis en sedimento aprovechando la capacidad de acumulación de este medio.

La biota resulta una matriz adecuada en aquellos casos en los que se producen procesos de bioconcentración o bioacumulación que provocan la existencia de concentraciones mayores, y por tanto más fácilmente medibles, en los tejidos biológicos. Se define la bioconcentración como la capacidad de algunos compuestos químicos de concentrarse en tejidos de algún organismo vivo con respecto a la concentración del tóxico en el ambiente. El término bioacumulación hace referencia al aumento, con el paso del tiempo, de la concentración de una sustancia en el organismo expuesto a partir de fuentes tanto bióticas (otros organismos) como abióticas (suelo, aire y agua).

En ciertos casos sucede también que los organismos poseen la capacidad de metabolizar y/o excretar ciertos compuestos provocando con ello que la biota no resulte una matriz adecuada. Así, para la determinación de PAHs únicamente se recomienda el uso mejillones u otros invertebrados, ya que al ser compuestos que son parcialmente metabolizados por los peces su determinación en los mismos suele ser poco representativa de la presencia de hidrocarburos en el medio.

Cuando el interés reside en el monitoreo de varias sustancias las matrices más adecuadas suelen ser la biota y el sedimento, al poseer éstas la capacidad de integrar la contaminación tanto en el tiempo como en el espacio, ya que no presentan cambios tan rápidos como los que se dan en la columna de agua. Además el sedimento presenta la capacidad de permitir la realización de bioensayos, que a pesar de no ser válidos para detectar contaminación crónica, resultan muy adecuados en la identificación de toxicidad aguda o puntual (Burton & Landrum 2003).

Para los controles de contaminación en el medio marino, el sedimento destaca como matriz de estudio. En el caso particular de los estudios de contaminación por PAHs, debido a la tendencia de éstos a asociarse la materia orgánica y a las partículas más finas, será importante realizar la descripción del sedimento de estudio en base a ciertos parámetros que consideramos complementarios, como son el porcentaje de materia orgánica presente y la composición granulométrica.

A la hora de establecer la contaminación asociada a un sedimento y en aquellos casos en los que se van a realizar comparaciones, la guía de la OSPAR para el seguimiento de la contaminación de sedimentos “JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments” (OSPAR Commission 2002) establece que tanto la materia

orgánica como el porcentaje de material fino pueden ser empleados como parámetros frente a los que normalizar o corregir las concentraciones halladas. En la misma guía se describen ciertas limitaciones o excepciones a esta normalización como es el caso de aquellos sedimentos que presenten un porcentaje de finos considerable y constante en cuyo caso la influencia de la distribución en función del tamaño de grano puede ser ignorada. Y también se desaconseja el uso de la materia orgánica como agente normalizador debido a su variabilidad natural.

3.1. Testigos de sedimentos.

Los estudios de contaminación medioambiental se basan en muchos casos en programas de monitoreo que durante años analizan agua, sedimentos y organismos marinos para disponer de información de la evolución de la contaminación. Este tipo de programas son realmente valiosos sin embargo presentan una serie de inconvenientes:

- no permiten evaluar el estado anterior a la fecha en la que se inicia el estudio.

- no permiten incorporar cambios, que usualmente implicarían mejoras, ni al muestreo ni a las técnicas de determinación ya que se comprometería la estabilidad de la serie histórica a efectos de comparación.

Evitar estos inconvenientes y conseguir algunas mejoras es posible mediante el análisis de testigos (o cores) de sedimentos. Los testigos de sedimentos marinos son una fuente de información muy valiosa para un amplio rango de investigaciones: estudios del cambio climático, paleontografía, palinografía, contaminación medioambiental, estudios geoquímicos para la explotación de recursos y otros (Mudroch & MacKnight 1994; Perry & Taylor 2007). Además, al aportar secuencias históricas, su estudio permite evaluar

la influencia de las actividades humanas y en su caso, la repercusión de las medidas aplicadas para reducir la contaminación. Para este trabajo su atractivo recae en la posibilidad de alcanzar unas condiciones de “*línea base*” o “*fondo*” asimilables a una situación prístina y con ello poder establecer los valores de concentración de fondo necesarios para los programas de seguimiento en el control de la contaminación.

Especialmente en los últimos años aparecen referencias bibliográficas que presentan el uso de testigos tanto para revelar la evolución histórica de la contaminación (Mourier et al. 2014; Peng et al. 2008) como para intentar descubrir los valores de fondo en las zonas estudiadas (Webster et al. 2008; Boitsov, H K B Jensen, et al. 2009).

Los primeros estudios con testigos de sedimentos se centraban en la determinación de metales con el objetivo de poder establecer los valores naturales de estos compuestos (Iksandar & Keeney 1974). Más tarde aparecen las primeras referencias de estudios de PAHs en testigos de sedimentos, con el fin de lograr los mismos objetivos, y como se podrá ver a lo largo de este trabajo, en la actualidad se dispone de información de diversos países y se elogian las posibilidades de los testigos de sedimentos para establecer valores de fondo y desentrañar la historia de la contaminación por hidrocarburos en diferentes entornos.

4. Criterios de evaluación en sedimentos.

4.1. Indicadores de Toxicidad.

Evaluar el estado de un sedimento en base a su contaminación es importante para poder establecer los criterios de remediación, para determinar la eliminación o el uso apropiado de sedimentos dragados, así como para establecer las causas y las fuentes de los posibles daños biológicos.

El primer paso para realizar una evaluación de la contaminación en sedimentos será el examen de los datos mediante Criterios de Evaluación de la Calidad del Sedimento (SQG: Sediment Quality Guidelines). Según la Sociedad de Química y Toxicología Medioambiental (SETAC: Society of Environmental Toxicology and Chemistry) los SQG son “valores para concentraciones químicas desarrollados con la intención de proteger los recursos biológicos o predecir los efectos adversos que estos recursos puedan sufrir o ambos” (Wenning et al. 2002).

Los primeros SQGs se crearon originariamente para ser usados por los científicos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los EE.UU, NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) para la identificación de las áreas que debían ser vigiladas y para la determinación de efectos adversos tales como toxicidad. Hasta ese momento se hablaba de siete SQGs principalmente empleados para la valoración de los sedimentos contaminados con PAHs (McCauley et al. 2000; Douben 2003; MEDPOL 2011):

1. Concentraciones de cribado (SLC: Screening Level Concentrations)
2. Umbrales de efectos aparentes (AET: Apparent Effects Threshold)
3. Criterio derivado del equilibrio de reparto (EqP)
4. Modelo de concentración total de PAHs (Σ PAHs)
5. Efectos de rango bajo (ERL: Effects Range-Low) y efectos de rango medio (ERM: Effects Range-Median)
6. Niveles umbral de efectos (TEL: threshold Effects Level) y niveles de efectos probables (PEL: Probable effects level) y
7. Estrategia de consenso

El criterio SLC (Neff et al. 1987) deriva de los estudios de campo sobre la presencia o ausencia de ciertas especies bentónicas en sedimentos contaminados. La distribución de la frecuencia acumulada de las estaciones en las que está presente una especie en particular, se representa frente a la concentración existente de un contaminante químico. De este modo se define la concentración de cribado de la especie (SSLC: Species Screening Level Concentration) como la concentración al percentil 90 en esta distribución. Los SSLCs para un número considerable de especies son representados en una nueva frecuencia de distribuciones, y el valor SLC se corresponderá con la concentración de dicha sustancia química por encima de la cual se encuentran el 95 % de los SSLCs. El SLC representará por tanto la mayor concentración de un contaminante que puede ser tolerada por el 95 % de todas las especies evaluadas (Douben 2003).

El método de valor umbral de efectos aparentes (AET) fue concebido para su uso en el área de Puget Sound en el estado de Washington, EE.UU. (EPA-PTI Environmental Services 1991). AET se basa en los datos de campo recogidos sobre los efectos biológicos y las mediciones químicas de los sedimentos de la región para la que serían de aplicación. Las parejas de datos de química y biología se

disponen en orden creciente de concentración química, y la AET se define como la concentración por encima de la cual se observan efectos adversos, siempre y de modo significativo, ($p < 0,05$). El Estado de Washington (EEUU) ha utilizado los valores de AET para establecer estándares de calidad de sedimentos y niveles mínimos de limpieza para contaminantes de interés [WDOE 1990].

Los criterios basados en el equilibrio de reparto (EqP) asumen la existencia de un equilibrio termodinámico entre el agua intersticial y el carbono orgánico del sedimento y concluyen que sedimentos que presenten concentraciones químicas similares en su agua intersticial tendrán una actividad química y toxicidad comparables (McCauley et al. 2000; Douben 2003)

Swartz (Swartz 1999) propuso una modificación del modelo anterior que abordase la presencia de PAHs como una mezcla y no como compuestos individuales y desarrolló su modelo de toxicidad en sedimentos “ΣPAHs” para predecir la toxicidad de un sedimento contaminado con PAHs en base a la toxicidad de 13 PAHs. El modelo ΣPAHs emplea las teorías del EqP para relacionar la concentración de PAHs en el agua intersticial con la existente en el sedimento y a continuación calcular las unidades de toxicidad (TU) para cada compuesto individual y determinar la TU de la mezcla. Se define un $TU \geq 1$ para un sedimento en el que se produce una mortalidad en anfibios del 50 % o mayor.

Los criterios de la NOAA (Tabla I- 3) emplean indicadores extraídos de una base de datos formada por los datos de ensayos de biotoxicidad en sedimentos marinos. Para un contaminante específico los ERL y ERM designan los percentiles 10 y 50 de un conjunto de muestras, categorizadas como tóxicas en los ensayos de ecotoxicidad, y ordenadas de modo creciente en función de la concentración de contaminante que presentan.

Tabla I- 3: Valores NOAA de criterios de calidad en sedimentos expresados en µg/kg.

Sustancia	NOAA ERL ^a	NOAA ERM	NOAA TEL marine ^b	NOAA PEL marine ^b
Acenafteno (Ace)	16	500	6.71	88.9
Acenaftileno (Acy)	44	640	5.87	127.87
Antraceno (Ant)	85.3	1100	46.85	245
Fluoreno (Flu)	19	540	21.17	144.35
Naftaleno (Naph)	160	2100	34.57	390.64
Fenantreno (Phe)	240	1500	86.68	543.53
Benz[a]antraceno (BaA)	261	1600	74.83	692.53
Benzo[a]pireno	430	1600	88.81	763.22
Dibenzo[a,h]antraceno	63.4	260	6.22	134.61
Criseno	384	2800	107.77	845.98
Fluoranteno (Fla)	600	5100	112.82	1493.54
Pireno (Pyr)	665	2600	152.66	1397.6
TOTAL PAHs	1700	44792	655.34	16770

^a: Igual a los SQG de Hong-Kong

^b: Igual al SQG de la Marina Canadiense.

Por otro lado los TEL/PEL, descritos en las Directrices de Calidad Canadienses de Sedimentos para la protección de la vida acuática manejan una base de datos similar pero emplean la media geométrica de los citados percentiles; así el nivel umbral de efecto (TEL), es la media geométrica para el percentil 15 y el nivel de efectos probable (PEL) es la media geométrica del 50 % de las muestras impactadas y el 85 % de las no impactadas. La Tabla I- 4 recoge los valores establecidos para los parámetros de SQG para los PAHs. (MEDPOL 2011)

Tabla I- 4: Valores de criterios de calidad en sedimentos en base las Directrices de Calidad Canadienses de Sedimentos expresados en $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Sustancia	ERL	ERM	TEL	PEL
Acenafteno (Ace)	20	500	10	90
Acenaftileno (Acy)	40	640	10	130
Antraceno (Ant)	90	1100	50	240
Fluoreno (Flu)	20	540	20	140
Naftaleno (Naph)	160	2100	30	390
Fenantreno (Phe)	240	1500	90	540
Benz[a]antraceno (BaA)	260	1600	70	690
Benz[b]fluoranteno (BbF)	320	1880	70	710
Benz[k]fluoranteno (BkF)	280	1620	60	610
Benzo[a]pireno (BaP)	430	1600	90	760
Criseno (Chry)	380	2800	110	850
Fluoranteno (Fla)	600	5100	110	1490
Pireno (Pyr)	660	2600	150	1400
TOTAL PAHs	3500	23580	870	8040

La comparación de ambos grupos muestra el alto grado de similitud entre ellos, y es a partir de esta idea de la que se desarrolla la estrategia de consenso (Swartz 1999) aportando una visión unificada de los parámetros disponibles hasta el momento.

En la Unión Europea las primeras medidas legales en política medioambiental se adoptaron en 1972. Como tal, la Unión Europea no realiza directamente programas de seguimiento de la contaminación, pero establece las medidas legales para el control medioambiental a través de regulaciones que deben ser implementadas en todos los países miembros. La Directiva Marco de Agua (WFD: Water Framework Directive) adoptada en Diciembre de 2000, recoge varios de estos instrumentos legales para limitar la contaminación en el entorno acuático. En principio, el ámbito de aplicabilidad de la WFD se centra en los recursos hídricos continentales, superficiales y subterráneos pero se amplía a las aguas transicionales (estuarios) y a las aguas costeras hasta 1 milla náutica desde la línea de costa. (EC 2000)

El Artículo 16 de dicha Directiva establece las “Estrategias contra la contaminación del agua” y describe los pasos a tomar. El primero de ellos fue la preparación de la primera lista de sustancias prioritarias que se presenta como Anexo X de la WFD. Las sustancias seleccionadas fueron aquella a las que se les atribuía un riesgo específico para el entorno acuático o a través de éste. Esta lista fue actualizada en 2008 por el Anexo II de la Directiva sobre Normas de Calidad en Aguas (EQSD: Directive on Environmental Quality Standards) también conocida como la Directiva de las Sustancias Prioritarias (EC 2008), en la que se establecen los criterios de calidad medioambiental (EQS Environmental Quality Standards) en agua para los compuestos definidos y se confirma su designación como sustancias prioritarias o sustancias peligrosas prioritarias. La Directiva también establecía una revisión cada cuatro años por lo que en 2012 se presentó una propuesta de enmienda de las directivas WFD y EQSD y de las listas allí presentadas (EU 2013). Dicha propuesta incluye una segunda lista revisada en la que como novedades se incluyen 15 nuevas sustancias, así como los EQS para biota.

En la Tabla I- 5 se recogen los EQS para algunos de los compuestos de interés en esta Tesis. Según recoge el Anexo V de la WFD se define que se ha alcanzado el buen estado químico en una masa de agua cuando esta cumple con los EQS para todas las sustancias prioritarias y contaminantes recogidos en el Anexo I de la EQSD. Y aunque en la actualidad solo se han establecido criterios para agua y biota se puede esperar que se lleguen a establecer también para sedimento.

Tabla I- 5: Valores de media anual (MA) y concentración máxima permitida (CMP) para los EQS establecidos para diversas matrices.

Sustancia	MA-EQS Aguas continentales (μgL^{-1})	MA-EQS Otras aguas superficiales (μgL^{-1})	CMP-EQS Aguas continentales (μgL^{-1})	CMP-EQS Otras aguas superficiales (μgL^{-1})	EQS Biota (μgkg^{-1} ; p.h.)
Antraceno (Ant) ¹	0.1	0.1	0.1	0.1	
Fluoranteno (Fla) ²	0.0063	0.0063	0.12	0.12	30
Naftaleno (Naph) ¹	2	2	130	130	
Benzo[a]pireno ¹	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.27	0.027	2 (en peces) ³ 5 (en crustáceos) ³ 10 (en moluscos) ³
Benzo[b]fluoranteno ¹	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.017	0.017	
Benzo[k]fluoranteno ¹	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.017	0.017	
Benzo[ghi]perileno ¹	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	
Indeno[1,2,3-cd]pireno ¹	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$			

¹: Identificada como sustancia peligrosa prioritaria.

²: Se incluye en la lista como indicador otros PAHs más peligrosos.

³: Suma de los PAHs

p.h.: peso húmedo

4.2. Indicadores de Calidad.

Los indicadores descritos hasta ahora, permiten establecer si existe un nivel de contaminación tal, que pueda suponer un riesgo para el hombre o para la vida acuática. Y en este sentido tanto para los PAHs como para otros compuestos para los que se ha establecido que presentan toxicidad existen protocolos de seguimiento de los niveles presentes, bien dirigidos a un control del medioambiente, o a una protección de la salud humana.

Sin embargo, estos controles no buscan definir un estado medioambientalmente bueno y cuando lo que se pretende es establecer un criterio de calidad y determinar el alcance de la contaminación, entonces, resulta de vital importancia, establecer el nivel natural de dichas sustancias, es decir, el nivel que existiría de no haber civilización, y sustraerlo de los valores encontrados para precisar el enriquecimiento debido a factores antropogénicos.

Para ciertos compuestos como puede ser el caso de los pesticidas (DDT, aldrín, lindano) o de los compuestos organobromados (BDEs), que no existen de modo natural, se establece el valor 0 como valor de referencia. Por el contrario, como ya hemos visto, los PAHs pueden tener origen natural y esto hace necesario el establecimiento de valores de concentración de fondo como ocurre también en el caso de los metales.

En el artículo publicado por Cripps en 1989 (Cripps 1989), ya se hace referencia a la idea de concentración de fondo o “*background*” de hidrocarburos como la concentración existente debida a fuentes naturales; anteriormente esta idea ya había sido ampliamente empleada para referirse a las concentraciones naturales en el caso de metales en el medioambiente. En ese artículo se discuten los métodos existentes para el estudio de la contaminación por hidrocarburos y se

propone la implantación de un programa de monitoreo. Se alertaba sobre la idea de que la presencia natural de hidrocarburos hacía esencial el establecimiento de una línea fiable que sólo podía establecerse tras el análisis de muestras recogidas en zonas prístinas en las que el valor encontrado podría equipararse al valor natural. En un contexto global, la Antártida parecía ser la última región del mundo con el potencial para proveer muestras prístinas.

En 1992 el Departamento de Medioambiente de Massachusetts presentaba la siguiente y particular definición para concentraciones fondo que admitía ciertos aportes:

“Fondo es aquel nivel de petróleo u otros materiales peligrosos que existirían en ausencia de vertidos y que es bien: (a) ubicuo y constante y puede atribuirse a condiciones geológicas o ecológicas, o la deposición atmosférica preindustrial, (b) atribuible a las cenizas de madera o carbón y asociable al material de dragado, (c) emisiones del servicio público de aguas a aguas subterráneas ó (d) residuos de petróleo asimilables a la actividad normal de los vehículos a motor”.

En 1996 la Comisión OSPAR de la que España es parte contratante, daba los primeros pasos en la definición y establecimiento de valores de fondo (OSPAR Commission 1997); este acuerdo fue reemplazado en 2005 y actualizado en 2006 (OSPAR 2006). En la actualidad OSPAR define la concentración de fondo (BC: Background Concentration) como “la concentración de un contaminante en un lugar “prístino” o “remoto” basándose en datos contemporáneos o históricos” (Webster et al. 2009). Para las sustancias que existen de modo natural, como el caso de los metales o los PAHs se aceptan como BC las concentraciones encontradas en localizaciones no contaminadas del área marítima de OSPAR. Se establecieron BCs para 10 PAHs parentales mediante la determinación de concentraciones preindustriales en testigos profundos (OSPAR 2006). Posteriormente en 2008 el Grupo de

Trabajo en Sedimentos Marinos en Relación con la Contaminación (WGMS) del Consejo Internacional para la Exploración del Mar (ICES) propuso, en base a los nuevos datos de cores noruegos, franceses y escoceses valores para PAHs sustituidos y DBT.

En 2010 se presentó el Informe del Estado de la Calidad (The Quality Status Report 2010 –QSR 2010) que significó un hito para la evaluación de la calidad del Atlántico Noreste, y un año antes en 2009 y como criterio para ser usado en este informe se presentaba el acuerdo de OSPAR número 2009-2 que recopilaba las definiciones y los valores de referencia establecidos hasta el momento (OSPAR Commission 2009). En este acuerdo 2009-2 se definían tres criterios de evaluación: Concentraciones de Fondo (BC); Concentraciones de Fondo para evaluación (BAC) y Concentraciones Bajas (LC) con las siguientes definiciones:

BC: Son herramientas de valoración que pretenden representar las concentraciones de ciertas sustancias peligrosas que podrían estar presentes en el Atlántico Noroeste aunque el desarrollo industrial no hubiese tenido lugar. Por tanto representan las concentraciones de esas sustancias en lugares “remotos” o en condiciones “prístinas” basándonos en datos contemporáneos o históricos respectivamente, en ausencia de mineralización importante o influencias oceanográficas. En este sentido, se establece como BC, el valor cero para sustancias artificiales.

BACs: son herramientas estadísticas definidas en relación con BCs y LCs –definidos a continuación- que permiten establecer si las concentraciones observadas pueden ser consideradas próximas a los valores de fondo. Los BACs se calculan en base a lo que conocemos de la variabilidad de las observaciones, de modo que existe un 90 % de probabilidades de que la concentración media observada sea

menor del BAC cuando la verdadera concentración media se encuentra en el BC.

LC: son valores de concentración empleados para el cálculo de BACs cuando existen dificultades para disponer de concentraciones de áreas remotas o prístinas que permitan el cálculo de BCs. La importancia de estos valores en el ámbito OSPAR quedó patente tras su utilización por España para el desarrollo de la evaluación inicial de la Estrategia Marina presentada en 2012 y que permite avanzar hacia la consecución del objetivo de lograr o mantener un buen estado ambiental del medio marino a más tardar en el año 2020.

La aplicabilidad de estos valores BC aparece recogida en la publicación de Hahladakis (Hahladakis et al. 2013) dónde describe dos métodos de calificación: el “*Grado de contaminación*” y el “*Índice de geoacumulación*”. Ambos índices al tener en cuenta la presencia natural de los hidrocarburos, precisan disponer de los valores fondo de la zona.

El método denominado “*Grado de contaminación*” se basa en el cálculo de un “*factor de contaminación*” (C_f) para cada compuesto, que se calculará mediante la siguiente ecuación:

$$C_f^i = \frac{M_x^i}{M_b^i}$$

que tiene en cuenta la concentración del compuesto a estudiar M_x y el correspondiente valor determinado como concentración de fondo para ese mismo compuesto M_b . A partir de esta idea se desarrolló el “*grado de contaminación*” (C_d) en un sedimento como la suma de los factores de contaminación individuales:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^i$$

La evaluación de un sedimento en base a este evaluador tenía la limitación de que era altamente dependiente del número de elementos considerados y esto hacía inviable la definición de unos niveles de clasificación. Para superar este inconveniente y así poder definir una clasificación en base a la cual evaluar los sedimentos se propuso el “*Grado de contaminación modificado*”:

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

dónde n es el número de elementos analizados.

El “*Índice de geoacumulación*” (I_{geo}) ofrece la posibilidad de evaluar la contaminación comparando las concentraciones actuales con los valores determinados de concentración de fondo, mediante la siguiente ecuación:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right)$$

dónde C_n y B_n son respectivamente la concentración medida para un compuesto específico y su correspondiente valor de fondo. La constante 1.5 se incluye como una corrección a las variaciones naturales que se producen en los ecosistemas.

4.2.1. Definiciones de valores “background” en diferentes países.

La Agencia Medioambiental del Reino Unido propone la siguiente definición para concentraciones de fondo: “La concentración de un elemento o compuesto en un compartimento medioambiental antes de que se produzcan aportes antropogénicos. A modo práctico se asimila a concentraciones previas a la revolución industrial.” (Pacini 2008)

En 1997 el Instituto Nacional de Salud Pública y Medioambiente de los Países Bajos (Crommentuijn et al. 1997), presentaba el proyecto para el establecimiento de los objetivos de calidad medioambiental y en él definía la concentración de fondo como: “La concentración que está presente en zonas rurales debida solamente a causas naturales”. Sin embargo ante la ausencia de localizaciones donde puedan ser medidas concentraciones de fondo reales, la concentración de fondo para sedimento es una aproximación basada en las llamadas líneas de referencia calculadas para sitios relativamente no contaminados. Y por tanto no son concentraciones de fondo naturales. En este informe se define también la fracción biodisponible de la concentración de fondo como la fracción que está disponible para ser asimilada por un organismo en concreto.

El Instituto para la Investigación científica y Tecnológica aplicada al Mar (ICRAM) de Italia propone (Pacini 2008) un conjunto de valores regionales de referencia o “background” para metales basándose en el estudio de sedimentos marinos sin fuentes puntuales de contaminación y aceptan la definición francesa de concentración de fondo como: “la concentración natural de una sustancia en un suelo resultado de la evolución geológica excluyendo todo tipo de aporte antropogénico.”

Finalmente hacemos referencia a la definición adoptada por el Centro Común de Investigación (Joint Research Center JRC) de la Comisión Europea (EC-JRC 2003), que define la:

- concentración de fondo natural como “la concentración que está presente debido solamente a causas naturales”;
- concentración de fondo ambiental como la concentración que está presente debido a la concentración fondo de procedencia natural más la concentración debida a fuentes difusas de origen humano .

4.2.2. Desarrollo histórico.

La determinación de valores de fondo se ha presentado como crucial tanto para el establecimiento de objetivos de remediación y de gestión de la contaminación, como para proveer de herramientas de control de los contaminantes con un posible origen natural. Diversos requerimientos legales y guías de estudio de la contaminación medioambiental ponen gran énfasis en la utilidad de los valores de fondo para metales y compuestos orgánicos como los PAHs. Los métodos propuestos por la EPA para definir estos valores de fondo se basan en el estudio de zonas prístinas, que según el informe del año 2013 del Grupo de Trabajo de Química Marina de ICES (MCWG) (ICES MCWG 2013) se definen como lugares:

- alejados de industrias o grandes poblaciones
- sometidos a poca influencia por transporte atmosférico
- y no influenciado por descargas de grandes ríos

Sin embargo, la localización de zonas prístinas resulta cada día más difícil y se propone por tanto como método alternativo el estudio de testigos de sedimento. Estos perfiles verticales de sedimento son realmente útiles ya que aportan una secuencia prácticamente inalterada de la contaminación y permiten estimar los valores fondo de concentración.

Históricamente el proceso para la determinación de valores de fondo (Bignert et al. 2004) comenzó en 1992 con un taller en el que se debatieron los valores de fondo de concentración para aquellos compuestos de origen natural, seguido por otro de OSPAR/ICES en 1996 sobre concentraciones de fondo/referencia (BRC) para nutrientes y contaminantes en agua, organismos y sedimentos. Fruto de estos talleres se definieron los primeros valores BRC para un grupo de contaminantes y en distintas matrices.

Entre 1996 y 2004 fueron numerosas las publicaciones sobre el tema (Bignert et al. 2004) aportando nuevas ideas, metodologías y datos, por lo que se consideró apropiado revisar los valores de referencia existentes; se programó para ese año un nuevo taller de OSPAR/ICES para la evaluación y actualización de los valores de BRC y EAC (Environmental Assessment Criteria).

En este taller, celebrado en La Haya en Febrero de 2004 (Bignert et al. 2004), se realizó la revisión de la nomenclatura y se propuso como una de las conclusiones del encuentro la sustitución del término BRC por los términos BC “*background concentration*” y el nuevo BAC “*background assessment concentration*” para propósitos de evaluación.

Para el establecimiento de valores BC se describían dos estrategias, bien el uso de información derivada de testigos de sedimentos o bien datos actuales procedentes del estudio de zonas prístinas, es decir zonas alejadas de la influencia humana. Los valores BC deben reflejar valores de consenso y no estar influenciados por valores extremadamente altos o bajos, por lo que será muy importante disponer de una gran base de datos.

La base de datos con la que se trabaja actualmente se inició en 2004 (ICES-WGMS 2004) con las muestras indicadas en la Tabla I- 6 y se ha ido alimentando con nuevas aportaciones previas y posteriores a cada una de las reuniones del WGMS. A partir de ella los valores BC se estiman como la mediana de las medianas de los valores de zonas prístinas o alejadas aportados por los diferentes países y finalmente son normalizados a un contenido de un 2.5 % de carbono orgánico (ICES WGMS 2005). En el caso de los compuestos xenobióticos se estableció el valor cero para la BC.

Tabla I- 6: Localizaciones de los sedimentos empleados para el desarrollo de los valores BC en la reunión WGMS, 2004

Localización	Tipo de muestra
East Shetland Basin, North Sea	Sedimento superficial
Fladen Ground, North Sea	Sedimento superficial
Moray Forth, Escocia, Mar del Norte (Zona exterior)	Sedimento superficial
Moray Forth, Escocia, Mar del Norte (Zona intermedia)	Sedimento superficial
Fiordos Noruegos	Sedimento superficial
Sea lochs (Noruega) y Voes (Shetland)	Sedimento superficial
Oyster Ground, Mar del Norte	Testigo
Bocht van wateren, Ems-Dollars, Holanda	Testigo
Fiordo de Oslo, Noruega	Testigo
Golfo de Vizcaya, Francia	Testigo
Oceano Ártico a Mar de Islandia	Sedimento superficial
Mar de Barent	Sedimento superficial
Skagerrak, Norte del Mar del Norte	Sedimento superficial
Tay/Forth, Escocia	Sedimento superficial
Minches, Escocia	Sedimento superficial
Sur del Mar del Norte	Sedimento superficial

Sin embargo, disponer únicamente de los valores BC no soluciona totalmente el trabajo de determinar si una concentración de un contaminante cumple con los objetivos descritos de encontrarse cerca de los valores background establecidos por OSPAR; para ello se derivaron los valores BAC, que significan un nivel de concentración secundario, que emplea las BC y la varianza residual de una serie temporal de valores BC. Las BAC son, por tanto, herramientas estadísticas que permiten comparar datos del seguimiento de la contaminación con los valores BC.

Como trabajo futuro tras este taller se planteaba el aumento de la base de datos para el establecimiento de nuevos valores BC para sustancias que puedan tener un origen natural y se recomendaba una mayor frecuencia en la actualización de dicha base de datos como una tarea importante del Comité ASMO -Assessment and Monitoring- es decir, el Comité de Evaluación y Seguimiento del Convenio OSPAR.

Sólo un mes después, en Marzo de 2004, se reunía en Estocolmo el Grupo de Trabajo de Sedimentos Marinos en relación con la

contaminación (WGMS) (ICES-WGMS 2004) y presentaban los valores BC para metales y PAHs. Los valores para PAHs se muestran en la Tabla I- 7

Tabla I- 7: Valores fondo (BCs) establecidos en 2004 por el WGMS.

Parámetro	BC
	Concentración $\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$ normalizada al 2.5 % de carbono orgánico
Naph	5
Phe	17
Ant	3
Fla	20
Pyr	13
BaA	9
Chry	11
BaP	15
BghiP	45
IP	50

En los grupos de trabajo que sucedieron al celebrado en Estocolmo, se insistió en varias ocasiones en destacar la importancia de los valores BC y BAC como herramientas claves en la realización de estudios medioambientales y de monitoreo y se requirió la revisión periódica de los valores existentes y el desarrollo de BC para PAHs con sustituyentes metilados. Específicamente entre los encargos que OSPAR hace a ICES en 2007 (ICES Advice, 2007), en relación con las concentraciones de fondo de contaminantes en sedimento y biota, solicita el desarrollo de BCs para C1-C3 naftalenos, C1-C3 fenantrenos, C1-C3 dibenzotiofenos y dibenzotiofeno parental. En respuesta a esta solicitud ICES recomienda a OSPAR una serie de concentraciones BC que se recogen en la Tabla I- 8. ICES reconoce que estos valores de BC se obtienen a partir de un número limitado de datos por lo que los propone de modo provisional y susceptibles de futuras revisiones.

Tabla I- 8: Concentraciones fondo (BC) propuestos por ICES en 2007.

Parámetro	BC Concentración µg/kg d.w.
C1-naftalenos	1.7
C2-naftalenos	2.3
C3-naftalenos	5.0
C1-fenantrenos/antracenos	4.5
C2- fenantrenos/antracenos	8.3
C3- fenantrenos/antracenos	9.9
C1-dibenzotiofenos	2.3
C2- dibenzotiofenos	5.0
C3- dibenzotiofenos	4.8

En este mismo informe ICES reconoce la magnitud y complejidad de inferir las concentraciones BC, debido en parte a la ausencia de áreas marinas prístinas. Pero también se destaca la necesidad de disponer de estos valores para evaluar las desviaciones de las condiciones naturales. Para poder alcanzar una solución pragmática propone examinar la posibilidad de definir BC específicos para diferentes áreas frente a valores fijos para toda el área OSPAR.

Durante los siguientes años se continuó trabajando para poder ampliar la base de datos con información de más sustancias y localizaciones. En 2009 con motivo de los preparativos para la realización en 2010 del Informe del Estado del Medio Marino (QSR2010, Quality Status Report 2010) OSPAR publicó el documento que recoge los criterios de evaluación para ser empleados en dicha evaluación. Este documento (OSPAR 2009) actualiza y recoge los BCs y BACs, mostrados en la Tabla I- 9, y recomienda su uso para toda el área marina de OSPAR, aunque con reservas, ya que se aceptaba que ciertos procesos naturales como la variabilidad geológica o los procesos de afloramiento podían producir variaciones significativas en las concentraciones de fondo de los contaminantes.

Tabla I- 9: Valores de BC y BAC adoptados por OSPAR en 2009.

Parámetro	BC	BAC
	µg/kg d.w., 2.5 % TOC	µg/kg d.w., 2.5 % TOC
Naph	5	8
Phe	17	32
Ant	3	5
DBT	0.6	^a
Fla	20	39
Pyr	13	24
BaA	9	16
Chry	11	20
BaP	15	30
BghiP	45	80
IP	50	103
C1-Naph	2.7	^a
C2-Naph	6.7	^a
C3-Naph	3.3	^a
C1-Phe/Ant	2.7	^a
C2- Phe/Ant	3.7	^a
C3- Phe/Ant	2.2	^a
C1-DBT	1.0	^a
C2- DBT	0.7	^a
C3- DBT	0.4	^a

^a Pendientes de ser definidos cuando se disponga de más datos

El grupo de trabajo WGMS (Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution) en la reunión anual del 2013 celebrada en Lowestoft, Reino Unido revisó los BC para PAHs metilados disponibles hasta ese momento al poder contar con datos de más localizaciones. La base de datos se amplió con información de cores procedentes del Golfo de Vizcaya (Francia), Loch Etive (Escocia) y Oslofjord, Barent Sea y Norwegian Sea (Noruega). Los nuevos valores obtenidos, recogidos en la Tabla I- 10, fueron primeramente comparados con los ya disponibles, constatando que eran muy similares, con la excepción del valor obtenido para C4-naftalenos. Se aceptaron los nuevos valores y se decidió su uso, a partir de ese mismo momento, en todas las valoraciones en el entorno OSPAR (ICES- WGMS 2013).

Tabla I- 10: Comparativa de valores fondo de OSPAR y los nuevos propuestos por WGMS 2013.

Parámetro	BC OSPAR µg/kg d.w., 2.5 % TOC	WGMS 2013 µg/kg d.w., 2.5 % TOC
C1-Naph	2.7	3.4
C2-Naph	6.7	9.2
C3-Naph	3.3	5.3
C4-Naph	0.3	2.0
C1-Phe/Ant	2.7	5.1
C2- Phe/Ant	3.7	4.2
C3- Phe/Ant	2.2	2.9
C4- Phe/Ant	-	1.6
C1-DBT	1.0	1.4
C2-DBT	0.7	1.1
C3-DBT	0.4	0.9
C1-Chry	3.7	2.7
C2-Chry	3.2	2.3
C3-Chry	-	1.1

En esta reunión se aportaron también datos de un testigo de sedimento recogido en el Mar Mediterráneo en colaboración entre el Ifremer y el Consejo Nacional de Investigación Científica (CNRS) en Líbano. Los datos presentados se compararon con los propuestos por MEDPOL (Tabla I- 11) para el área mediterránea y con los disponibles de OSPAR. En general los nuevos datos (BC Mediterranean) resultan en torno a cuatro veces inferiores a los propuestos por MEDPOL (BC MEDPOL) con la excepción del pireno que es un orden de magnitud menor. Son similares los propuestos por OSPAR para los PAHs metilados y para antraceno pero difieren para el resto de los PAHs, siendo hasta 50 veces inferiores para compuestos como el IP y el B[ghi]P.

Tabla I- 11: Comparación de datos de BC para distintos entornos.

Parámetro	BC Mediterranean (µg/kg d.w.)	BC Mediterranean (µg/kg d.w., 2.5 % TOC)	BC OSPAR (µg/kg d.w., 2.5 % TOC)	BC WGMS 2013 (µg/kg d.w., 2.5 % TOC)	BC MEDPOL (µg/kg d.w.)
Phe	1.16	3.31	17		4.55
Ant	0.26	0.73	3		0.80
C1- Phe/Ant	1.12	3.19	3	5.1	
C2- Phe/Ant	0.80	2.27	4	4.2	
C3- Phe/Ant	0.46	1.30	2	2.9	
Fla	1.14	3.23	20		5.60
Pyr	1.36	3.86	13		10.28
BaA	0.62	1.76	9		3.45
Chry	0.77	2.19	11		1.30
C1- Chry	0.49	1.39		2.7	
C2- Chry	0.22	0.61		2.3	
C3- Chry	0.02	0.06		1.1	
BaP	0.33	0.93	15		2.55
IP	0.63	1.78	50		1.70
BghiP	0.51	1.46	45		1.25
C1-Naph	0.05	0.15	1		
C1-DBT	0.10	0.28	1		
C2- DBT	0.19	0.54	1		
C3- DBT	0.08	0.23	0		

Como recomendación final de la reunión, se promueve la realización de más estudios encaminados a la ampliación de la base de datos y la consecuente actualización de los BC disponibles empleando las nuevas incorporaciones que se puedan producir a la base de datos antes de la siguiente reunión.

También el Grupo de Trabajo sobre Química Marina (MCWG) en el informe de su última reunión celebrada en Lisboa entre el 6 y el 15 de Marzo de 2015 (ICES MCWG 2015) se hacía eco de los avances en el ámbito de BC y BAC y ratificaba lo dicho en su reunión de 2013:

“Las concentraciones de fondo (BCs) son necesarias para las valoraciones temporales de CEMP en el ámbito OSPAR. La estrategia de OSPAR para sustancias contaminantes establece como objetivo último alcanzar en el medio marino esas concentraciones de fondo para las sustancias naturales y concentraciones próximas a cero para las sustancias sintéticas originadas por la actividad humana.”

Como se ha podido ver, son diversas las afirmaciones procedentes de grupos de expertos en contaminación marina dirigidas a destacar la importancia de los valores BC, y la necesidad de disponer de una amplia base de datos a partir de la cual derivarlos, por lo que desde OSPAR se promueve la participación en su actualización (ICES-WGMS 2013), camino en el que se dirige esta Tesis.

4.3. Indicadores de Procedencia.

Los PAHs pueden originarse durante los procesos naturales como: las erupciones volcánicas, la combustión de biomasa o los procesos diagenéticos (EPRI 2000; Wang et al. 2007), sin embargo en las zonas más urbanizadas e industrializadas las principales fuentes implicadas son de origen antropogénico: procesos industriales, derrames de petróleos y derivados y quema de combustibles fósiles (carbón, madera y petróleo) (Figura I- 2). En cuanto a las fuentes comúnmente se describen además tres orígenes para su formación: petrogénico, pirolítico o diagenético.

Una vez presentes en el medioambiente los PAHs no permanecen como una forma químicamente pura pudiendo sufrir, por ejemplo, asociaciones a materia orgánica. En el caso de los PAHs de origen petrogénico, estos suelen llegar al medioambiente como una mezcla de miles de compuestos aromáticos y alifáticos. Además los PAHs, a diferencia de otros contaminantes orgánicos persistentes (POP) pueden ser metabolizados por ciertos organismos acuáticos, reduciendo de este modo su persistencia en el medioambiente. Las determinaciones de PAHs en el medio identifican, por ello, mezclas de PAHs en las que la proporción relativa de isómeros moleculares presentes permite la caracterización de las fuentes de emisión participantes. Los principales índices de identificación ofrecen de este modo la posibilidad de reconocer las distintas fuentes implicadas.

Comprender el impacto de las diversas fuentes de emisión de PAHs en el medioambiente, es fundamental para la correcta evaluación y gestión de la contaminación; y los diferentes índices de diagnóstico resultan una herramienta importante para la identificación de las fuentes de emisión de contaminante, proporcionando una información muy valiosa en los estudios de contaminación en sedimentos.

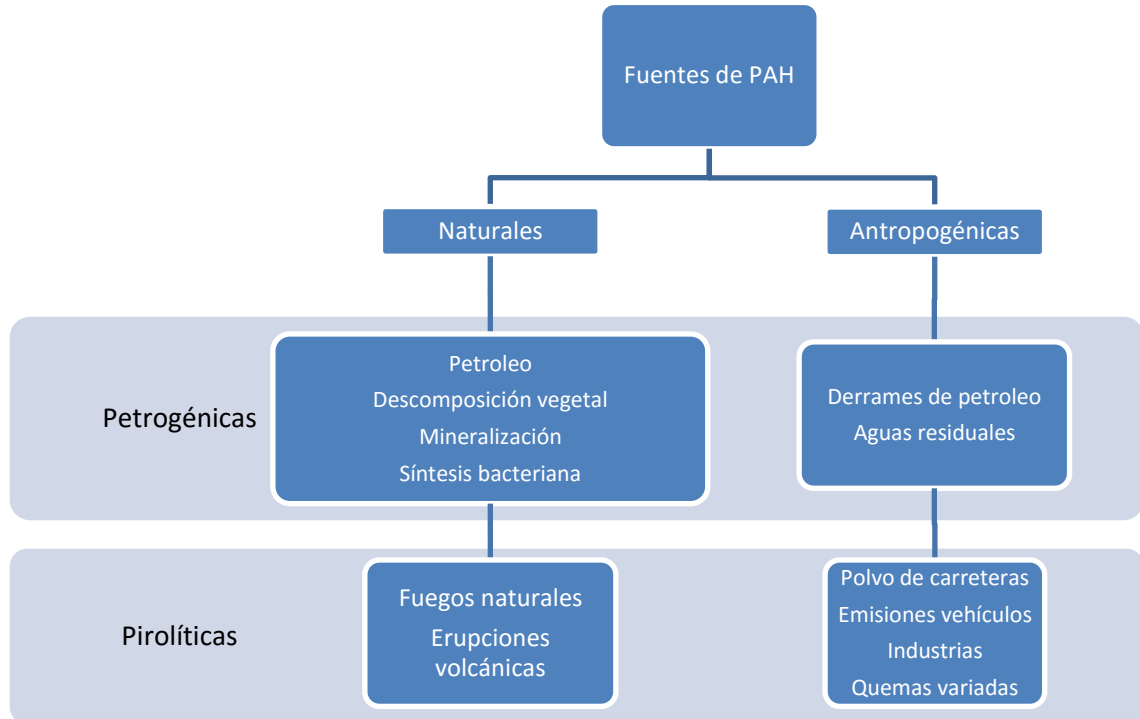


Figura I- 2: Clasificación de las diversas fuentes de PAHs.

Entre las técnicas para el reconocimiento del posible origen de la contaminación presente en un sedimento, la más simple resulta la identificación del origen petrogénico o pirogénico. En ocasiones, la simple observación de los perfiles de PAHs ya permite dilucidar entre los tres tipos principales, incluyendo aquí el probable origen diagenético.

Ciertos PAHs pueden ser usados para identificar el origen de la contaminación; las fuentes petrogénicas, es decir aquellas en cuya formación participaron procesos a baja temperatura, se caracterizan por PAHs de mayor peso molecular: Fla, Ant, Pyr... (Tabla I- 12); y por los denominados cinco marcadores (*“five target”*) (Stogiannidis & Laane 2015): derivados alquilados del naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno y criseno. Estos PAHs se emplean como identificadores del tipo de fuente implicada en la contaminación y su alta concentración en sedimentos revela una procedencia petrogénica. Por otro lado, los compuestos pesados como el

benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y criseno aparecen en muy baja concentración en productos de petróleo.

El perfil de los productos del petróleo se caracteriza por una mayor presencia de PAHs ligeros de 2 o 3 anillos con un alto grado de sustituyentes (*e.g.* alquilfenantrenos) frente a los PAHs parentales, reflejando un patrón con forma de campana (“bell-shaped”) en las series de homólogos alquilados (Fig. I.3) (Little et al. 2015). Como indicador podríamos emplear la relación entre compuestos de bajo peso molecular, formados por dos o tres anillos (LMW) y compuestos de alto peso molecular, aquellos con 4-6 anillos (HMW); este cociente dará como resultado valores mayores de 1 para identificar un origen petrogénico y menores de 1 para fuentes pirolíticas. (Net et al. 2014)

Tabla I- 12: Identificación de PAHs individuales con fuentes.

Pirolítico	Petrogénico	Mixto	Biogénico
Fla, Pyr, BaA, Chry, BbF, BkF, BeP, BaP, IP, DbahA, BghiP	Naph, Flu, Ace,Acy	Chry, Phe+Ant	Per

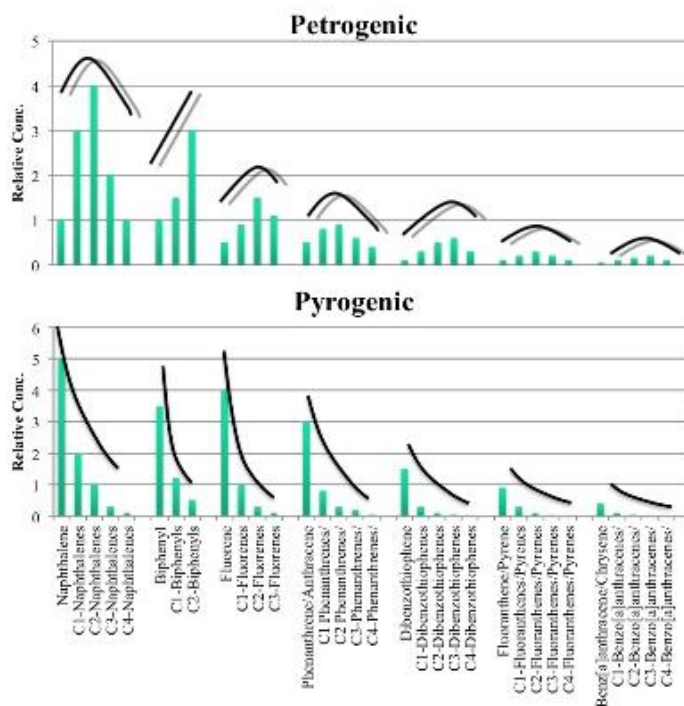


Figura I-3: Comparativa de las series de PAHs metilados para perfiles petrogénicos y pirolíticos. [Plenary talk at ISPAC conference; C. Sandau, 2013]

Las sustancias de origen pirolítico o pirogénico, y por tanto nos referimos a sustancias generadas en ausencia de oxígeno y a altas temperaturas, por ejemplo en combustiones de biomasa, etc., suelen ser dominantes en cuanto a contaminantes del medio marino. En el patrón de PAHs de origen pirogénico los compuestos parentales predominan sobre sus homólogos sustituidos, y en este caso en las series de homólogos se identifica una disminución de la concentración a medida que aumenta el grado de sustitución ("skewed pattern") como puede verse en la Figura I-3. En particular compuestos de 4 o más anillos como el indeno[1,2,3-cd]pireno y el benzo[ghi]perileno son indicadores claros de emisiones de los automóviles. También se han tomado el benzo[a]antraceno y criseno o pireno como identificadores de emisiones de vehículos. En estos casos el indicador LMW/HMW aportará valores inferiores a 1. Se ha caracterizado que las emisiones diesel comparadas con las de gasolina están enriquecidas en fenantreno, fluoranteno, pireno y

criseno; por su parte en las gasolinas dominan benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno.

También se han podido caracterizar ciertas emisiones, por ejemplo, las producidas durante la quema de madera, en este caso por una presencia dominante de BaP.

Por último, los perfiles de PAHs diagenéticos (Boitsov, Henning K B Jensen, et al. 2009; Huang et al. 2007; Budzinski et al. 1997) producidos como resultado de procesos lentos de transformación de material orgánico o los denominados de origen biogénico producidos por plantas, algas, plancton o microorganismos presentan altas concentraciones de perileno, especialmente en aquellos casos en los que no existe una correlación alta entre la concentración de perileno y el carbono orgánico total presente. Ciertas plantas u organismos pueden biosintetizar PAHs tales como benzo[b]fluoranteno, fenantreno, naftaleno o benzo[a]pireno por lo que estos compuestos se han usado también como marcadores de procedencia natural de PAHs (Tobiszewski & Namiesnik 2012; Stogiannidis & Laane 2015) .

Normalmente no resulta sencillo definir las fuentes causantes de la contaminación en una región, especialmente porque en muchas ocasiones se trata de múltiples fuentes que concurren. En estos casos resultan útiles otro tipo de identificadores tales como los índices moleculares que representan la relación entre el isómero termodinámicamente más estable y el más inestable. Estos ratios, que se denominan en ocasiones parámetros térmicos, son interesantes ya que la formación de uno u otro tipo de PAHs depende en gran medida de la temperatura y, por tanto, cada ratio presenta valores atribuibles a las diferentes fuentes.

El modo más común de representar estos índices es mediante diagramas cruzados, donde se muestran dos índices y se definen áreas separadas en función del origen de los PAHs.

Entre los ratios más comunes encontramos las relaciones entre PAHs parentales que presentan distinta estabilidad térmica, como por ejemplo las relaciones entre fenantreno y antraceno (Phe/Ant), fluoranteno y pireno (Fla/Pyr), benzo[a]antraceno y criseno (BaA/Chry) o indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno (IP/BghiP)

Los índices encontrados en la literatura (Yunker et al. 2002) para la relación Phe/Ant varían, pero en general se admite una relación $Phe/Ant < 5$ como indicador de fuentes pirolíticas y una relación $Phe/Ant > 30$ como muestra de fuentes petrogénicas, existe mayor debate para los valores intermedios adjudicándose con frecuencia a perfiles mixtos de fuentes petrogénicas y pirolíticas. Para facilitar la definición de valores límite para las diversas fuentes, en ocasiones se emplea el índice modificado $Ant/(Ant+Phe)$, de este modo los valores variarán entre 0 y 1 y se admite un valor 0.1 como umbral por debajo del cual identificaríamos orígenes petrogénicos, siendo un valor mayor de 0.1 característico de procedencia pirolítica.

Similar a este índice, el cociente Fla/Pyr se relaciona con la temperatura de formación al ser el fluoranteno termodinámicamente más estable que su isómero el pireno. Las fuentes de origen petrogénico presentan valores normalmente inferiores a 1 y superan este valor los productos de combustión y de fuentes pirolíticas. Al igual que con el ratio anterior la transformación de este indicador a $Fla/(Fla+Pyr)$ facilita la interpretación, estableciendo valores de entre 0.4 y 0.5 para fuentes mixtas, inferiores a 0.4 para orígenes petrogénicos y mayores de 0.5 para procedencias pirolíticas.

El siguiente ratio presentado es el que relaciona los isómeros de cuatro anillos, BaA y Chry, para ellos cuando el resultado obtenido es <0.25 se presuponen fuentes petrogénicas y se define un valor por encima de 0.5 para fuentes pirolíticas, aceptando que un valor comprendido entre 0.25 y 0.5 sugerirá la presencia de fuentes mixtas. El cociente $BaA/(BaA+Chry)$ facilita la interpretación de los valores, hablándose de fuentes mixtas si el resultado se encuentra entre 0.2 y 0.35, identificándose origen petrogénico por debajo de 0.2 y fuentes pirolíticas por encima de 0.35.

Muchos autores emplean el ratio $IP/BghiP$ para la identificación, en sedimentos, de fuentes pirolíticas de contaminación. Este cociente resulta mayor de 0.5-1 para la mayoría de las fuentes pirolíticas y un valor inferior a 0.25 caracteriza a los aportes de petróleo.

La relación entre los compuestos con sustituyentes alquilo y sus homólogos no sustituidos (PAHs parentales) ofrece grandes posibilidades en la identificación de fuentes. La simple relación entre la suma de las concentraciones de los PAHs con masas 128, 178, 202 y 228 y sus homólogos alquilados ha servido a muchos autores (Saha et al. 2012; Deng et al. 2013) para distinguir entre fuentes petrogénicas ($>2.3-4$) y pirolíticas (<1). Otros cocientes empleados y sus valores umbral aparecen recogidos en la Tabla I- 13

Tabla I- 13: Índices de identificación de las fuentes de PAHs.

Índice	Pirólítico	Petrogénico	Observaciones/Referencias
LMW/HMW	<1	>1	(Stogiannidis & Laane 2015)
Phe/Ant	<4-10	>15-30	(Stogiannidis & Laane 2015)
Ant/(Ant+Phe)	>0.1	<0.1	(Huang et al. 2014; Yunker et al. 2002)
Fla/Pyr	>1.5	<0.5	(Stogiannidis & Laane 2015)
Fla/(Fla+Pyr)	>0.5	<0.4	(Huang et al. 2014; Yunker et al. 2002)
BaA/Chry	>0.5-1	<0.25-0.5	(Stogiannidis & Laane 2015)
BaA/(BaA+Chry)	>0.35	<0.2	(Huang et al. 2014; Yunker et al. 2002)
IP/BghiP	>0.1	<0.25	(Stogiannidis & Laane 2015)
IP/(IP+BghiP)	<0.5	<0.2	(Huang et al. 2014; Yunker et al. 2002)
MPhe/Phe	<0.5	>3.5	(Saha et al. 2012)
MNaph/Naph	<0.5	>2.5	(Saha et al. 2012)
M202/202	<0.15	>1.5	(Saha et al. 2012)
M228/228	<0.2	>2.0	(Saha et al. 2012)
MPAHs/PAHs	<0.3	>2.2	(Saha et al. 2012)
C ₀ /C ₀ +C ₁ 178	>0.5	<0.4	(Deng et al. 2013)
C ₀ /C ₀ +C ₁ 202	>0.5	<0.5	(Deng et al. 2013)

Vigente en 1897.

Vista de la entrada de la ría de Pontevedra



PLANO DE LA RIA DE PONTEVEDRA

levantado en 1861 por el alférez de Navío graduado,
D. JOSÉ MARIA LOSADA

Sección II - Objetivos

Lograr la determinación de unos valores fondo de concentración que puedan ser presentados como BC para la costa atlántica Española es el objetivo principal de esta Tesis.

Escala: 1:50,000
 Datum: 1856
 Proyección: UTM
 Zona: 29N
 Fuente: D. José María Losada

Objetivos

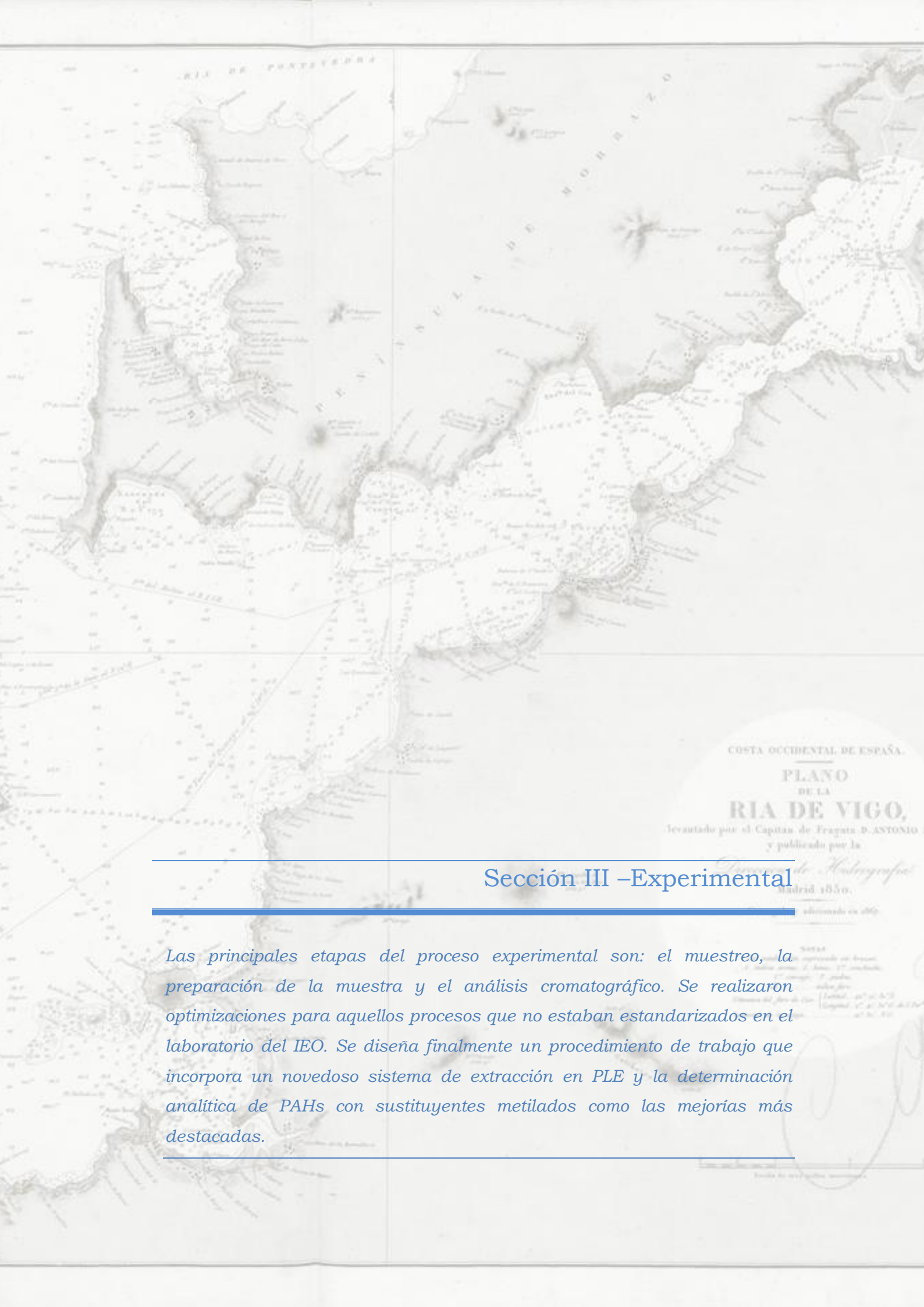
La Tesis se planteó con un objetivo principal y concreto como es la determinación de los valores naturales de concentración, para varios hidrocarburos aromáticos policíclicos, valores que serían asimilables a unos niveles de preindustrialización y por tanto necesarios a la hora de evaluar medioambientalmente sedimentos marinos.

Alcanzar este objetivo no es tarea fácil y el camino hacia su obtención implicó varias etapas, de modo que podemos definir objetivos parciales que a su vez permiten describir la trayectoria del trabajo.

El **primero de los objetivos** intermedios y por tanto la primera etapa del trabajo se refiere a la **obtención de muestras apropiadas**. En la misma definición de valores fondo de concentración se describen los tipos de muestra adecuadas (ICES-WGMS 2004) que incluyen, muestras procedentes de zonas prístinas o testigos de sedimentos. Como conclusiones de las reuniones del WGMS, que se han citado en el apartado de introducción, se precisaban dos cosas: por un lado la idoneidad de describir los valores fondo de un modo global -un único valor para toda la región OSPAR- que a pesar de ser práctico puede resultar poco específico; pero por otro lado la dificultad de localizar zonas prístinas en todas las regiones. Se defendía como solución el empleo de testigos de sedimento locales para el estudio y el establecimiento de valores de fondo regionales. Con la decisión de emplear testigos de sedimentos, era necesario decidir los puntos idóneos para la extracción de los mismos. Se realizó un barrido importante en cinco áreas: la Ría da Coruña, la Ría de Arousa, la Ría de Pontevedra, la Ría de Vigo y el Golfo de Cádiz. En cada una de ellas se tomaron muestras de sedimento superficial que permitirían la localización de los puntos adecuados para la extracción de testigos.

Una vez identificado el lugar óptimo de muestreo y recogidas las muestras necesarias, el **segundo objetivo** parcial se realizaría en el laboratorio y significa la **puesta a punto de todas las metodologías implicadas en el análisis de las muestras**. El laboratorio de contaminación del Instituto Español de Oceanografía lleva años realizando un importante trabajo de seguimiento y evaluación medioambiental, por lo que se puede considerar experto en las tareas de preparación de muestras (liofilización, extracción) y análisis de compuestos orgánicos. Durante esta Tesis el trabajo en este terreno se centró en la adaptación de los métodos validados, con los que ya cuenta el laboratorio, a las particularidades de las muestras y la puesta a punto del método de extracción.

El **tercero** y último **objetivo** intermedio planteado, implicaba realizar un importante trabajo de **procesado e interpretación de los datos obtenidos**, un tratamiento tanto estadístico, como de comparación con la bibliografía disponible para alcanzar el **objetivo principal, es decir, el establecimiento de los valores de fondo buscados**.



Sección III –Experimental

Las principales etapas del proceso experimental son: el muestreo, la preparación de la muestra y el análisis cromatográfico. Se realizaron optimizaciones para aquellos procesos que no estaban estandarizados en el laboratorio del IEO. Se diseña finalmente un procedimiento de trabajo que incorpora un novedoso sistema de extracción en PLE y la determinación analítica de PAHs con sustituyentes metilados como las mejorías más destacadas.

1. Toma de muestra.

El procedimiento de toma de muestra ha de ser establecido al detalle, ya que influirá de forma muy determinante, en el estudio a realizar. Seleccionar una técnica de muestreo óptima no es una tarea fácil y puede acarrear limitaciones en el estudio.

Existen diversas herramientas para el muestreo de sedimentos marinos y estas se dividen en tres categorías: recolectoras (grab sampler), sacatestigos (core sampler) y dragas de rastreo (dredge samplers). Las dragas de rastreo son más empleadas para muestreos de bentos y no resultan convenientes para estudios de contaminación al recogerse una muestra que sufre perturbaciones y pérdida de la fracción fina del sedimento.

Las dragas recomendadas para la toma de una muestra de sedimento apropiada para estudios de contaminación química son de los tipos recolectoras y sacatestigos. Las primeras (grab samplers) (Figura III- 1) son adecuadas para la toma de muestra superficial. La más antigua de esta categoría, la tipo Petersen, data de 1911 y consiste en dos cubos que al alcanzar el fondo marino y cerrarse recogen un mordisco del sedimento de unos 10-20 cm. En la actualidad son más comunes las tipo van Veen, Birge-Ekman o Shipek, con el mismo fundamento pero más ligeras o con mejoras para la recolección de muestra.



Figura III- 1: Muestreador de sedimento tipo van Veen.



Figura III- 2: Muestreador de sedimento tipo Box-corer.

Los muestreadores tipo sacatestigos o core (Figura III- 2) penetran en el sedimento más profundamente y permiten sacar una sección de las diferentes capas del sedimento, siendo en general los recomendados para estudios que exijan mantener integro el perfil vertical de la muestra, como por ejemplo los estudios de las variaciones temporales (históricas) de la contaminación.

Existen un gran número de instrumentos de este tipo: sacatestigos de tubo, de caja, por gravedad, de pistón, de vibración y por perforación. Resulta muy interesante por la completa descripción que presenta de estas herramientas la publicación de (Mudroch & MacKnight 1994). De todos ellos, el muestreador sacatestigo de tipo caja o Box-corer, permite la obtención de una muestra sin perturbar y de excelente calidad por lo que se seleccionó para este trabajo.

Durante el muestreo (Figura III- 3) este tipo de aparatos se hacen bajar a una velocidad controlada hasta que alcanzan el fondo marino penetrando y tomando una muestra compacta particularmente buena en fondos fangosos, pero también correcta cuando el sedimento es arenoso.

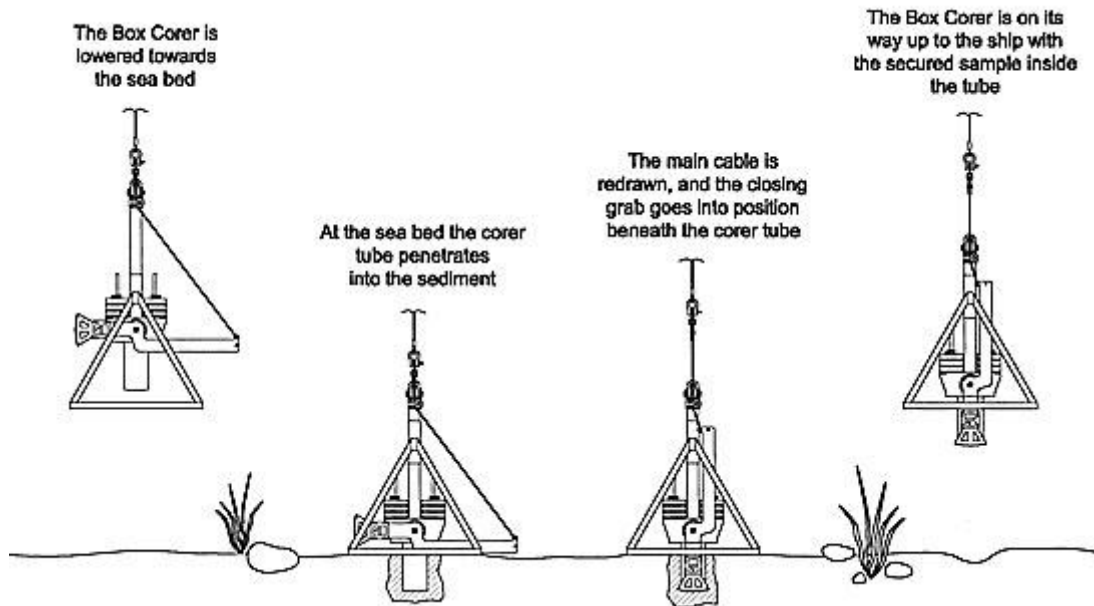


Figura III- 3: Esquema del funcionamiento de la draga Box-corer. Fuente: KC Denmark A/S

El muestreador empleado en este trabajo es del tipo Box-corer y permite obtener un testigo del sedimento de unas dimensiones de 10x16 cm y 30cm de profundidad.

2. Preparación de muestra.

La determinación de compuestos orgánicos volátiles en matrices marinas exige una preparación de muestra cuidadosa que evite que, durante estos procesos, se produzcan pérdidas de los analitos.

Los sedimentos recogidos durante las campañas, eran inmediatamente congelados a bordo en barquetas de aluminio y se conservaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tanto en el barco como en el laboratorio hasta su preparación.

Los procedimientos de preparación de muestra son aparentemente sencillos pero extremadamente importantes. Es vital recordar que esta etapa, junto con el muestreo, son las etapas más importantes de cualquier estudio medioambiental.

Existen pocas determinaciones analíticas que permitan el estudio de la muestra tal y como es recogida, y normalmente, como sucede en el análisis de compuestos orgánicos volátiles en sedimentos, es necesario un procesado, posterior al muestreo, que permita la obtención de un extracto adecuado para el análisis.

Generalmente los procesos que se realizan entre el muestreo y la determinación analítica se pueden agrupar en: secado, extracción y limpieza del extracto.

La etapa de secado o conservación tiene como objetivo la preparación de la muestra para permitir una conservación de la misma, sin que se produzcan pérdidas o degradaciones de los compuestos a analizar. Durante la etapa de extracción se consigue la separación de los analitos de la matriz que los retenía de un modo cuantitativo y finalmente con la etapa de limpieza obtendremos un

extracto sin grasas u otras sustancias interferentes y listo para ser analizado en los equipos de determinación instrumental.

2.1. Conservación de la muestra.

Podemos hablar de distintas técnicas de conservación, todas ellas basadas en la eliminación del agua: secado al aire, secado en horno y liofilización. El secado al aire, a pesar de ser el secado más sencillo, no suele emplearse para la preparación de sedimentos para estudios medioambientales, debido a que puede provocar cambios indeseados en el sedimento, como pueden ser procesos de complejación o de cambios en la biodisponibilidad de metales (Mudroch & MacKnight 1994). El secado en horno es más común para muestras en las que se van a determinar compuestos inorgánicos, y en ningún caso es aceptable como paso previo en análisis de compuestos volátiles. La principal ventaja de la liofilización es la baja temperatura que emplea, lo que hace que la pérdida de compuestos volátiles sea mínima y por tanto es la técnica recomendada en los procesos de análisis de compuestos orgánicos volátiles como los PAHs.

En el proceso de liofilización, la eliminación de agua no es realizada desde el estado líquido sino mediante la sublimación directa del hielo al estado gaseoso, sin que en ningún momento se produzca el paso por el estado líquido. Las tres etapas principales de la liofilización son: congelación, secado primario o sublimación y secado secundario o desorción. Ya que el secado se va a producir desde el estado sólido el paso de congelación es importante ya que deberá crear una matriz óptima para la sublimación. En este sentido, una congelación lenta favorecerá el crecimiento de cristales más grandes que permitirán una mejor salida del vapor. El secado primario es generalmente la etapa más larga del proceso, se realiza a vacío y a una temperatura por debajo de la temperatura eutéctica o de transición vítrea. Al final del secado primario la humedad de la

muestra se habrá reducido a un pequeño porcentaje que suele variar entre un 3 y 5 %. Durante el último paso, secado secundario o sublimación, se elimina el resto de agua mediante un calentamiento de la muestra suave y controlado que evite pérdidas de analitos.

La liofilización aporta una muestra seca lo que tiene dos ventajas; primero, permite la conservación de la muestra ya que con la eliminación del agua se frenan procesos químicos y biológicos que podrían perturbar la integridad de la misma y segundo, facilita la comparación directa de los resultados que se obtengan ya que de modo habitual suelen presentarse como concentraciones en base al peso seco.

En el laboratorio, el procedimiento para obtener un sedimento liofilizado con las características adecuadas para su análisis, se realizó siguiendo el procedimiento que se presenta en la Figura III- 4 y empleando para ello el equipo Lyobeta , Telstar (Barcelona, España)

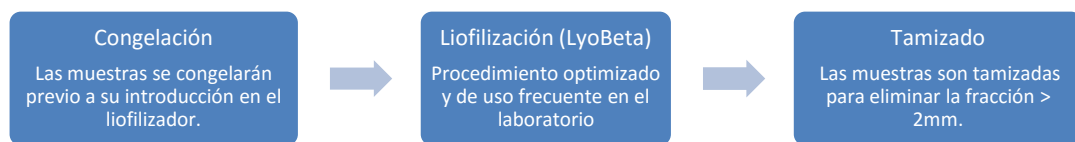


Figura III- 4: Etapas del proceso preparación de la muestra.

El proceso de tamizado posterior a la liofilización permite la eliminación de conchas y piedras para obtener la porción menor de 2mm definida por OSPAR como la más adecuada para el análisis de contaminantes en sedimento (OSPAR Commission 2002). Tras el tamizado las muestras permanecen congeladas hasta la etapa de extracción.

2.2. Etapa de extracción.

El proceso de extracción, en el que se consigue la separación de los analitos de interés de su matriz, es uno de los pasos más críticos previos al análisis de la muestra. El objetivo de esta etapa será la obtención, de un extracto que contenga los analitos de interés, de un modo cuantitativo, rápido y que implique el menor gasto posible de disolventes. En esta etapa se recomienda el uso de disolventes de alta calidad para evitar contaminaciones de la muestra. También se recomienda el análisis de blancos, muestras por duplicado, uso de materiales de referencia, así como la adición de estándar interno para el seguimiento de la eficacia del proceso.

La técnica de extracción a emplear se seleccionará en primer lugar según el tipo de muestra. Así, para muestras sólidas se hizo uso, durante años, de la extracción Soxhlet como la técnica más apropiada. Con el tiempo se desarrollaron técnicas que permitieron superar los puntos débiles de la extracción Soxhlet. Las nuevas técnicas tales como la extracción Soxhlet automatizada disminuyeron el consumo de disolventes y redujeron los tiempos de extracción. Otras técnicas más modernas son la extracción mediante fluidos supercríticos, la técnica QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe), la extracción asistida con microondas o la extracción con líquidos presurizados.

La extracción con líquidos presurizados, también conocida como extracción acelerada con disolventes (PLE: Pressurised Liquid Extraction) apareció citada por primera vez en una publicación en 1995 y desde entonces ha ganado gran aceptación, debido a las ventajas que aporta frente a la extracción Soxhlet (Tabla III- 1). Para la extracción de contaminantes orgánicos es, además, aceptada por la EPA entre sus métodos recomendados (Bandh et al. 2000). La extracción se realiza a temperaturas y presiones elevadas de modo

que se puede trabajar con disolventes por encima de su punto de ebullición pero que permanecen en estado líquido, mejorando de este modo la extracción y reduciendo significativamente el tiempo y el volumen de disolvente.

Tabla III- 1: Comparación de las técnicas de extracción PLE y Soxhlet.

Parámetros	Soxhlet	PLE
Tiempo total de extracción	20–24 h	15-45 min
Consumo de disolventes/muestra	200–500 mL	20–30 mL
Peso de muestra	8-15 g	3-6 g
Coste económico de la técnica	Bajo	Alto
Automatización	Manual	Automática
Límites de detección	ppm–ppb	ppm–ppb
Volumen recogido/muestra	200-500 mL	20-30 mL
Concentración del extracto	Necesaria en rotavapor	Mínima
Trabajo manual	Muy influyente	Influyente
Pérdida de analitos	Alta, al ser necesaria concentración.	Baja, al evitar concentración.

Fuente: (Abrha & Raghavan 2000)

Uno de los objetivos de este trabajo fue la puesta a punto del método de extracción mediante un equipo de extracción acelerada con disolventes, abandonando el anterior método usado en el laboratorio para extracción de PAHs mediante Soxhlet que había sido optimizado y avalado por los buenos resultados obtenidos en rondas de intercalibración (QUASIMEME) desde los años noventa.

En la puesta a punto del método de obtención de un extracto adecuado para el análisis de PAHs en muestras de sedimentos marinos en el equipo ASE® 350, se diseñaron 10 métodos, aplicando la información hallada en las publicaciones existentes y la experiencia del laboratorio.

Los principales parámetros a optimizar en el diseño de un método apropiado para la extracción en un equipo PLE incluyen: el tipo y proporción de disolventes a emplear, la temperatura, la presión y el número de ciclos y la duración de estos (Runnqvist et al. 2010). En la Tabla III- 2 se presentan las características de los métodos estudiados; los disolventes empleados: acetona y hexano, se mantuvieron por los buenos resultados obtenidos en las extracciones en Soxhlet y la conveniencia de no cambiar a disolventes halogenados debido a su mayor toxicidad.

Tabla III- 2: Características de los métodos propuestos.

Método	Tª	Tiempo estático/min	Ciclos	Volumen aclarado	Tiempo purga/s	Disolventes acetona:hexano
1	100	5	2	60 %	100	3:1
2	100	5	2	60 %	100	1:1
3	100	5	1	60 %	100	3:1
4	100	10	2	60 %	100	3:1
5	100	5	2	60 %	120	3:1
6	100	5	2	90 %	100	3:1
7	100	10	2	60 %	120	3:1
8	100	10	2	60 %	120	1:1
9	100	5	2	90 %	100	1:1
10	100	10	2	60 %	100	1:1

La eficacia de los nuevos métodos se comprobó frente al método establecido en Soxhlet y en dos muestras C y D, con concentraciones bajas y altas respectivamente, para poder comprobar su capacidad en ambas situaciones. En una primera ronda se estudió la capacidad de extracción de los métodos del 1 al 7 y se pudo comprobar que los mejores resultados, tal y como puede verse en las Figura III- 5 y Figura III- 6, se obtenían realizando dos ciclos y con una relación de disolventes 1:1 (método 2). Se decidió probar tres nuevos métodos (8, 9 y 10) con esta proporción de disolventes para poder establecer las mejores condiciones para el resto de parámetros. Los métodos 8, 9 y 10 permitieron seleccionar el método óptimo. Como puede verse en las Figura III- 7 y Figura III- 8, el método 10 proporciona los mejores resultados en comparación con la extracción por Soxhlet y

especialmente para la muestra C que presenta concentraciones bajas, similar a las muestras que se analizarán en esta Tesis Doctoral.

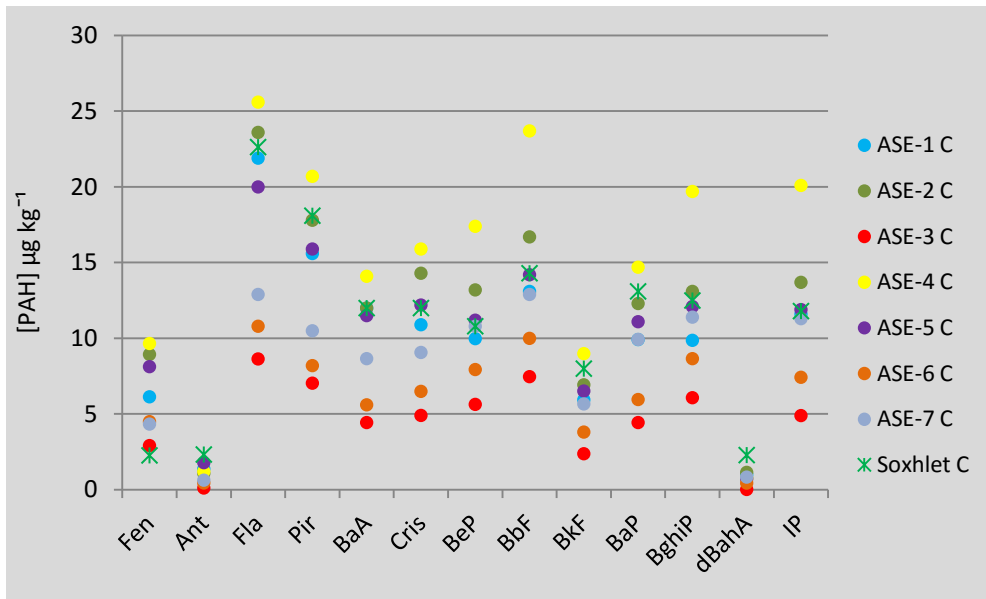


Figura III- 5: PAHs determinados en muestra C comparando extracción Soxhlet y los 7 primeros métodos de extracción PLE

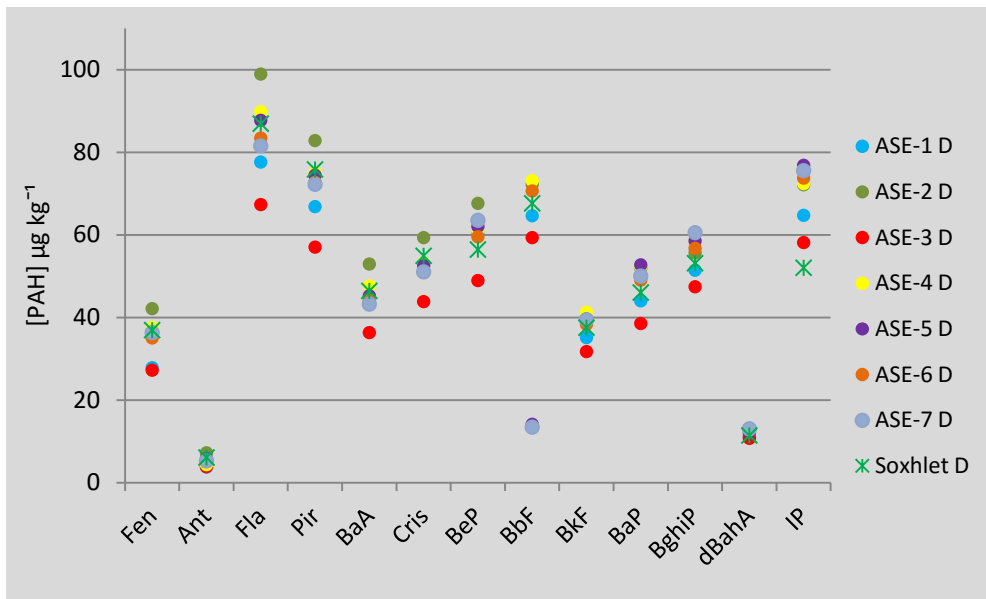


Figura III- 6: PAHs determinados en muestra D comparando extracción Soxhlet y los 7 primeros métodos de extracción PLE

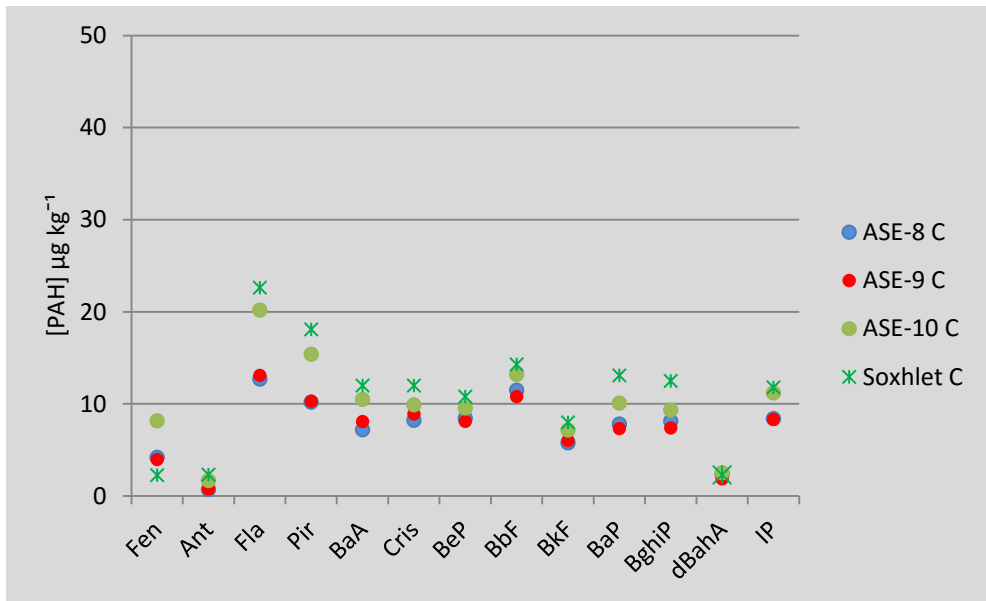


Figura III- 7: PAHs determinados en muestra C comparando extracción Soxhlet y los 3 métodos mejorados de extracción PLE

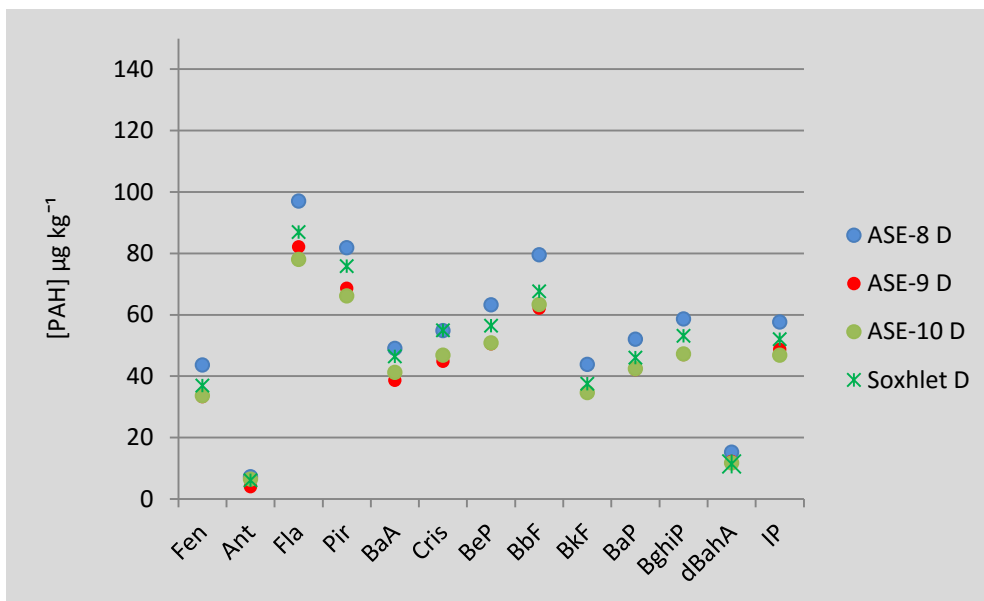


Figura III- 8: PAHs determinados en muestra D comparando extracción Soxhlet y los 3 métodos mejorados de extracción PLE

El método optimizado permite, reducir el tiempo necesario para cada extracción, reducir el volumen de disolvente y obtener una mayor reproducibilidad en la etapa de extracción, lo que se traduce en la automatización de un paso clave en el análisis de compuestos volátiles. La Tabla III- 3 recoge las características del método tal y como finalmente han resultado optimizadas.

Tabla III- 3: Condiciones del método establecidas en el ASE®.

Método establecido			
Temperatura	100 °C	Tiempo de calentamiento	5 min
Núm. de Ciclos	2	Tiempo estático	5 min
Volumen de lavado	60 %	Tiempo de Purga	100 s
Disolvente A	Acetona	Disolvente B	Hexano

El procedimiento completo de extracción publicado en Pérez-Fernández et al. 2015 (ver Sección VII-Producción científica), se presenta esquematizado en la

Figura III- 9 y presenta las siguientes características; la muestra de sedimento (aproximadamente 3.0 gramos) se dispersa con tierra de diatomeas y se traspasa a celda de 22 mL donde se carga con 250 μ l de una mezcla de PAHs deuterados (Naph-d8, Biph-d10, Ant-d10, DBT-d8, Pyr-d10 y BaPyr-d12) con una concentración individual de 300 μ g/kg. El extracto se recoge en tubos que contienen cobre activado para conseguir eliminar las interferencias que el azufre elemental provoca durante el análisis.

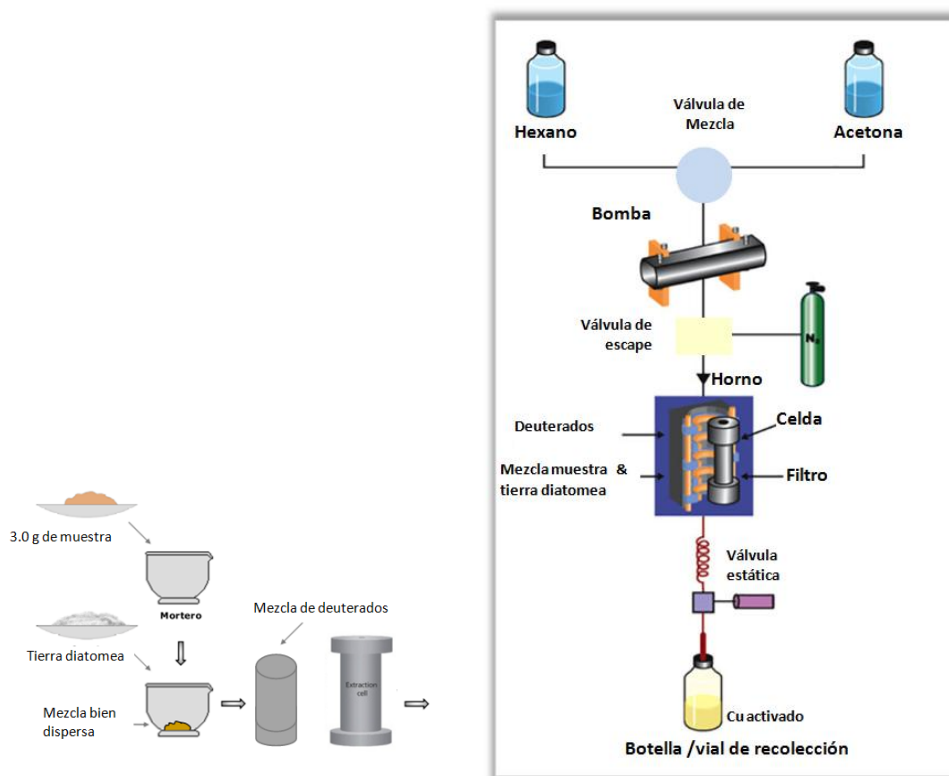


Figura III- 9: Esquema de la preparación y extracción en PLE.

2.3. Etapa de purificación.

La eficiencia de la técnica de extracción tiene, en muchos casos, la desventaja de arrastrar, con los analitos de interés, otros compuestos que pueden interferir en la determinación analítica. Para hablar de esta etapa se emplea en ocasiones el término limpieza porque con él se consigue un extracto limpio adecuado para la determinación analítica. Los principios básicos y las distintas técnicas de limpieza no han variado en los últimos años y en general se trata del uso de una columna cromatográfica en la que se utilizan como fase estacionaria diferentes combinaciones de sílica, alúmina, u otros adsorbentes o bien materiales que realizan la separación en función de otras características, como puede ser el peso molecular en el caso de la cromatografía de permeación por gel.

El método de purificación empleado para PAHs, en columna cromatográfica con alúmina desactivada al 10 %, fue optimizado en el laboratorio de Contaminación del IEO y se encuentra publicado (Viñas Diéguez et al. 2002). En la Figura III- 10 se presenta un esquema y una fotografía que recogen su uso en el proceso experimental. Se prepara la columna cromatográfica empleando 10 gramos de alúmina desactivada al 10 % con agua MilliQ y realizando la elución con hexano.

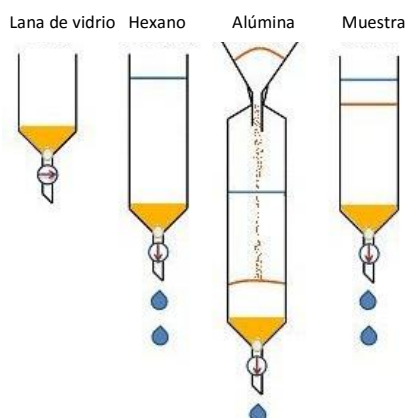


Figura III- 10: Esquema y fotografía del proceso de limpieza en columna cromatográfica.

3. Determinación de parámetros complementarios

Tras la entrada de PAHs en el medio marino su comportamiento hidrófobo hace que rápidamente se asocien al sedimento y a las partículas en suspensión. Las propiedades físico-químicas del sedimento, tales como su composición granulométrica y el contenido en materia orgánica determinan su capacidad de retención (Srogi 2007).

Esta característica provoca que guías como la *JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments* (OSPAR Commission 2002) recomiende la determinación de estos parámetros adicionales para complementar la información disponible sobre el sedimento de estudio, facilitar la interpretación y la posible comparación con los datos de otros estudios y para que, en aquellos casos en los que resulta adecuado, se pueda realizar la normalización de los datos (Kucklick et al. 1997).

3.1. Determinación de la composición granulométrica.

La determinación de la composición granulométrica se ha establecido tradicionalmente como la identificación de las fracciones <63 y >63 μm en base a la definición de Forstner & Salomon que identifica el límite que separa arenas de lodos.

Existen tanto aparatos diseñados comercialmente (p.ej. Cyclosizer) como diversas técnicas para la identificación de la composición granulométrica pero, por su sencillez, suele emplearse el tamizado en húmedo (Mudroch & MacKnight 1994). La Figura III- 11 muestra los tamices con diferentes mallas que pueden emplearse.

Durante el tamizado húmedo, técnica empleada en este trabajo, se añade agua para hacer pasar la muestra por un tamiz de luz de

mallas de 63 μm , lo que provoca la separación de ambas fracciones y permite, tras el secado hasta peso constante, la determinación mediante pesada de la composición granulométrica.



Figura III- 11: Tamices de distinta luz de malla y ejemplos de tamaño de grano. (Fuente: ce.memphis.edu)

3.2. Determinación del contenido en carbono orgánico.

El carbono total se refiere a la suma del carbono orgánico más el carbono inorgánico, la determinación del carbono orgánico total (TOC: Total Organic Carbon) puede medirse por tanto, de modo directo o de modo indirecto si se determinan el carbono inorgánico y el carbono total (Schumacher 2002).

El principal problema de los métodos de determinación se encuentra en obtener una separación cuantitativa entre las dos formas de carbono. Existen algunas técnicas no destructivas pero la mayor parte son técnicas destructivas que eliminan la materia orgánica presente mediante métodos químicos o por calentamiento. A partir de ahí el objetivo será convertir el C a la forma más simple y fácil de determinar: CO₂.

Existen diversos métodos para la determinación de carbono, desde los más sencillos, basados en valoraciones colorimétricas a otros tales como medidas gravimétricas, espectrofotométricas o mediciones cromatográficas. Los métodos tradicionales, como las valoraciones, resultan relativamente sencillos mientras que las determinaciones cromatográficas exigen más destreza en el manejo de los equipos instrumentales (Bisutti et al. 2004).

Los analizadores elementales son equipos que permiten la determinación conjunta de carbono, hidrógeno, nitrógeno y en ocasiones azufre. Basan su funcionamiento en la combustión completa de la muestra en una atmósfera de oxígeno puro. Los productos resultantes de la combustión superan una serie de filtros para eliminar halógenos y otras sustancias interferentes y finalmente los gases obtenidos (CO₂, H₂O, N₂, NO_x) son separados en una columna cromatográfica al final de la cual se sitúa un catarómetro

que traduce el caudal de los gases en una señal eléctrica proporcional a su concentración.

Las determinaciones de %C, %H y %N se realizaron en un analizador elemental, modelo 2400 serie II, CHNS/O de Perkin Elmer, Inc, Shelton, USA). La preparación de las muestras para poder ser medidas en el analizador elemental implica un paso de homogenización en mortero de ágata y un tratamiento con ácido clorhídrico al 25 % para eliminar el carbono inorgánico. La desviación típica del equipo es inferior al 0.3 % absoluto.

4. Análisis Instrumental

4.1. Determinación analítica de PAHs

A pesar de la gran variabilidad existente en cuanto a técnicas de preparación de la muestra, son muy pocos los métodos analíticos disponibles para la determinación cualitativa y cuantitativa de los PAHs y la cromatografía de gases (GC) acoplada a la espectrometría de masas (MS) es el método preferido y dominante en la literatura para la determinación de estos compuestos (Boer & Law 2003).

Especialmente si nos centramos en la determinación de PAHs y en particular de PAHs con sustituyentes metilados en sedimentos marinos, la GC/MS gracias a su gran sensibilidad y selectividad, se ha convertido en una herramienta fundamental (OSPAR Commission 2002).

En la GC existen tres modos de inyección, conocidos por su terminología inglesa: Split/Splitless, On-column y Programmable Temperature Vaporization (PTV)

Para el trabajo en splitless se debe disponer de un receptor de muestra de gran capacidad y realizar limpiezas frecuentes del mismo para evitar contaminaciones. Debido a estas exigencias de la técnica splitless, resulta mucho más frecuente el trabajo con inyección on-column, en el que la jeringa de inyección deposita la muestra directamente en la cabeza de la columna o en una precolumna. En cuanto al gas portador, es el helio, el que se emplea casi de modo exclusivo.

Dadas las características de los PAHs, que presentan un rango muy amplio de puntos de ebullición, se emplean comúnmente columnas de 25-50 m de largo y con un diámetro interno de entre 0.15 y 0.3 mm. En la actualidad la fase estacionaria con 5 % de

fenilmetilsilicona es la habitual, ya que, aunque no permite resolver ciertas parejas de isómeros, todavía no se ha encontrado una fase estacionaria que mejore sus resultados.

El trabajo en modo de ionización química permite normalmente obtener mejor sensibilidad, sin embargo esto no sucede en las determinaciones de PAHs por lo que suele trabajarse en modo de impacto electrónico a 70 eV. Finalmente, para la cuantificación se selecciona el modo de trabajo en SIM (Single Ion Monitoring) que permite programar las masas a determinar durante el análisis a medida que van saliendo de la columna cromatográfica los distintos compuestos.

La publicación Pérez-Fernández et al. 2015 (ver Sección VII-Producción científica), recoge el procedimiento optimizado para el análisis de PAHs en el equipo DSQII de GC/MS (Thermo Electron Corporation, Austin, TX USA). La columna cromatográfica empleada fue la TR-5MS de Thermo Fisher Scientific de 0.25mm de diámetro interno y 60 metros de largo con un relleno de fenil polisilfenileno-siloxano al 5 %, precedida de una precolumna.

La muestra se inyecta directamente según el procedimiento on-column y 30 s después de la inyección se activa la válvula de purga. El programa de temperaturas empleado comienza a 50 °C que se mantienen durante 3 minutos, a continuación se sube a 200 °C con una rampa de 6 °C min⁻¹ y finalmente hasta 315°C a 4 °C min⁻¹ temperatura que se mantiene durante 15 minutos. Se emplea helio como gas portador con un flujo constante de 0.8 mL min⁻¹. La línea de transferencia y la fuente de ionización se mantienen a una temperatura de 280 °C y 220 °C respectivamente. El MS opera en modo impacto electrónico (EI) y se seleccionaron 8 ventanas para el análisis en SIM. En la Tabla III- 4 se enumeran los iones

seleccionados en las diferentes ventanas y en la Figura III- 12 se muestra un ejemplo de los cromatogramas que se obtuvieron.

Tabla III- 4: Iones, tiempos de retención y ISTD seleccionados para el análisis en el detector de masas.

Compuestos	SIM ions (m/z) ^a	t_R (min)	ISTD
Naph	<u>128</u> , 101	21.9	Naph-d8
2-MNaph	<u>142</u> , 141	24.7	Naph-d8
1-MNaph*[C1-Naph]	<u>142</u> , 141	25.1	Naph-d8
Biph	<u>154</u> , 153	26.6	Naph-d8
2,3-MNaph*[C2-Naph]	<u>156</u> , 153	28.0	Biph-d10
Acy	<u>152</u> , 153	28.4	Biph-d10
Ace	<u>153</u> , 154	29.1	Biph-d10
2,3,6-MNaph*[C3-Naph]	<u>170</u> , 153	30.4	Biph-d10
Flu	<u>166</u> , 165	31.4	Ant-d10
DBT	<u>184</u> , 152	35.3	DBT-d8
Phe	<u>178</u> , 176	35.9	Ant-d10
Ant	<u>178</u> , 176	36.2	Ant-d10
4-MDBT*[C1-DBT]	<u>198</u> , 197	37.5	DBT-d8
2-MPhe *[C1-178]	<u>192</u> , 191	38.5	Ant-d10
2,8-MDBT*[C2-DBT]	<u>212</u> , 211	40.4	DBT-d8
1,6-MPhe*[C2-178]	<u>206</u> , 191	41.4	Pyr-d10
Fla	<u>202</u> , 200	42.3	Pyr-d10
2,4,7-MDBT*[C3-DBT]	<u>226</u>	42.4	Pyr-d10
Pyr	<u>202</u> , 200	43.6	Pyr-d10
1,2,8-MPhe*[C3-178]	<u>220</u> , 205	45.6	Pyr-d10
1-MPyr * [C1-Fla/Pyr]	<u>216</u> , 215	46.7	Pyr-d10
BcPhe	<u>228</u> , 227	49.2	Pyr-d10
BaA	<u>228</u> , 226	50.5	Pyr-d10
Triph	<u>228</u> , 226	50.6	Pyr-d10
Chry	<u>228</u> , 226	50.6	Pyr-d10
2-MChry * [C1-228]	<u>242</u>	53.0	Pyr-d10
7,12-MBaA * [C2-228]	<u>256</u> , 241	56.3	B(a)Pyr-d12
BbF	<u>252</u> , 250	56.4	B(a)Pyr-d12
BkF	<u>252</u> , 250	56.6	B(a)Pyr-d12
BeP	<u>252</u> , 250	57.9	B(a)Pyr-d12
BaP	<u>252</u> , 250	58.1	B(a)Pyr-d12
Per	<u>252</u> , 250	58.6	B(a)Pyr-d12
IP	<u>276</u> , 274	64.0	B(a)Pyr-d12
DbahA	<u>278</u> , 139	64.1	B(a)Pyr-d12
BghiP	<u>276</u> , 274	65.6	B(a)Pyr-d12
Compuestos deuterados	SIM ions (m/z) ^a	t_R (min)	
Naph-d8	136	21.9	
Biph-d10	164	26.5	
DBT-d8	192	35.2	
Ant-d10	188	36.1	
Pyr-d10	212	43.5	
Benzo(a)pyrene-d12	264	58.0	

^a: los iones subrayados fueron los empleados para la cuantificación, el resto son de confirmación.

*: Identifica el compuesto objetivo para la integración del grupo especificado.

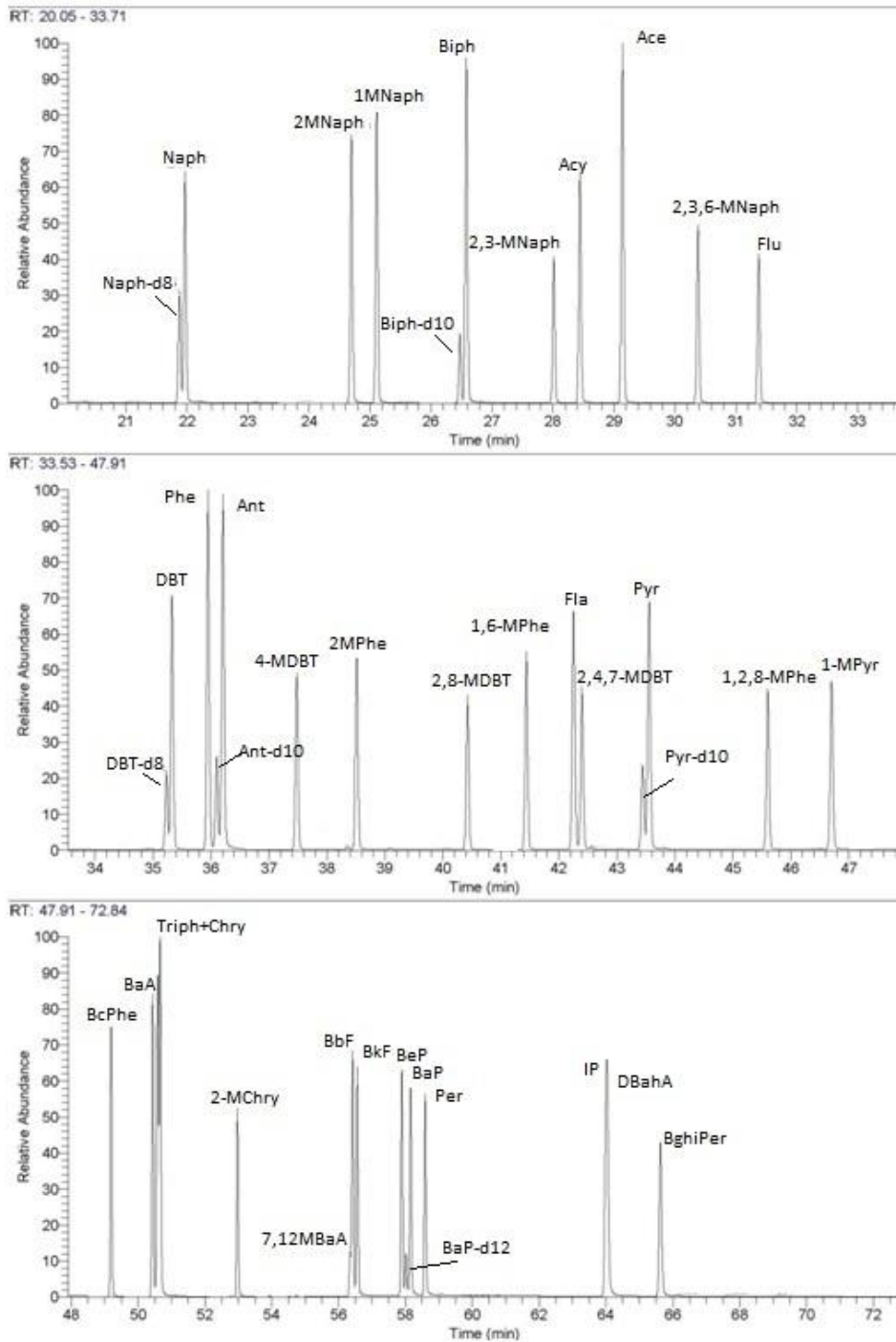


Figura III- 12: Cromatograma separado en tres secciones según los tiempos de retención.

Para la integración de los grupos de metilados se siguieron las recomendaciones presentadas en el documento JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments (OSPAR Commission 2002), esta guía describe la integración de un conjunto de homólogos alquilados seleccionando uno de ellos, como elemento diana, en base al que realizar la recta de calibrado. En las Figuras Figura III- 13 a Figura III- 18 se muestran los ejemplos de integración allí presentados. Para este trabajo se emplearon en algunas ocasiones diferentes compuestos diana de los especificados en la guía.

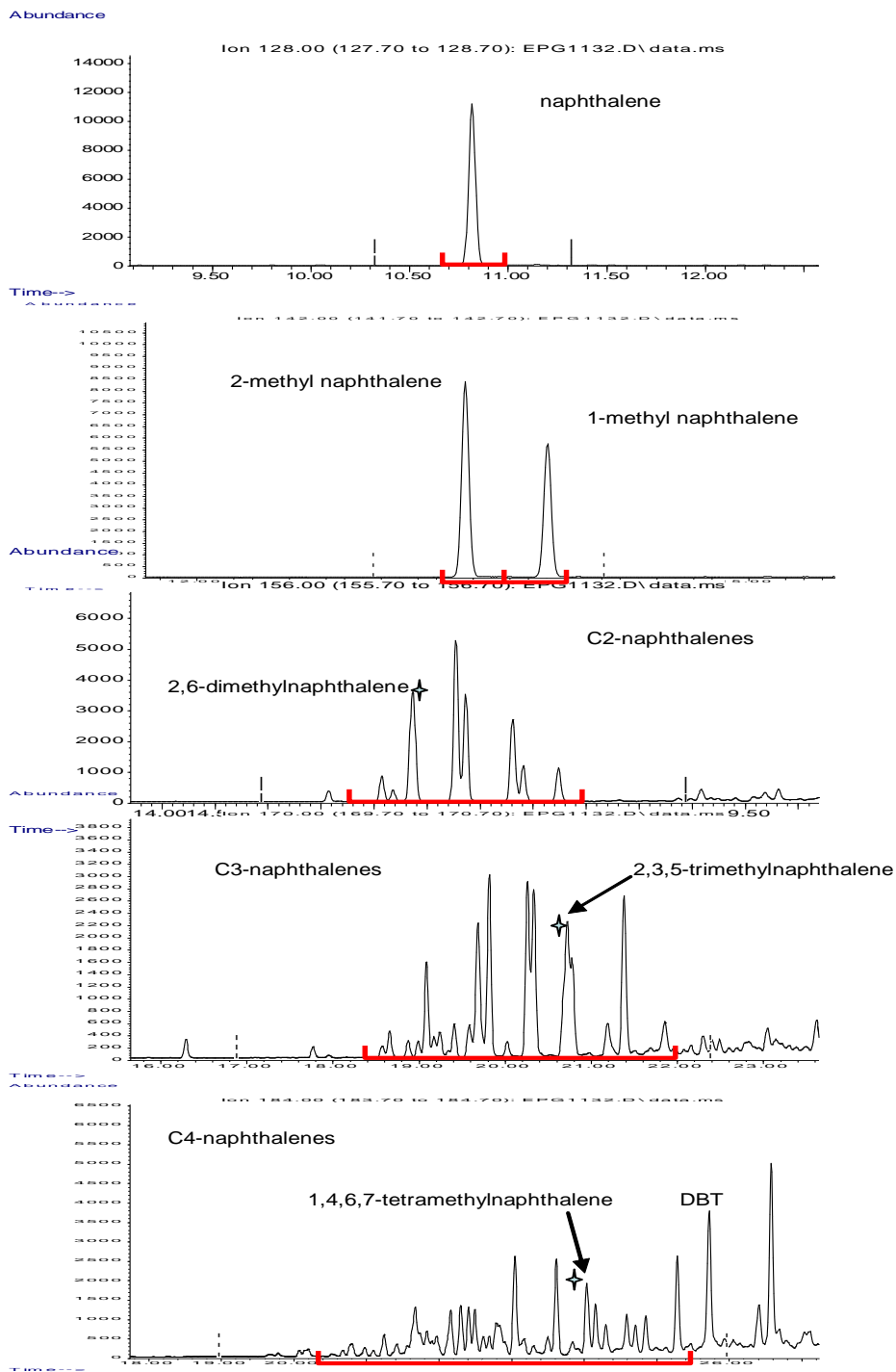


Figura III- 13: Integración del naftaleno, 1-MNaph, 2-MNaph y sus grupos de metilados C2, C3 y C4-Naph.

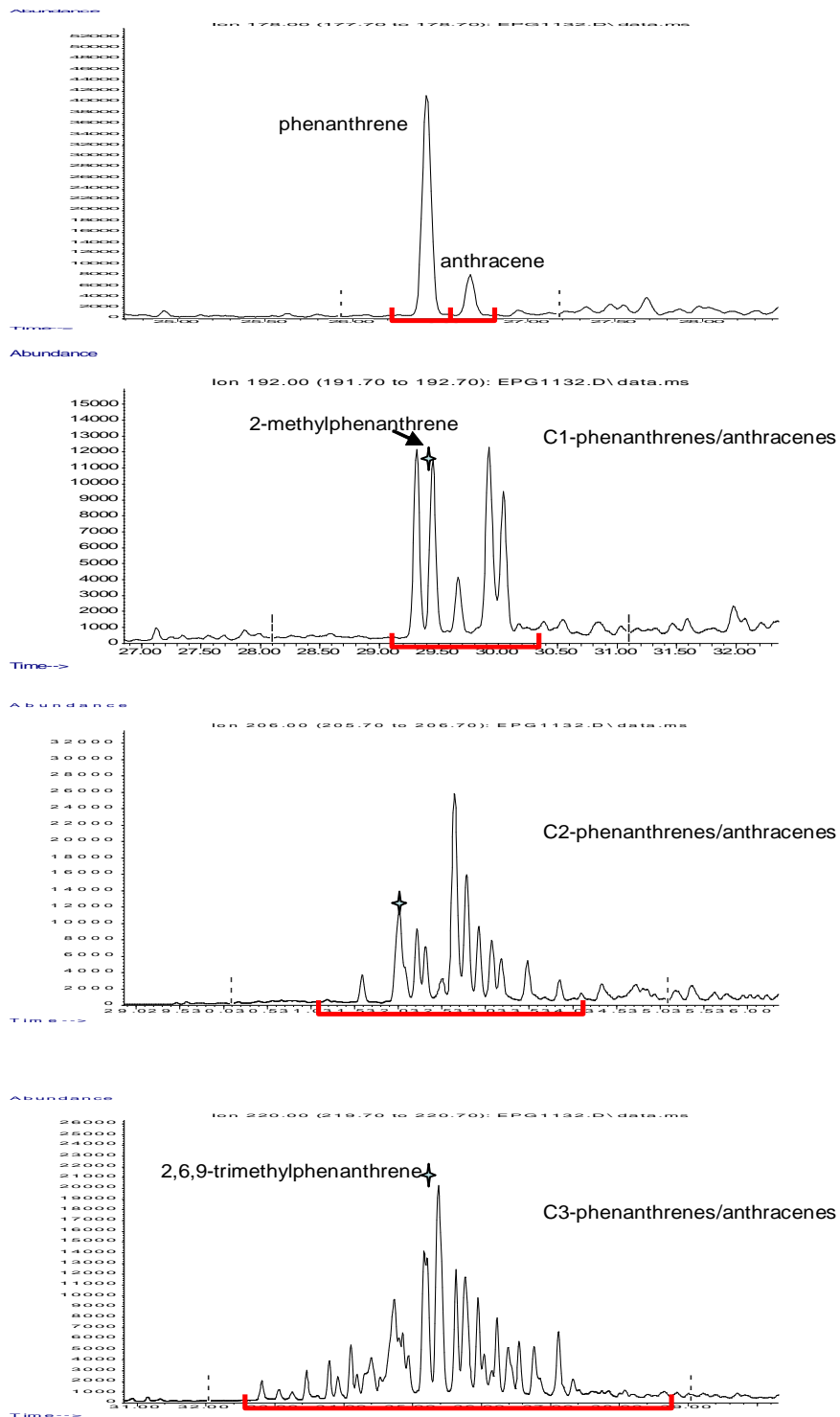


Figura III- 14: Integración del fenantreno y antraceno y sus grupos de metilados C1, C2 y C3-Phe/Ant.

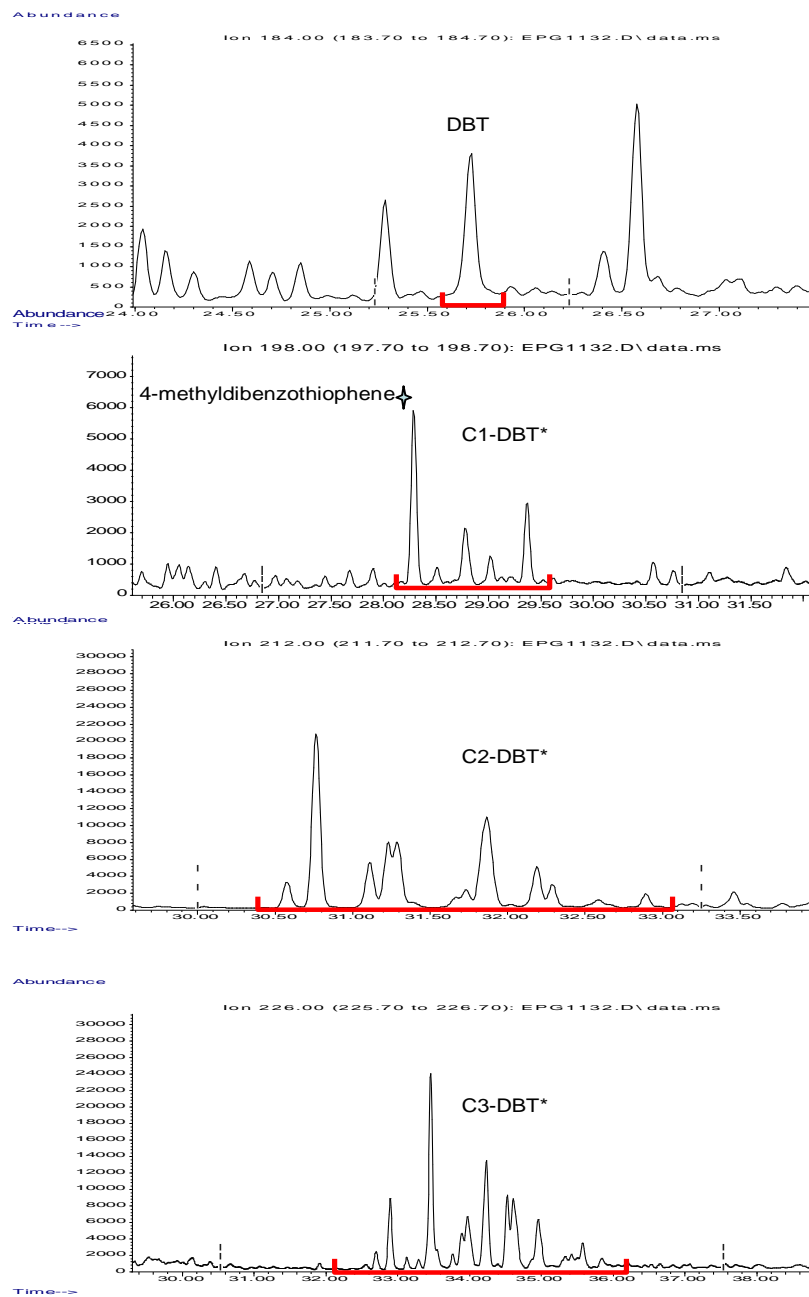


Figura III- 15: Integración del DBT y sus grupos de metilados C1, C2 y C3-DBT.

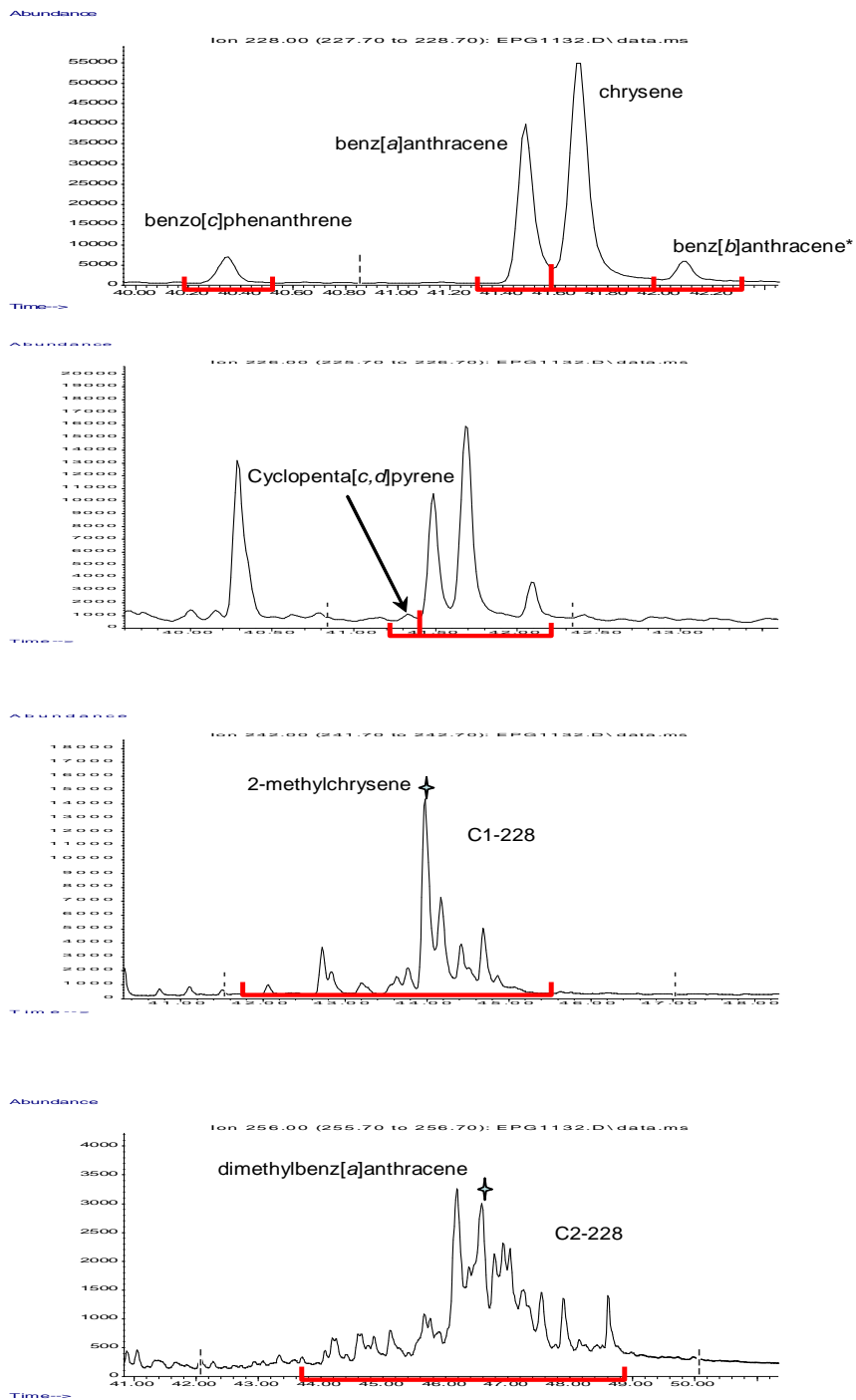


Figura III- 16: Integración del benzo[a]Antraceno, el criseno y sus grupos de metilados C1, y C2-228.

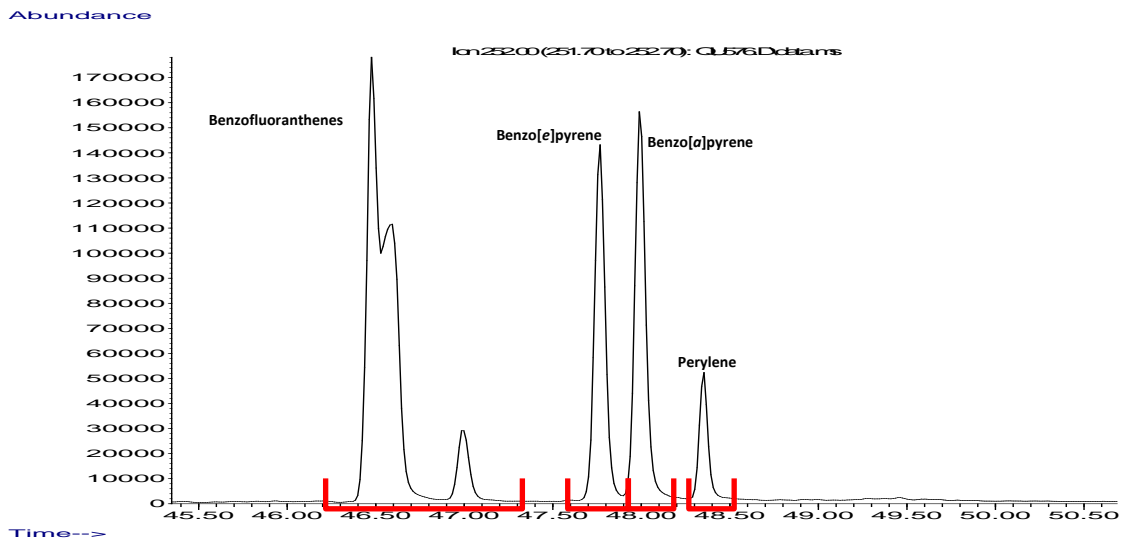


Figura III- 17: Integración de la masa 252.

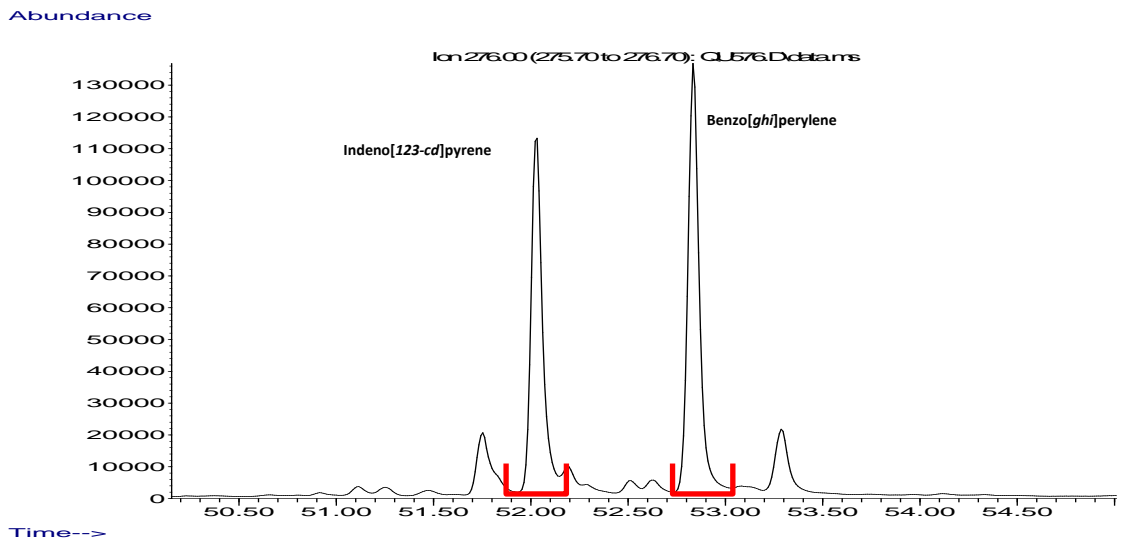


Figura III- 18: Integración de la masa 276.

En la Tabla III- 5 se presentan las condiciones de operatividad en el equipo de GC/MS, para el proceso de determinación analítica de 35 PAHs y 10 grupos de metilados. Durante el proceso experimental los tiempos de retención se pudieron ver modificados al realizar tareas necesarias de mantenimiento como los cambios de precolumna o columna.

Tabla III- 5: Ejemplo de condiciones de análisis de los PAHs en GC/MS.

Tiempo de retención	Iones de cuantificación	PAHs determinados
20	128, 136	Naph; Naph-d8
23.5	142	1-MNaph* ; 2-MNaph
25.8	152, 153, 154, 156, 164, 170	Biph-d10; Biph; 2,3-MNaph* ; Acy; Ace; 2,3,6-MNaph*
31	166, 178,176, 179, 184, 188, 192	Flu; DBT-d8; DBT; Phe; Ant-d10; Ant 4-MDBT* ; 2-MPhe* ; 2,8-MDBT* ; 1,6-MPhe* ; Fla; 2,4,7MDBT* ; Pyr-d10; Pyr; 1,2,8-MPhe* ; 1-MPyr*
37	192, 198, 202, 206, 212, 216, 220, 226	
48.5	226, 228, 229, 242	BcPhe; BaA; Triph, Chry; 2-MChry*
55	250, 252, 256, 264	7,12-MBaA* ; BbF; BkF; BeP; Per
62	139, 274, 276, 278	IP; DahAnt;. BghiP

*: Identifica compuestos también empleados para la integración de grupos de metilados

4.2. Parámetros de calidad analítica del método PLE-GC-MS

Todo método desarrollado debe, para garantizar su calidad, ser sometido a una serie de controles que validan sus características en cuanto a cuatro cualidades básicas: sensibilidad, selectividad, precisión y exactitud.

La sensibilidad del método define su capacidad para poder determinar pequeñas cantidades de analito en la muestra o la capacidad para discriminar entre concentraciones semejantes de analitos. Se corresponde con la pendiente de la curva respuesta-*vs*-concentración, de modo que a mayor pendiente el método presentará mayor sensibilidad.

La selectividad se define como la capacidad de un método para proporcionar resultados que dependan en forma exclusiva del analito. Una alta selectividad dotará al método de la capacidad de producir una señal medible solo debida a la presencia del analito.

Por su parte la precisión y la exactitud definen el grado de concordancia que presenta, en el primer caso un grupo de resultados entre sí y en el segundo entre el resultado obtenido y el valor verdadero.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los diferentes estudios a los que se sometió el método diseñado.

4.2.1. Calibración y patrones.

En el presente trabajo se emplearon dos disoluciones certificadas, se seleccionó esta opción que aseguraba la correcta disolución de los compuestos a analizar frente a la adquisición de las sustancias sólidas puras, ya que la baja solubilidad de algunos PAHs dificulta la preparación de disoluciones provocando errores de concentración en las disoluciones preparadas. Se eligieron las siguientes mezclas: NPD Cocktail 3, conteniendo 14 compuestos en isooctano con concentración 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ comercializada por Chiron y Special MIX808, conteniendo 22 compuestos en isooctano a una concentración de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ comercializada por CPAChem.

A partir de ambas disoluciones se preparó una disolución madre en hexano que se utilizaría para preparar por pesada y mediante diluciones independientes 11 disoluciones patrón, que permitirían realizar un calibrado multinivel con concentraciones comprendidas entre 5 y 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Para cada grupo de muestras analizadas en el cromatógrafo se incorporaban entre 5 y 8 patrones de modo que se disponía de las curvas de calibrado correspondientes a cada compuesto y día de análisis. En las Figura III- 19 y Figura III- 20 se muestran ejemplos de las rectas de calibrado obtenidas durante el proceso experimental para algunos compuestos tanto parentales como metilados.

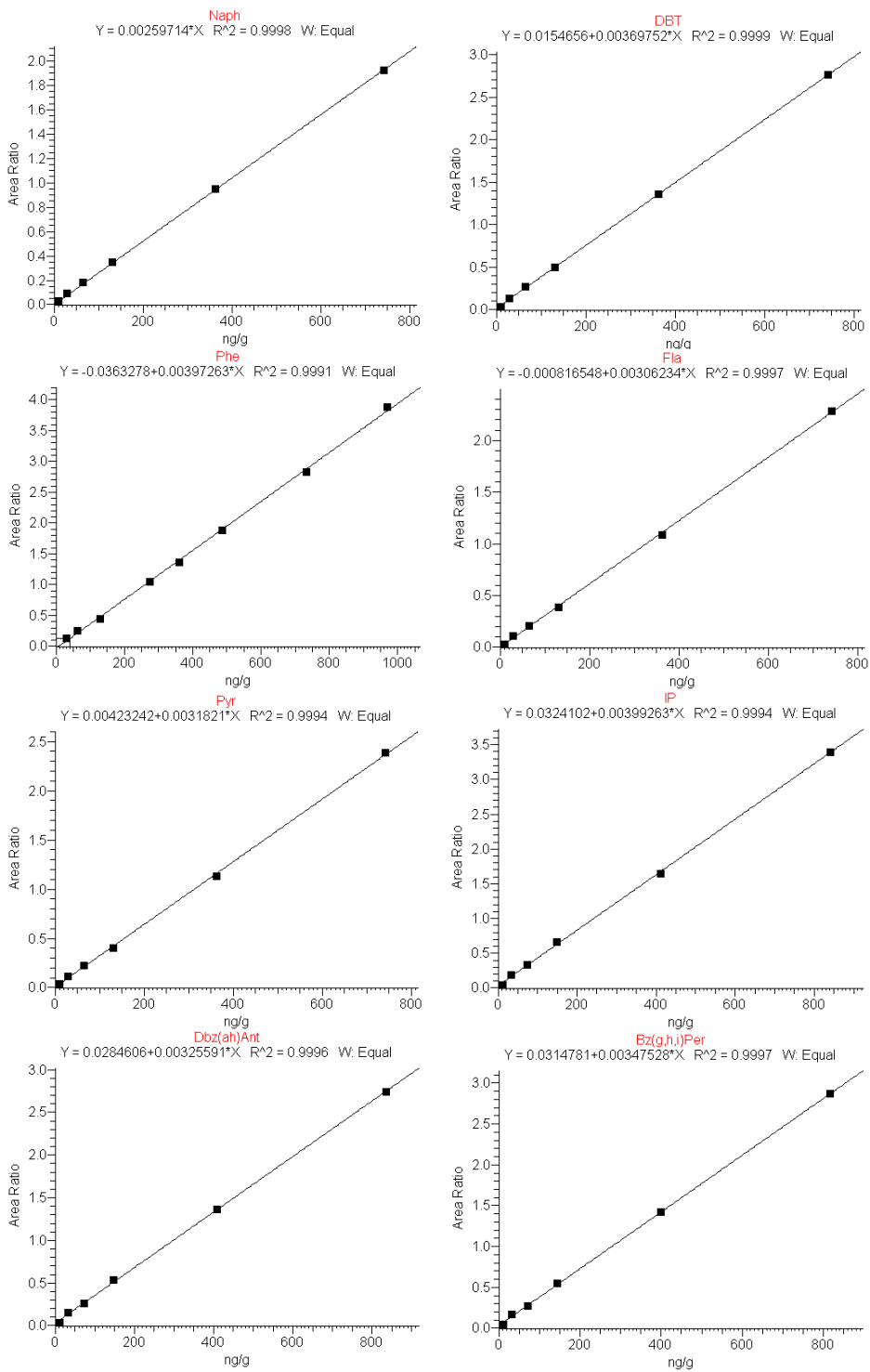


Figura III- 19: Ejemplos de rectas de calibrado obtenidas para compuestos parentales.

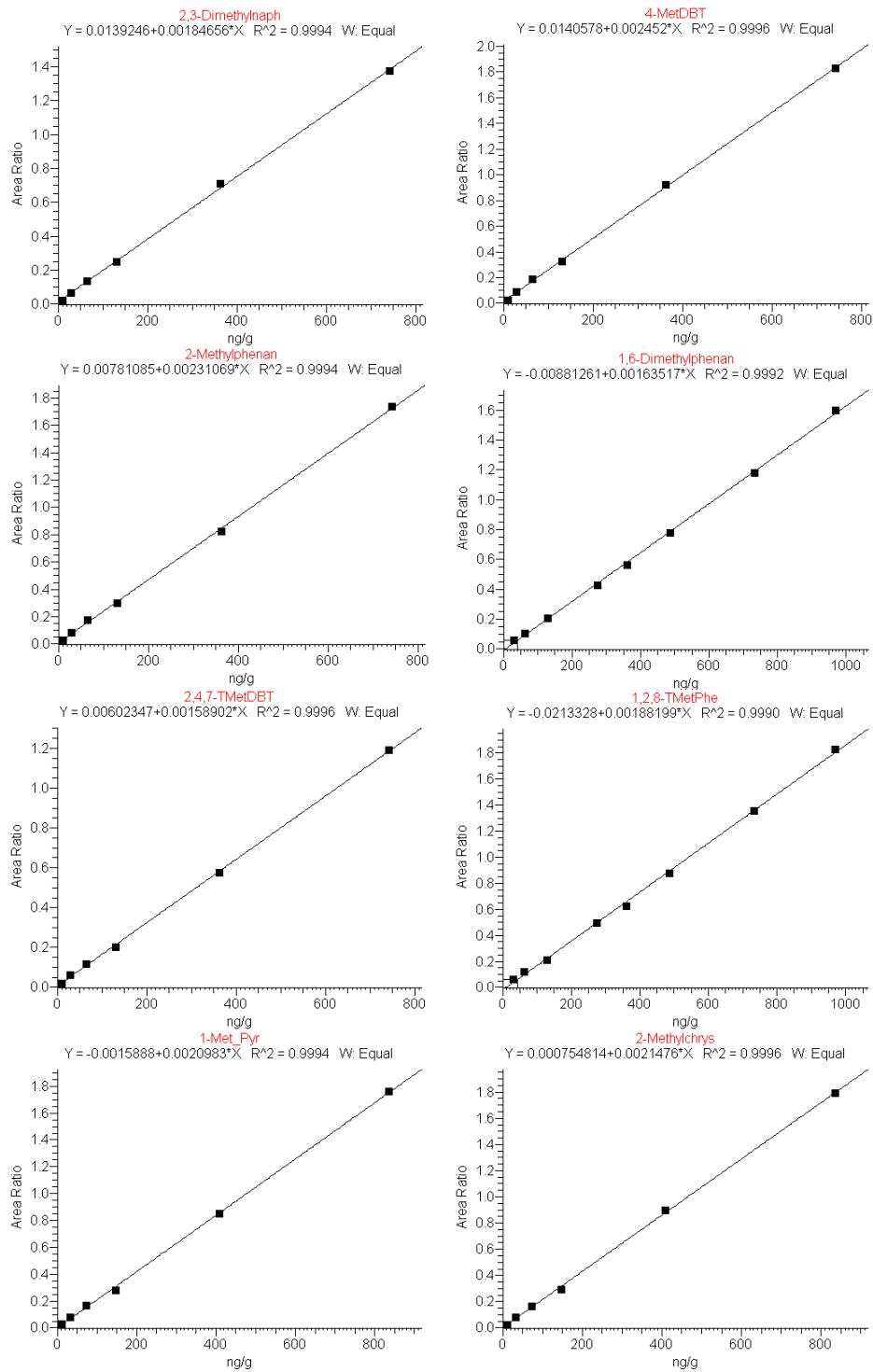


Figura III- 20: Ejemplos de rectas de calibrado obtenidas para compuestos metilados.

4.2.2. Replicados y blancos.

Se comprobó la reproducibilidad del método realizando medidas por duplicado, y en ocasiones triplicado de las muestras analizadas, también se verificó la ausencia de interferencias debidas a disolventes u otros materiales empleados durante las etapas de preparación de muestra, extracción y análisis realizando medidas de blancos.

4.2.3. Ejercicios de Intercalibración.

El laboratorio de contaminación del IEO participa de modo regular desde hace ya casi 20 años en ejercicios de intercalibración QUASIMEME. Este tipo de ejercicios permiten evaluar la exactitud de un método de forma externa, comparando los resultados obtenidos por distintos laboratorios y con distintos métodos de análisis.

Los criterios de valoración de los resultados se basan en los valores “Z” que se calculan para cada compuesto analizado según la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{(x_i - x_a)}{E_T}$$

siendo:

x_i es el valor enviado por el laboratorio como el valor medido de concentración de un determinado analito en la muestra

x_a es el valor asignado

E_T es el error total, calculado según:

$$E_T = \frac{x_a * E_P \%}{100} + 0.5E_c$$

dónde los valores E_P (Error proporcional) y E_c (Error constante) son establecidos por el grupo científico de QUASIMEME de modo anual.

El valor absoluto obtenido para Z se evalúa del siguiente modo:

$|Z| \leq 2$ Valor satisfactorio

$2 \leq |Z| \leq 3$ Valor cuestionable

$3 \leq |Z| \leq 6$ Valor insatisfactorio

$|Z| > 6$ Valor excesivo

Para el control interno del método optimizado se realizó el análisis de los sedimentos enviados por QUASIMEME (muestras procedentes de cuatro ejercicios), con el procedimiento optimizado y los resultados obtenidos se evaluaron empleando los datos proporcionados por QUASIMEME.

Los resultados de estos estudios fueron satisfactorios y tal y como recoge la Tabla III- 6 se obtuvieron valores con $|Z| \leq 2$ para todos los compuestos excepto para Acy. Estos resultados suponen que más de un 95 % de los datos son considerados satisfactorios por el programa.

Tabla III- 6: Resultados obtenidos para los sedimentos de QUASIMEME.

Z Analito	Código muestra QUASIMEME			
	QMM 64	QMM 73	QMM 74	QMM 78
Naph	-0.95	0.21	2.39	1.09
Acy	-4.20	3.26	5.32	4.72
Ace	-0.35	3.54	1.25	1.32
Flu	-2.71	1.81	2.93	2.92
DBT	-1.44	0.07	1.35	0.71
Phe	-1.41	1.17	1.20	1.13
Ant	-1.32	0.02	0.17	0.46
2-Mphe	-1.34	0.93	5.81	0.93
1,6-Mphe	-	-	-	0.28
Fla	-1.57	0.22	1.24	0.93
Pyr	-1.57	0.77	1.55	0.16
BaA	1.89	2.34	0.62	3.06
Triph+Chry	-1.56	1.16	1.77	0.77
BbF	-	0.49	3.42	0.49
BkF	-	0.23	0.95	0.49
BeP	-0.66	1.83	0.82	1.68
BaP	0.26	0.49	0.25	0.56
Per	-0.54	0.83	1.24	0.41
IP	-0.54	1.63	1.79	1.87
DBahA	1.65	-	1.07	0.62
BghiP	-0.37	1.77	1.37	1.39

4.2.4. Límites de detección y cuantificación.

Los límites de detección y cuantificación se determinaron para el método propuesto según las fórmulas $\bar{x}_b + 3S_b$ y $\bar{x}_b + 10S_b$ respectivamente, siendo \bar{x}_b la media de las medidas realizadas del blanco. Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la Tabla III-7.

Tabla III- 7: Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) calculados para el método propuesto.

Compuesto	LD (µg/kg)	LC (µg/kg)
Naph	0.33	0.66
2-MNaph	0.24	0.56
1-MNaph* C1-Naph	0.18	0.34
Biph	0.24	0.44
2,3-MNaph* C2-Naph	0.11	0.19
Ace	0.07	0.15
Acy	0.05	0.09
2,3,6-MNaph* C3-Naph	0.11	0.15
Flu	0.27	0.45
DBT	0.17	0.37
Phe	0.47	1.11
Ant	0.36	0.68
4-MDBT* C1-DBT	0.27	0.56
2-MPhe* C1-178	0.32	0.51
2,8-MDBT* C2-DBT	0.29	0.47
1,6-MPhe* C2-178	0.14	0.27
Fla	0.22	0.52
2,4,7-MDBT *C3-DBT	0.07	0.11
Pyr	0.45	0.77
1,2,8-MPhe* C3-Phe/Ant	0.09	0.12
1-MPyr* C1-Fla/Pyr	0.09	0.13
BcPhe	0.23	0.42
BaA	0.23	0.39
Triph + Chry	0.17	0.39
2-MChry* C1-BaA/Chry	0.10	0.22
7,12-MBaA* C2-BaA/Chry	0.13	0.18
BbF	0.26	0.49
BkF	0.24	0.55
BeP	0.41	0.65
BaP	0.28	0.52
Per	0.20	0.31
IP	0.29	0.40
DbahA	0.07	0.15
BghiP	0.15	0.34

5. Resumen del método experimental. Material y métodos.

Se presenta de modo gráfico en la Figura III- 21 el procedimiento experimental optimizado y que se siguió con todas las muestras recogidas.

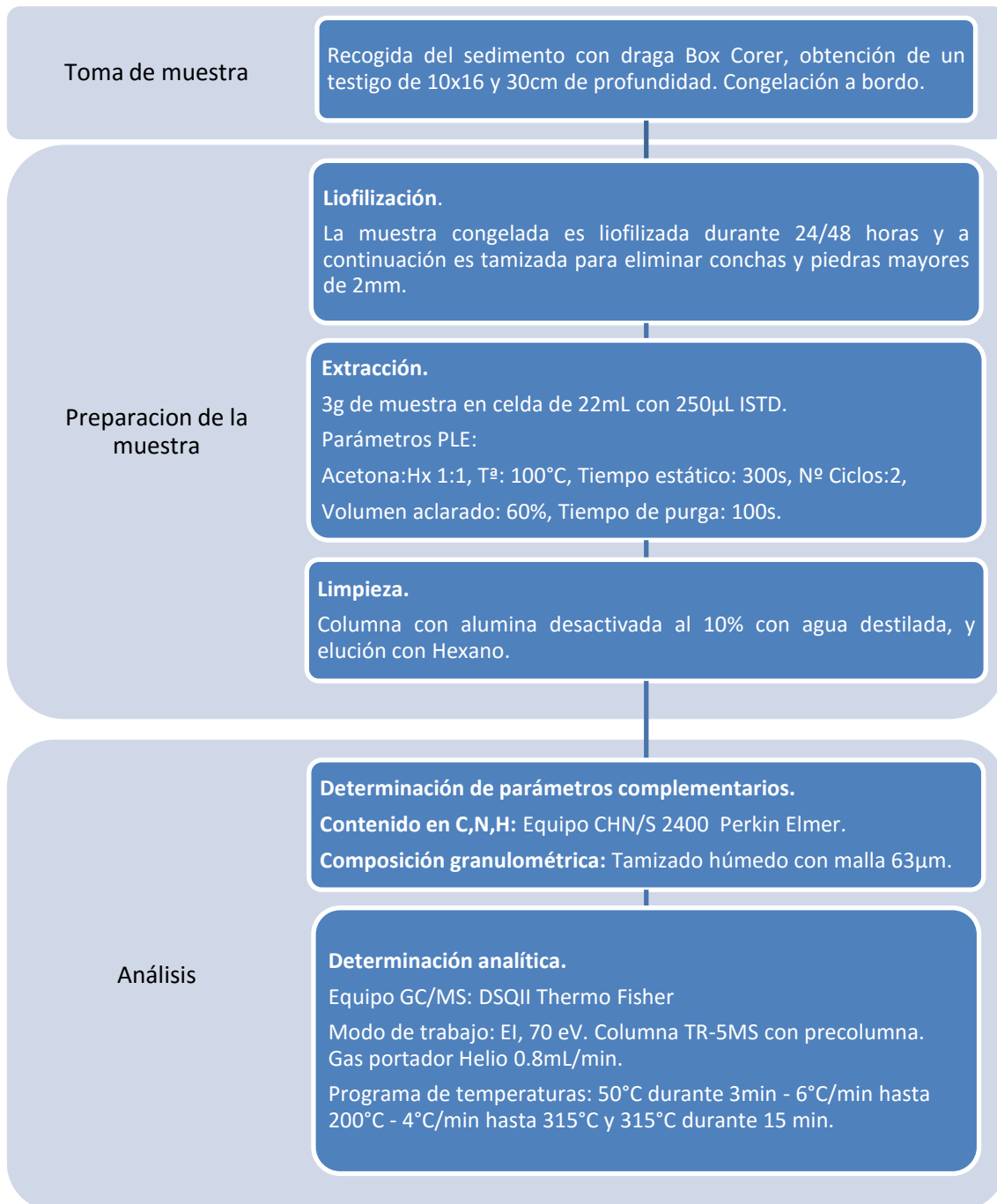


Figura III- 21: Esquema del procedimiento experimental de trabajo.

A continuación se recopilan los reactivos empleados durante todo el proceso experimental.

Disolventes.

- Acetona Pestinorm para análisis de residuos de pesticidas, VWR (Leuven, Alemania).
- Hexano grado Suprasolv, Merck (Darmstadt, Alemania).

Patrones.

- Mezcla de patrones certificados de todos los PAHs analizados preparada a partir de dos mezclas comerciales:
 - NPD Cocktail 3, 14 compuestos en isooctano, 200 µg/mL. Chiron (Trondheim, Noruega): DBT; 2,3,6-MNaph; 4-MDBT, Fla; 2,8-MDBT; Phe; 2,4,7-MDBT; 2-MPhe; Naph; 1,6-MPhe; 2-MNaph; 1,2,8-MPhe; 2,3-MNaph; Pyr.
 - Special MIX808, 22 compuestos en isooctano, 10 µg/mL. CPA Chem (Bulgaria): 1-MNaph; Ace; Acy; Ant; Flu; BaA; BbA; Triph; Chry; BbF; BkF, BaP; BeP; Per; IP; DbahA; BghiP; 2-MChry; 7,12-MBaA; Biph; BcPhe; 1-MPyr.
- Mezcla comercial de patrones deuterados conteniendo naftaleno-d8, bifenil-d10, antraceno-d10, dibenzotiofeno-d8, pireno-d10 y benzo[a]pireno-d12. CIL (MA, USA)

Otros reactivos:

- Alúmina (70-230 mesh), Merck (Darmstadt, Alemania). El producto comercial se activa durante 24 horas en estufa a 200 °C y se desactiva para su uso al 10 % con agua Milli-Q.
- Cobre granulado (30 mesh), Resprep (PA, USA).
- Tierra de diatomeas (30-40 mesh), Resprep (PA, USA).
- Ácido clorhídrico 37 %, para análisis, Merck (Darmstadt, Alemania).
- Agua Milli-Q obtenida de sistema Milli-Q, Millipore Corp. (MA, USA)

Se presentan a continuación y en algunos casos de modo ilustrado, los equipos e instrumentos que se han empleado, principalmente durante las etapas de preparación y análisis de muestras.

- Liofilizador, Lyobeta, Telstar (Barcelona, España).
- Balanzas analíticas de precisión, Sartorius (Goettingen, Alemania).
- Analizador elemental 2400 CHNS/O Series II System, Perkin Elmer (MA, USA.).
- Tamices de acero inoxidable con luz de malla de 63 μm , CISA (Barcelona, España).
- Microjeringa eVol y jeringa 500 μL , SGE Analytical Science (Victoria, Australia).
- Equipo de extracción acelerada con disolventes (PLE) (Figura III-22) ASE® 350 de Dionex (CA, USA), y el material asociado:
 - Filtros de celulosa de 27mm.
 - Celdas de acero inoxidable de 22 y 66 mL.
 - Botellas y tubos de recolección ámbar.
 - Nitrógeno ALPHAGAZ™ 1, AirLiquide, Madrid, España.

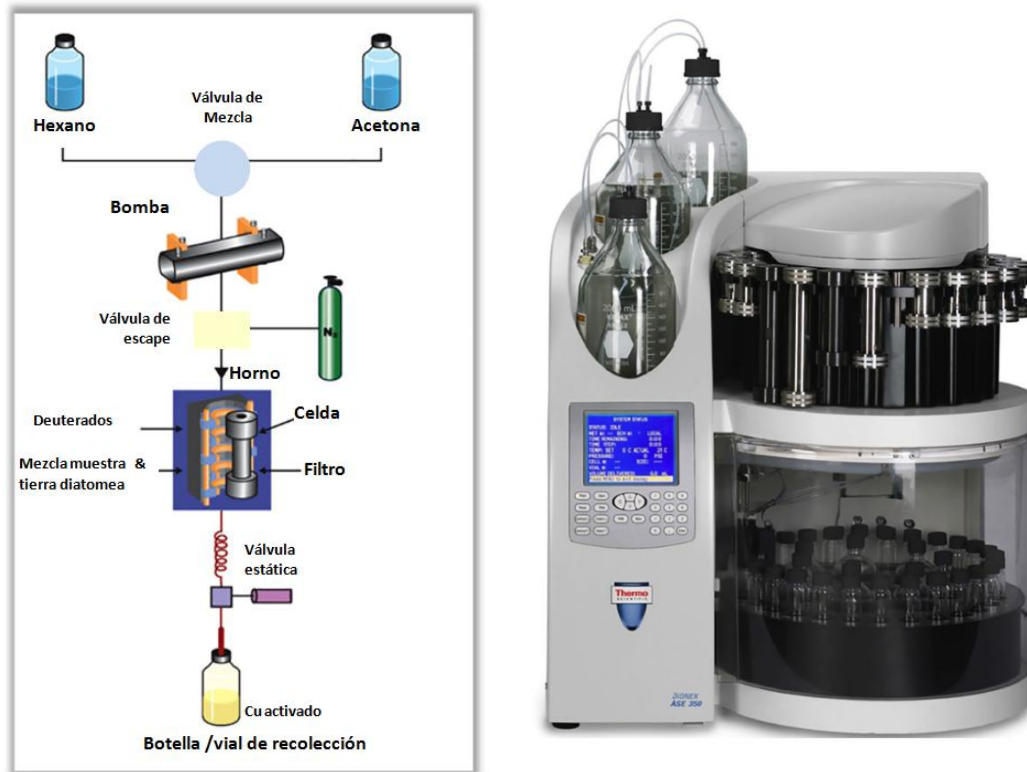


Figura III- 22: Esquema de la técnica de extracción y sistema ASE® 350.

(Fuente: tools.thermofisher.com)

- Rotavapor R 200 y baño termostaticado B490, Büchi (Flawil, Suiza).
- Estufa de secado, JP Selecta (Barcelona, España).

- Equipo GC/MS (Figura III- 23) e instrumental y gases asociados:
 - Cromatógrafo de gases Trace™ GC, Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA)
 - Detector de masas DSQII Analyzer, trabajando en modo impacto electrónico (EI). Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA)
 - Inyector automático Triplus™ Autosampler, Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA)
 - Helio ALPHAGAZ™ 1, AirLiquide, Madrid, España.
 - Precolumna de sílice fundida 2m x 0.53mm ID.
 - Columna capilar TR-5MS de 60m x 0.25mm ID x 0.25 µm capa de fenil polisilfenileno-siloxano al 5 %.
 - Jeringa de inyección, programada para la inyección de 1 µL de muestra
 - Viales ámbar con inserto de 350 µL y sello de aluminio con membrana de silicona/PTFE, CRS (Louisville, KY, USA)
 - Software Xcalibur



Figura III- 23: Cromatógrafo de gases Trace GC acoplado a detector de masas DSQII.

- Material de vidrio ámbar y otro material fungible de uso corriente en el laboratorio.
- Equipos y elementos para la protección frente a riesgos de trabajo en el laboratorio.

COSTA OCCIDENTAL DE ESPAÑA.

PLANO DE LA RIA DE AROUSA, levantado por el Capitan de Fragata DON JUAN FERNANDEZ FLORES, y publicado por la

Dirección de Hidrografía Madrid 1855.

Corregido y adicionado en 1867.

Distancia del Faro de S. Mateo Longitud 40° 42' 00" N
Latitud 8° 42' 00" W de Cádiz
Elevación de la agua 12' 00" 13

Notas.

- 1° Los nombres de los puertos, bahías, canales de 2' 1/2 por 1/2 de ancho y de 100 varas de profundidad, se hallan en este plano.
- 2° - Señalan puertos, por donde se pasan.
- 3° - El puerto que no se dibuja.

X - millas, por
Lugar de Orense

Sección IV – Resultados

En esta sección se presentan, en primer lugar, los resultados de los análisis realizados a las muestras de sedimento superficial de las cinco zonas estudiadas, describiéndolas según sus parámetros complementarios y su contenido en PAHs. A continuación se muestran los datos determinados de cada uno de los 35 PAHs estudiados en los testigos de sedimento seleccionados para, finalmente, derivar los nuevos BC a proponer.

Como corolario se realiza un completo estudio del estado actual de la Ría de Arousa que además permite testar y comprobar la utilidad de los valores inferidos.



Sección IV.1-Inferencia de indicadores de calidad.

Desde 1996, momento en el que se definió el concepto BRC más tarde renombrado a BC y se presentaron los primeros valores BC, durante la reunión desarrollada en Hamburgo (OSPAR Commission 1997), OSPAR no ha cejado en el empeño de destacar la importancia de dichos valores y de reclamar más aportes para nutrir la base de datos que permite su deducción (OSPAR 2008).

En su comienzo la base de datos incluía los valores de cores profundos del Mar de Barents, el Océano Ártico, el Mar del Norte y el Mar Báltico (Aptdo 4.2.2 Desarrollo histórico.) y no fue hasta 2013 que a estos datos se les sumó nueva información procedente de cores de Francia, Escocia y Noruega.

Es sin embargo en este momento, pasados veinte años desde los primeros pasos en el establecimiento de BC y con la bases de datos algo más completa cuando en una reunión del WGMS se incide en la necesidad de aumentar la base de datos y se presenta la posibilidad de una deducción más local de los valores BC (ICES-WGMS 2009; OSPAR 2009).

Los mecanismos para ampliar la base de datos ya se establecían en 1996 (Taller de OSPAR/ICES celebrado en Hamburgo) y definían, en el caso de los sedimentos, dos caminos razonables para la obtención de valores BC:

- a) Valores background por evaluación de testigos de sedimentos.
- b) Valores background determinados en áreas prístinas.

Principalmente la selección de uno u otro procedimiento vendrá determinada por condicionamientos locales, así Davies en su trabajo para la determinación de valores referencia/*background* para UK (Davies 2004), defendía la posibilidad de localizar en la costa británica, espacios limpios, alejados de industrias y grandes poblaciones y por tanto susceptibles de ser empleados como zonas prístinas para la determinación de valores *background*. En España los inconvenientes de asumir zonas prístinas nos encaminan como mejor solución al uso de testigos de sedimentos.

1. Materiales y métodos.

1.1. Áreas de Estudio.

Las costas gallega y andaluza las dos bañadas por el Océano Atlántico abarcan el área de trabajo del presente estudio. Ambas costas presentan características que las hacen únicas difiriendo principalmente en lo abrupto de la costa gallega frente a la costa baja andaluza dominada por las llanuras de las desembocaduras de los ríos Guadiana y Guadalquivir.

Desde Estaca de Bares (A Coruña) hasta la frontera portuguesa se extiende un tramo de costa muy recortado, con profundas ensilladuras que llegan a penetrar hasta 35 km en tierra y grandes acantilados. Las rías gallegas constituyen un relieve montañoso que llega hasta el mar sin apenas dejar lugar a llanuras costeras. Las principales playas de la costa se encuentran resguardadas de los temporales en el interior de las rías o rellenando los acantilados.

La franja litoral andaluza o región del Golfo de Cádiz, se extiende desde la desembocadura del río Guadiana en Ayamonte junto a la frontera portuguesa hasta Tarifa (Cádiz), tiene principalmente tramos de costa baja y arenosa que se corresponden con las llanuras de las desembocaduras de los ríos Guadiana y Guadalquivir. La presencia de marismas, y dunas que llegan incluso a alcanzar una treintena de metros de altura, son una reminiscencia del antiguo lago y la restinga que lo cerraba.

Dentro de estas dos zonas geográficas se describirán cinco áreas: Ría de Arousa, Ría da Coruña, Ría de Pontevedra, Ría de Vigo y Golfo de Cádiz, que se muestrearon de un modo intensivo en campañas separadas, realizando un barrido del sedimento superficial y recogiendo testigos de sedimentos en aquellas zonas donde la granulometría del sedimento lo permitía.

1.2. Muestras recogidas.

La toma de muestras se realizó con una draga Box-corer que dispone de un cajetín para la toma de muestra con unas dimensiones de 16x10 cm y permite obtener testigos de hasta 30 cm de profundidad.

El primero de los muestreos se desarrolló en la Ría de Arousa a bordo del B/O J.M. Navaz en una campaña realizada los días 20 y 26 de Mayo y 15 de Junio del 2011 respectivamente, campaña en la que se tomaron muestras superficiales en 37 localizaciones (Figura IV- 1) y testigos en más de 30 posiciones. Las muestras de esta zona se identificaron con el código AR seguidas de un número que identifica la posición de muestreo.

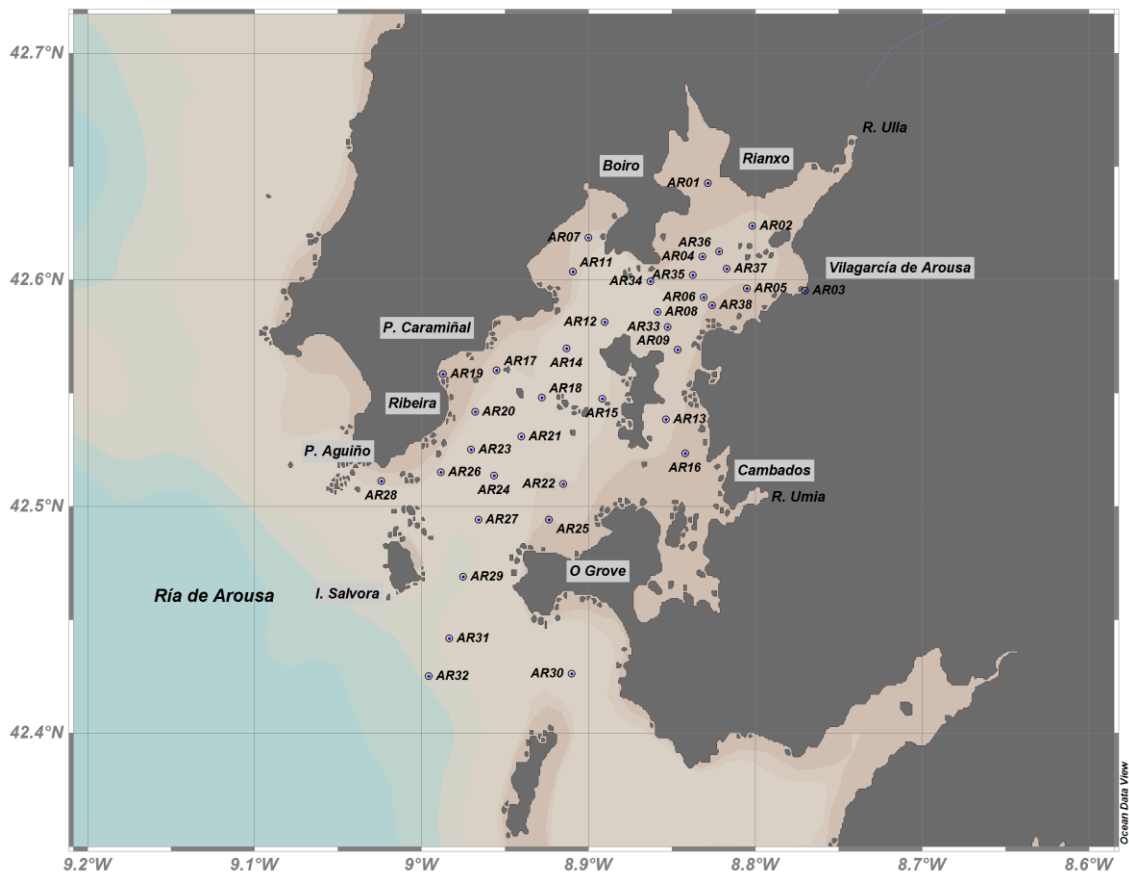


Figura IV- 1: Mapa de la Ría de Arousa y situación de las estaciones de muestreo.

La toma de muestra en la Ría da Coruña se realizó a bordo del B/O Lura, en una sola campaña realizada durante los días 3, 4 y 5 de julio del año 2012. Se muestrearon superficialmente 26 estaciones (Figura IV- 2) y se recogieron 15 testigos de sedimentos.

Las estaciones se identifican con el código SC (Sedimento Coruña) y un número que identifica su posición, aumentando a medida que recorremos las Rías de sur a norte y tres últimas estaciones SC25, SC26 y SC27 en el exterior de la Ría.

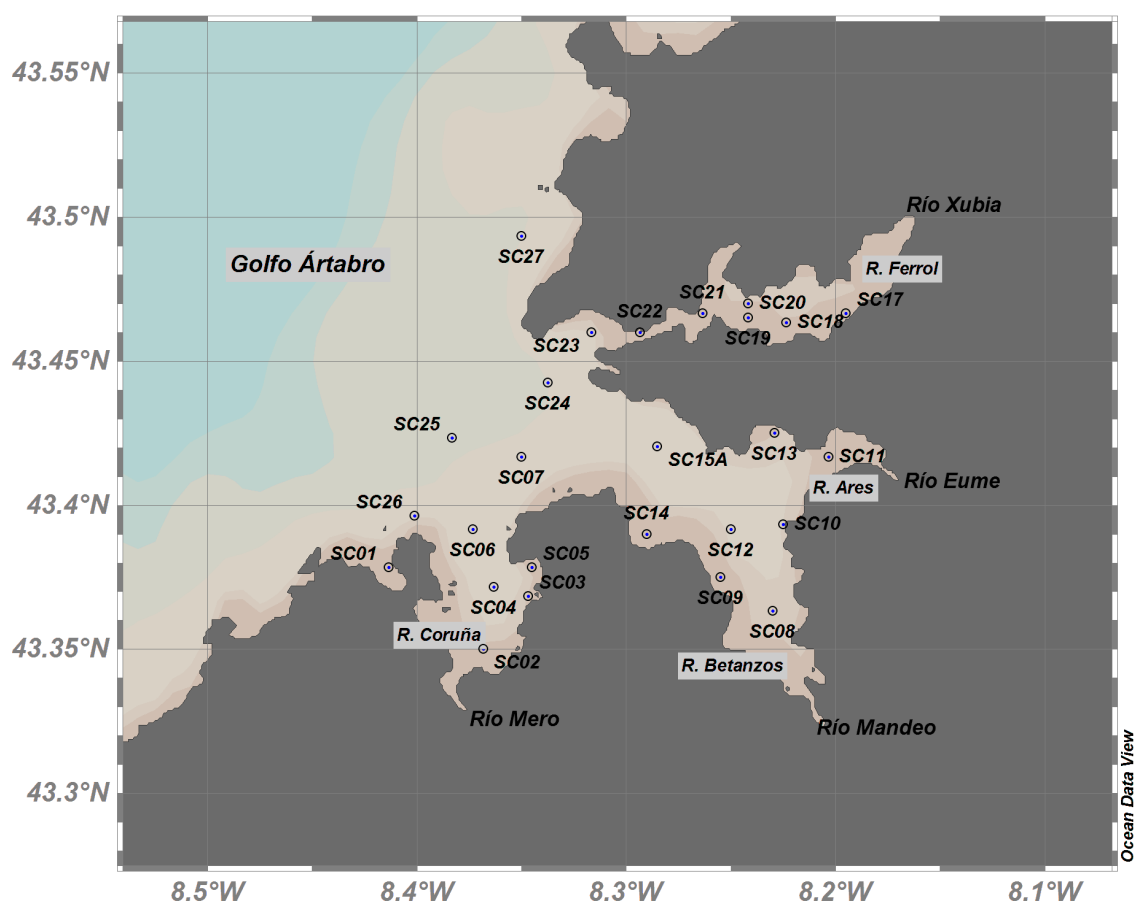


Figura IV- 2: Mapa de la Ría da Coruña y situación de las estaciones de muestreo.

La Ría de Pontevedra se muestreó a bordo del B/O J.M. Navaz durante los días 27 y 29 de Junio de 2012. Se recogieron muestras superficiales en 18 estaciones (Figura IV- 3) y testigos en cinco de ellas.

Las muestras se identifican con el código SP (Sedimento de Pontevedra) y un número que identifica su posición, aumentando generalmente a medida que nos alejamos del interior de la ría; con la excepción de las estaciones SP17 y SP18, situadas entre bateas.

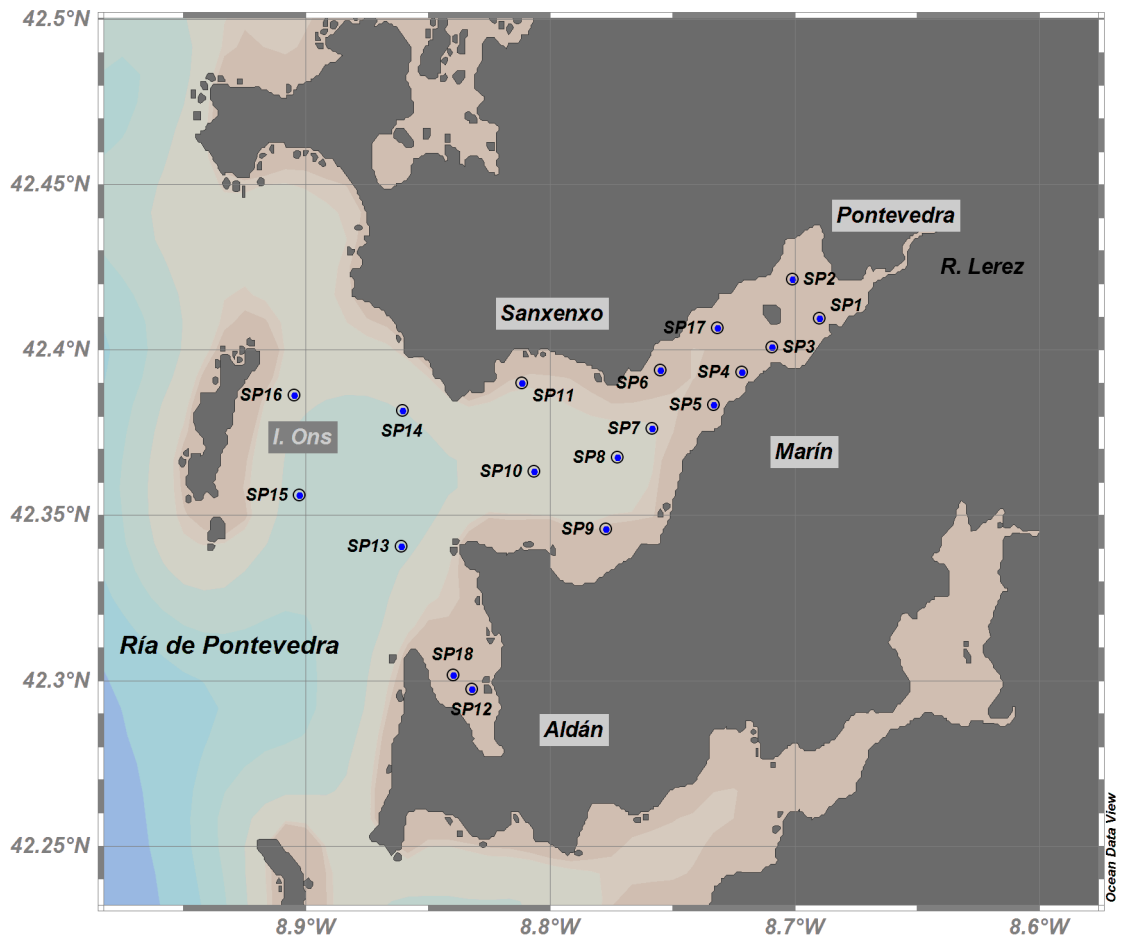


Figura IV- 3: Mapa de la Ría de Pontevedra y situación de las estaciones de muestreo.

La campaña desarrollada a bordo del J.M Navaz los días 6 y 7 de octubre del 2011, permitió obtener muestras en la Ría de Vigo. Se recogieron un total de 25 muestras de sedimento superficial y tres testigos de sedimento cuya posición se muestra en la Figura IV- 4.

Las estaciones se nombraron con el código SV (Sedimentos Vigo) seguido de un número que identifica la posición. En las estaciones SV09, SV17 y SV29 se recogieron los testigos de sedimento.

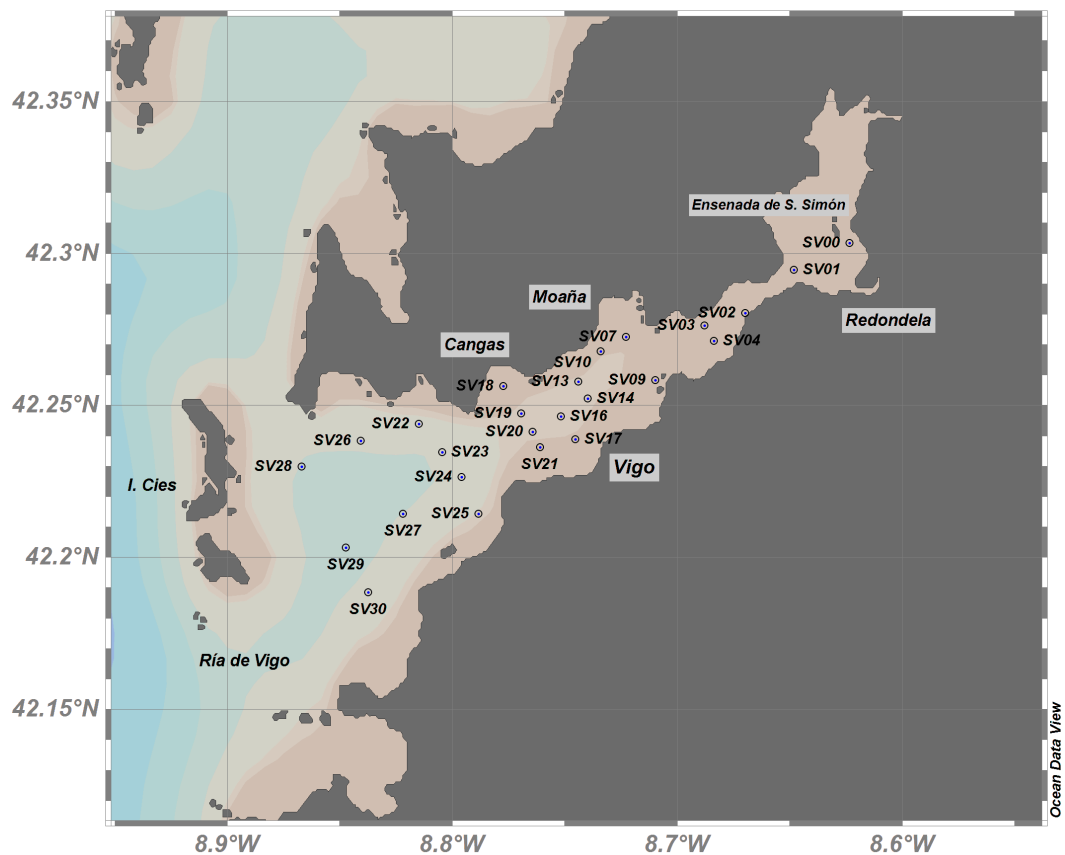


Figura IV- 4: Mapa de la Ría de Vigo y situación de las estaciones de muestreo.

El Golfo de Cádiz se visita anualmente ya que es una de las áreas estudiadas dentro del programa de monitoreo que tiene encargado el Instituto Español de Oceanografía; dentro de esta rutina se realizaron dos campañas especiales; durante los muestreos realizados en los años 2011 y 2012 además de recoger muestra superficiales de todas las estaciones que pueden verse en la Figura IV- 5, un total de 33, se recogieron también diversos testigos de sedimento.

Las estaciones de esta región se identificarán con el código SS (Sedimento Sur).

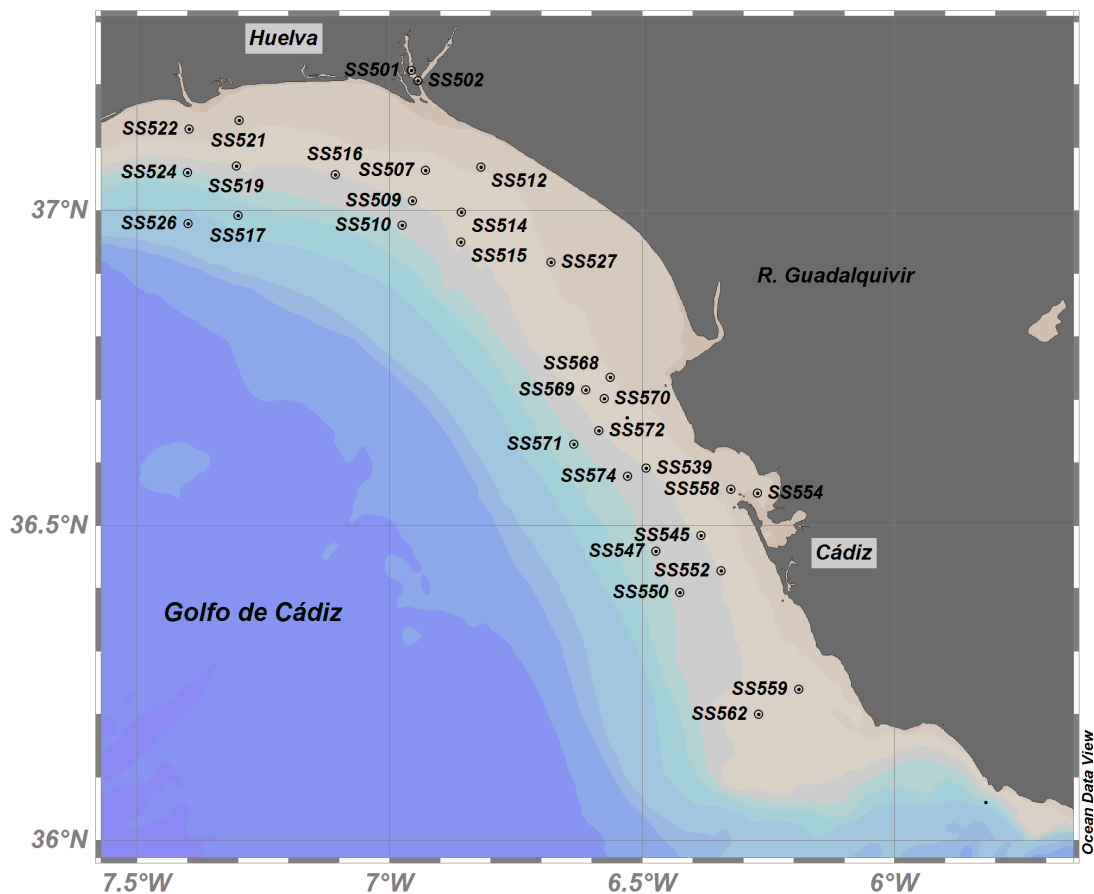


Figura IV- 5: Mapa del Golfo de Cádiz y situación de las estaciones de muestreo.

2. Resultados.

La determinación de valores de fondo exige la disponibilidad de muestras que presenten concentraciones asimilables a una etapa previa al desarrollo industrial; para ello debían analizarse todas las capas de sedimentos necesarias hasta obtener la certeza de haber alcanzado el nivel de fondo.

Los valores que se presentan en la Tabla IV- 1 identifican zonas limpias con valores que son en su mayoría inferiores 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, por ello se seleccionó esta cifra como valor límite para la concentración suma de 35 PAHs en las capas a estudiar y de este modo poder preseleccionar las estaciones más adecuadas para el estudio de valores de fondo.

Esta búsqueda comienza con la caracterización del sedimento superficial disponible, describiendo las zonas de trabajo para a continuación analizar los testigos de sedimentos y finalmente establecer los valores de fondo.

El sedimento superficial se describió según su composición granulométrica, contenido en materia orgánica y presencia de PAHs. La metodología para la determinación de los parámetros complementarios aparece descrita en el apartado 3. Determinación de parámetros complementarios (pág. 81) y el análisis de los PAHs siguió el protocolo definido en Viñas, 2010 que permite la determinación de la concentración de 13 PAHs (Phe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chry, BeP, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA e IP) por HPLC con detector de fluorescencia de longitud de onda programable.

Tabla IV- 1: Comparación de PAHs estudiados y las concentraciones encontradas en testigos de sedimentos.

Localización	Longitud o datación	nº PAHs estudiados	Mínimas concentraciones determinadas	Referencia
Puget Sound, Estados Unidos 1991	1800-1990	n.d	[BaPyr] < 5 µg/kg	(Yake 2001)
Arkona Basin, Baltic Sea 1996	52.5cm	35 ^a	[Σ ₁₅ PAHs] < 100 µg/kg	(Ricking & Schulz 2002)
Bay Biscay 2002	40cm-1800	13		
Andean Lake, Chile 2002	26cm 1935-2001	15	[Σ ₁₅ PAHs] = 221 µg/kg	(Quiroz et al. 2005)
Estuario del Río Yangtze, China 2003	1930-2000	16 ^b	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 40 µg/kg	(Guo et al. 2007)
Coastal area China Sea, China 2003	1860-2000	16 ^b	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 60 µg/kg	(Guo et al. 2007)
Gulf of Thailand 2004	40-85cm ~1940-2000	16	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 20 µg/kg	(Boonyatumanond et al. 2007)
Loch Etive, Scotland	100cm	39 ^a	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 71.4 µg/kg	(Webster et al. 2008)
Barent Sea 2006	60cm	28 ^a	[Σ ₂₈ PAHs] ~ 20 µg/kg	(Boitsov, H K B Jensen, et al. 2009)
Fortaleza Mangrove, Brasil 2006	25-45cm	17	[Σ ₁₇ PAHs] ~ 3.04 µg/kg	(Cavalcante et al. 2009)
Admiralty Bay, Antártica 2005-06	55cm 1860	11	[Σ ₁₁ PAHs] < 6.0 µg/kg	(C C Martins et al. 2010)
Port Klang, Malaysia 2007	21 & 42 cm 1953-2007	22 ^a	[Σ ₂₂ PAHs] ~ 7.37 µg/kg	(Sakari et al. 2010)
Lake Hongfeng, China 2006	20cm 1980-2004	16 ^b	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 2936 µg/kg	(Guo et al. 2011)
Pichivaram Mangrove, India	25-80cm 1825-2000	16	n.d	(Ranjan et al. 2012)
Tebrau Strait, Malaysia 2007	64&56 cm 1728-2007	18 ^a	[Σ ₁₈ PAHs] ~ 3.51 µg/kg	(Sakari et al. 2012)
Norway 1992-96	<50cm	29 ^a	[Σ ₂₉ PAHs] ~ 9.5 µg/kg	(Boitsov et al. 2013)
Eastern Mediterranean July 2007	~1500	23 ^a	[Σ ₂₃ PAHs] ~ 5.7 µg/kg	(Azoury et al. 2013)
Haizhou Bay, China 2010	65cm ~1965-2010	16 ^b	[Σ ₁₆ PAHs] ~ 72.51 µg/kg	(Zhang et al. 2013)
Hecate Strait, Canada Setiembre, 2003	55cm	20	[Σ ₂₀ PAHs] ~ 42 µg/kg	(Yunker et al. 2014)
Bohai Sea, China 2011	30cm	16 ^b	[ΣPAHs] ~ 2.7 µg/kg	(Duan et al. 2015)
Baffin Bay, Canadian Artic 2008-09	17-36cm	28	[Σ ₂₈ PAHs] ~ 341 µg/kg	(Foster et al. 2015)
Nador Lagoon, Morocco 2009	50cm ~1917-2007	15	[Σ ₁₅ PAHs] ~ 21.6 µg/kg	(Giuliani et al. 2015)
Beibu Gulf, China	50cm	15	[Σ ₁₅ PAHs] ~ 10.5 µg/kg	(Li et al. 2015)

n.d: no disponible, no está especificado en la publicación. a: incluye compuestos metilados. b: PAHs definidos por la US EPA.

La caracterización del sedimento superficial ayudó en la preselección de las zonas más adecuadas para el estudio del perfil completo de sedimento. Con esta primera identificación de los que podrían ser testigos de sedimentos apropiados se comenzó la determinación de hidrocarburos presentes en las capas de sedimentos disponibles. En ocasiones esta caracterización identificaba sedimento con niveles de PAHs más elevados de lo esperado en base a los datos de superficie y hacía necesaria la selección de un nuevo testigo para la obtención de un sedimento adecuado.

Las distintas muestras se nombraron en función del testigo de sedimento al que pertenecen y la capa que representan tal y como se describe en la Figura IV- 6.

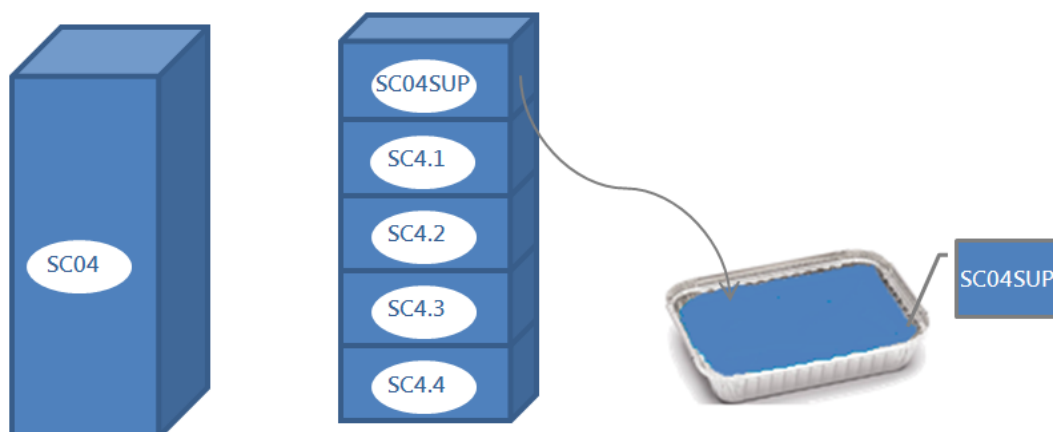


Figura IV- 6: Esquema de obtención y nomenclatura de las distintas capas de un testigo de sedimento.

La presentación de la información se realiza zona por zona, mostrando para cada una de ellas, en primer lugar la caracterización del sedimento superficial con los valores de composición granulométrica, contenido en materia orgánica y concentración de PAHs para, a continuación, comenzar con las determinación de las

capas de sedimentos de los diversos cores necesarios hasta llegar a la obtención de los valores de fondo para cada una de las áreas.

En el apartado final se combinarán los valores de fondo, obtenidos en las diferentes zonas geográficas, para la presentación de un valor de fondo común y por tanto aplicable para toda la zona estudiada.

Estos nuevos valores son comparados con los que en la actualidad dispone OSPAR para sus evaluaciones del medio marino en la zona del Atlántico Noreste.

2.1. Ría de Arousa

2.1.1. Sedimento superficial.

En la Figura IV- 7 se presenta la composición granulométrica expresada como % de sedimento con tamaño de grano inferior a 63 μm . En general toda el área de la **Ría de Arousa** resulta una zona donde abundan los finos en el área interna (55-80 %) y aparecen las arenas en el exterior de la ría y en algunos puntos próximos a Cambados y a O Grove.

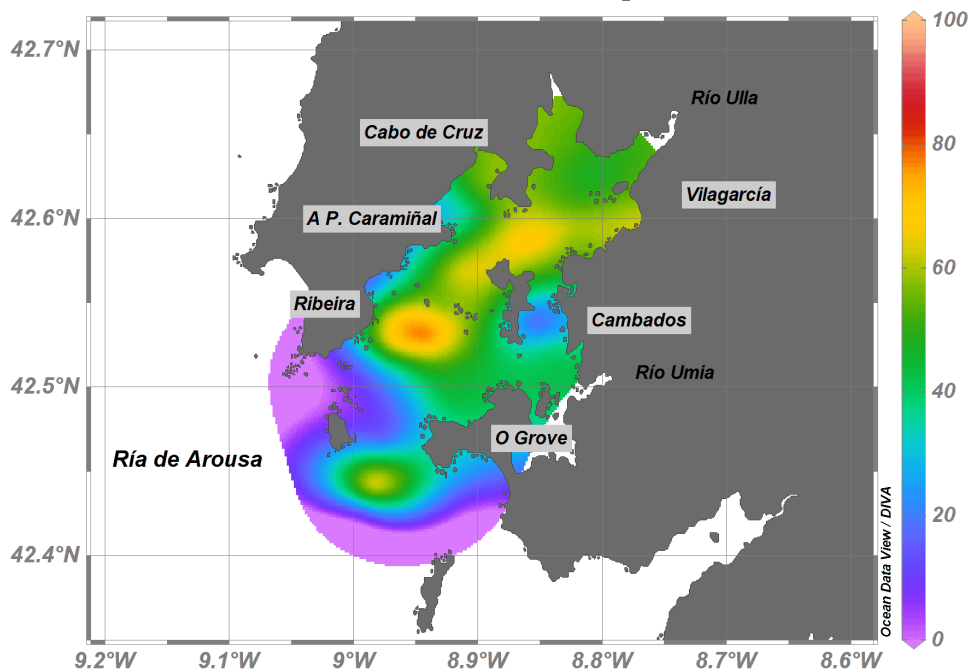


Figura IV- 7: Mapa de isótopos de la composición granulométrica (% < 63 μm) en la Ría de Arousa.

En cuanto al contenido en hidrocarburos, expresado como suma de 13 PAHs, determinados según Viñas et al. 2010, el punto de mayor concentración de la Ría de Arousa se encuentra al norte de Pobra do Caramiñal en la ensenada interior que se forma (Figura IV-8). Esta ría presenta una gran dispersión con concentraciones que llegan a superar los 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en la zona de Cabo de Cruz y que se mantienen por debajo de los 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en el exterior de la ría.

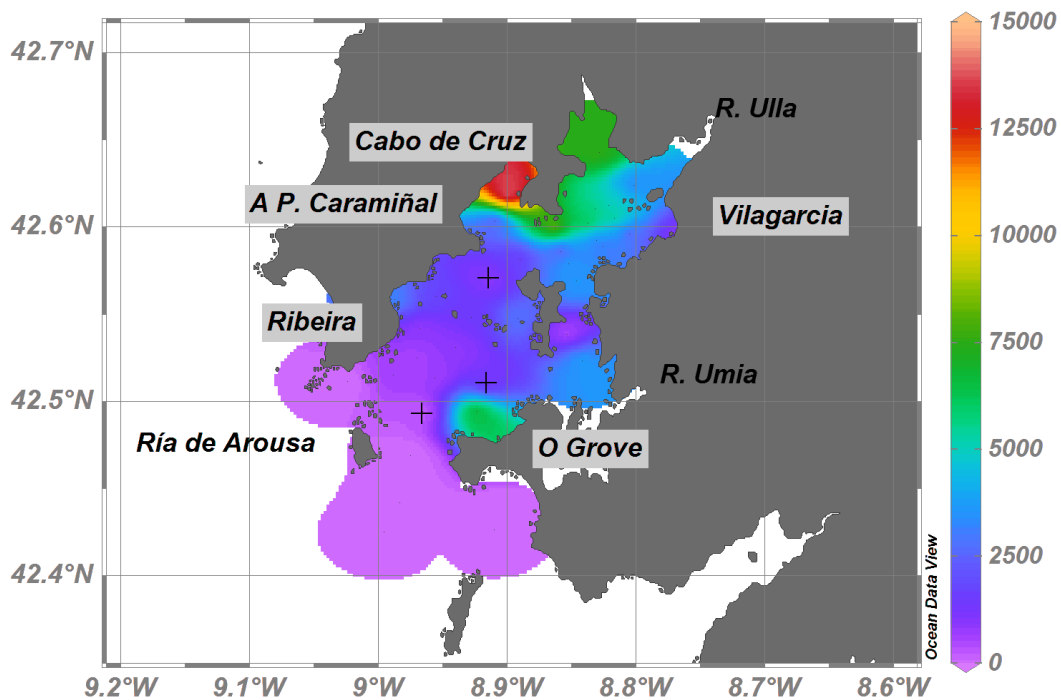


Figura IV- 8 : Mapa de isocóncas de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en la Ría de Arousa.

En el mapa se identifica la posición de tres estaciones (marcados con un símbolo +) que, cómo se verá más adelante, serán importantes en la determinación de los valores fondo.

2.1.2. Testigos de sedimentos.

En la Figura IV- 9 puede observarse el perfil de concentración de PAHs, expresada por el valor de la suma de la concentración de los 35 PAHs analizados, en cinco testigos de sedimentos muestreados en la Ría de Arousa.

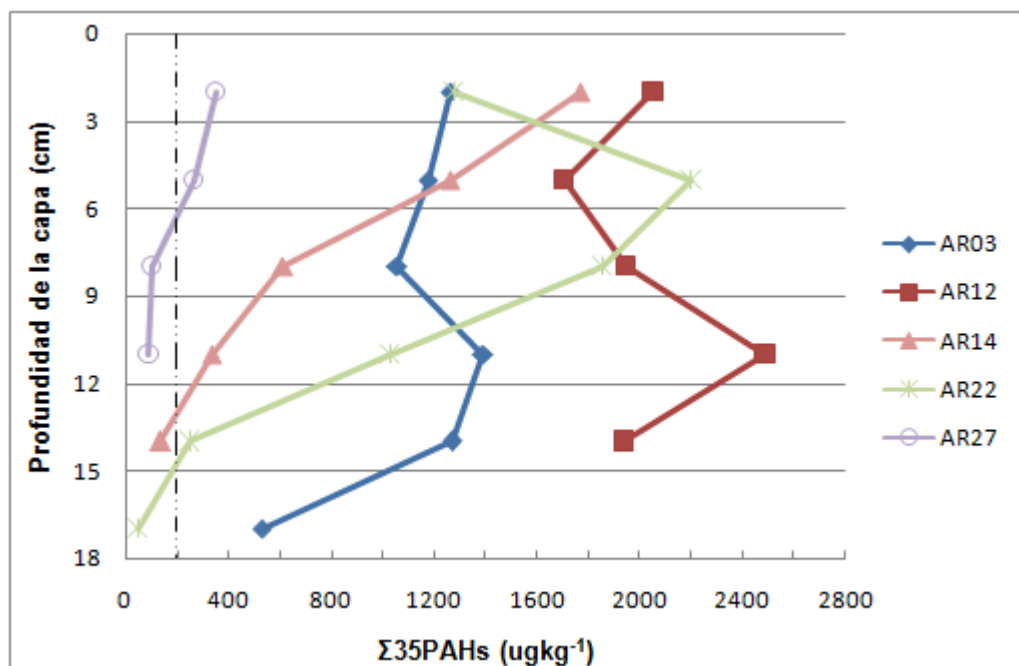


Figura IV- 9: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Arousa.

Con el objetivo de encontrar aquel sedimento que presentase menores valores de concentración de PAHs se seleccionaron aquellas posiciones que superficialmente presentaban valores bajos de concentración y también los testigos de sedimentos que se componían de un mayor número de capas, ya que nos permitían alcanzar un sedimento más profundo y previsiblemente con concentración bajas de hidrocarburos. Los testigos recogidos en las estaciones AR03 y AR22 se componían de 6 capas y se esperaba poder encontrar en las capas más profundas sedimento apropiado para la determinación de los valores de fondo. Se puede observar en la Fig IV.9 que el testigo AR22 respondió de un modo acorde a lo esperado, presentando una disminución de la concentración con la

profundidad; no así la estación AR03 que a pesar de disponer de 6 capas de sedimento y apreciarse un descenso en la suma de PAHs a lo largo del testigo no se logra alcanzar un nivel bajo de concentración de PAHs. Tampoco resulta válido el testigo muestreado en la estación AR12 para el que a pesar de apreciarse una tendencia en la que la concentración disminuye para las capas más profundas en éstas no se alcanza un valor lo suficientemente bajo como para poder ser asimilado a una situación prístina.

Se descartaron, por este motivo, los testigos de sedimentos precedentes de las estaciones AR03 y AR12. El testigo recogido en la estación AR03, situada muy próxima al puerto de Vilagarcía, muestra una evolución irregular que podría ser debida a dragados efectuados en el puerto para recuperar la operatividad y seguridad en la navegación, lo que empeora aun más la validez de este testigo. El testigo muestreado en la estación AR12 presenta para la capa superficial valores altos de concentración para la suma de los 35 PAHs analizados, y tras al análisis de sus cuatro capas la concentración total tampoco decrece a valores inferiores a los 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Finalmente fueron adecuados los testigos tomados en las estaciones AR14, AR22 y AR27. En estos tres testigos una o dos de sus capas más profundas presentan valores inferiores a 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y se seleccionaron como apropiadas para realizar los estudios que permitirían la deducción de los valores de fondo.

Con la finalidad de conocer el tipo de sedimento escogido y poder obtener una descripción del mismo que acompañe a los valores de fondo obtenidos; las capas de los sedimentos que formarán parte de la deducción de los nuevos valores BC fueron caracterizadas según los parámetros complementarios de: composición granulométrica,

porcentaje de materia orgánica, hidrógeno y nitrógeno. Estos datos se recogen en la Tabla IV- 2.

Tabla IV- 2: Parámetros complementarios de las capas de los testigos de Ría de Arousa.

Muestra	% <63 μm	% TOC	%H	%N
AR14SUP	68.59	2.89	5.79	0.37
AR14.1	77.40	2.84	5.07	0.34
AR14.2	70.95	2.77	6.62	0.30
AR14.3	75.45	2.71	4.30	0.32
AR14.4	80.42	3.02	5.09	0.34
AR22	43.68	2.45	4.81	0.32
AR22.1	50.22	2.39	5.47	0.32
AR22.2	45.01	2.04	5.55	0.27
AR22.3	54.42	1.86	4.03	0.25
AR22.4	56.84	1.96	5.17	0.21
AR27	22.16	1.22	3.85	0.16
AR27.1	21.97	0.99	3.81	0.13
AR27.2	27.06	0.90	4.03	0.11
AR27.3	26.90	1.00	4.50	0.13

Con la identificación y caracterización de los testigos apropiados y determinada la concentración presente de cada uno de los 35 PAHs en las capas que los forman, se disponía de la información para realizar una primera aproximación a los valores BC de la zona. Estos datos se recogen en las Tabla IV- 3, Tabla IV- 4 y Tabla IV- 5.

Tabla IV- 3: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.

PAHs µg/kg d.w.	AR 14	AR 22	AR 27	mediana AR
Naph	2.65	1.41	3.80	2.65
Biph	1.87	1.09	1.82	1.82
Acy	0.13	0.27	0.10	0.13
Ace	0.22	0.17	0.31	0.22
Flu	1.63	0.34	1.57	1.57
DBT	1.45	0.30	1.32	1.32
Phe	6.97	1.64	4.67	4.67
Ant	2.28	0.68	1.51	1.51
Fla	8.01	2.45	5.80	5.80
Pyr	7.33	2.38	5.36	5.36
BcPhe	0.94	0.37	0.78	0.78
BaA	3.62	1.68	2.64	2.64
Triph+Chry	4.23	1.08	3.21	3.21
BbF	10.7	1.87	7.75	7.75
BkF	4.42	1.17	3.64	3.64
BeP	4.99	0.87	3.75	3.75
BaP	5.06	0.60	3.09	3.09
Per	41.1	23.7	5.48	23.7
IP	4.54	1.18	3.08	3.08
DBahA	1.15	0.21	0.86	0.86
BghiP	5.09	1.11	3.86	3.86

Tabla IV- 4: Valores de PAHs alquilados individuales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.

PAHs µg/kg d.w.	AR 14	AR 22	AR 27	mediana AR
2-MNaph	2.10	1.09	3.12	2.10
1-MNaph	0.94	0.52	1.29	0.94
2,3-MNaph	0.68	0.35	0.94	0.68
2,3,6-MNaph	0.69	0.22	0.60	0.60
4-MDBT	1.08	0.13	1.19	1.08
2-MPhe	2.61	0.76	2.02	2.02
2,8-MDBT	5.60	0.41	4.99	4.99
1,6-MPhe	0.76	0.21	1.02	0.76
2,4,7-MDBT	0.08	0.09	0.26	0.09
1,2,8-MPhe	0.14	0.25	0.39	0.25
1-MPyr	0.54	0.20	0.61	0.54
2-MChry	1.49	0.29	1.82	1.49
7,12-MBaA	0.71	0.13	0.26	0.26

Tabla IV- 5: Valores de concentración para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Arousa.

PAHs µg/kg d.w.	AR 14	AR 22	AR 27	mediana AR
C1-Naph	3.28	1.58	3.14	3.14
C2-Naph	6.67	6.26	6.78	6.67
C3-Naph	3.13	1.86	2.79	2.79
C1-Phe	7.51	2.50	5.26	5.26
C2-Phe	4.49	1.61	3.82	3.82
C3-Phe	3.76	4.73	5.58	4.73
C1-DBT	5.83	0.23	4.96	4.96
C2-DBT	18.24	10.4	15.5	15.5
C3-DBT	1.80	2.02	3.45	2.02
C1-Fla/Pyr	6.85	2.63	6.27	6.27
C1-BaA/Chry	4.80	2.23	5.42	4.80
C2-BaA/Chry	15.0	5.74	7.74	7.74

2.2. Ría de A Coruña

2.2.1. Sedimento superficial

En el área del **Golfo Ártabro** encontramos que las zonas más fangosas coinciden con las bocanas de los ríos, especialmente los ríos Mandeo y Eume (Figura IV- 10). Se aprecia también una lengua de sedimento con un porcentaje en torno al 30 % de sedimentos finos entre las rías da Coruña y Betanzos, rodeada por arenas (porcentaje de finos menor al 20 %).

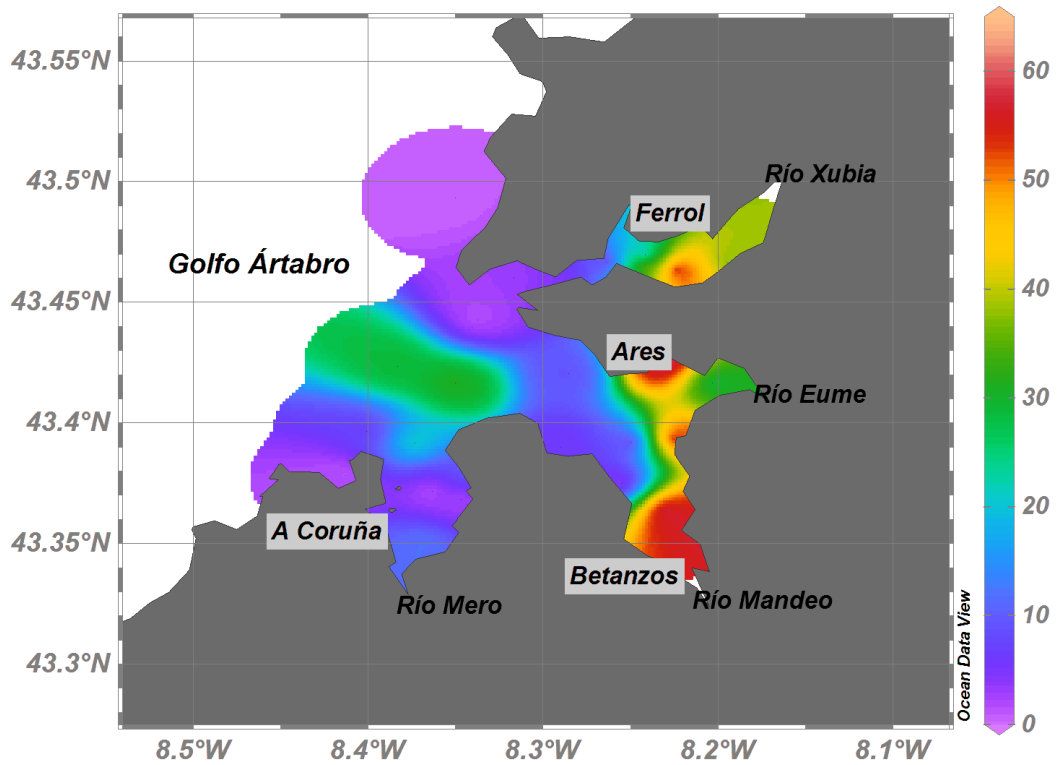


Figura IV- 10: Mapa de isótopos de la composición granulométrica (% <63 μm) en la Ría da Coruña.

En cuanto a la presencia de hidrocarburos, la zona del Golfo Ártabro (Figura IV- 11) se presenta como una de las áreas con las concentraciones más bajas de entre las estudiadas, con una concentración total, expresada como suma de 13 PAHs, inferior a 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ exceptuando el interior de la Ría de Ferrol que llega a alcanzar valores en torno a los 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

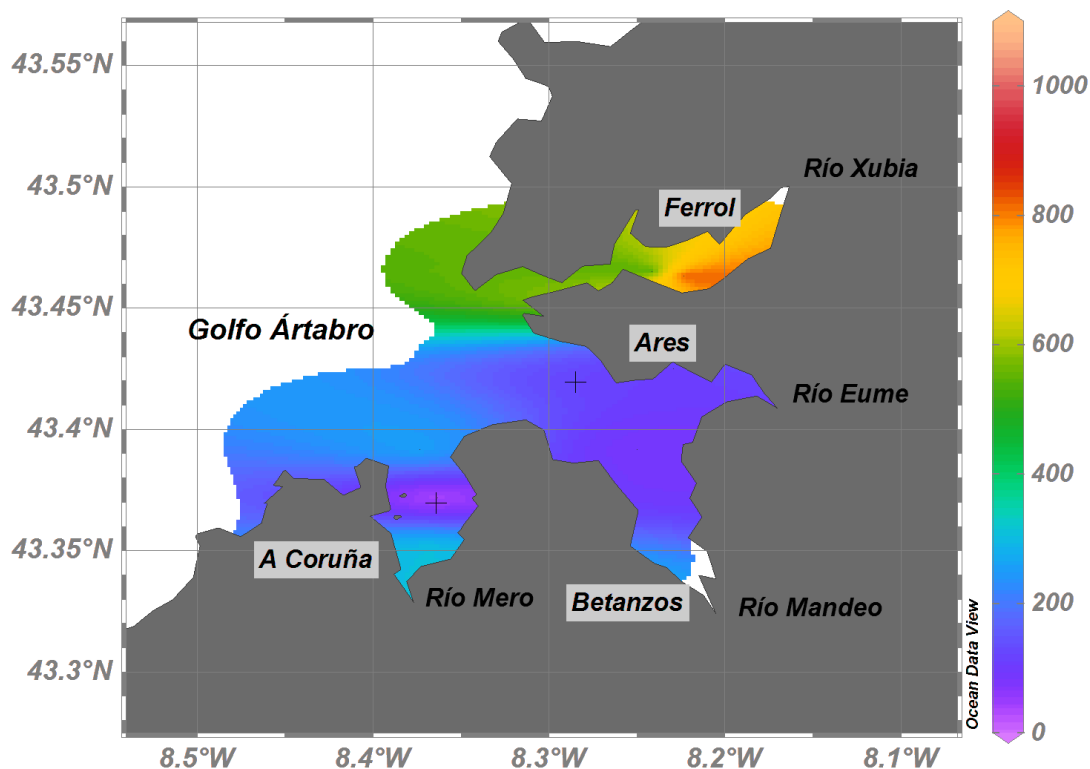


Figura IV- 11: Mapa de isolíneas de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en el Golfo Ártabro.

En el mapa aparece señalada la posición (+) de dos estaciones que se encuentran en zonas de baja concentración indicando las zonas menos afectadas por los aportes antropogénicos y que más adelante veremos serán determinantes para la obtención de los valores de fondo.

2.2.2. Testigos de sedimentos.

Procedentes de la Ría da Coruña se analizaron las distintas capas de tres testigos con el propósito de seleccionar un sedimento óptimo para el estudio. Los tres testigos estudiados fueron SC04, SC15 y SC18. El testigo procedente de la estación SC18 presenta un gran descenso en la suma de concentración de los 35 PAHs, desde valores superiores a 4000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ llega hasta por debajo de los 650 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sin embargo se queda por encima de lo adecuado para el estudio. Todas las capas de los otros dos testigos estudiados, SC4 y SC15, presentan valores inferiores a 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, por lo que resultaban adecuados para el estudio a desarrollar.

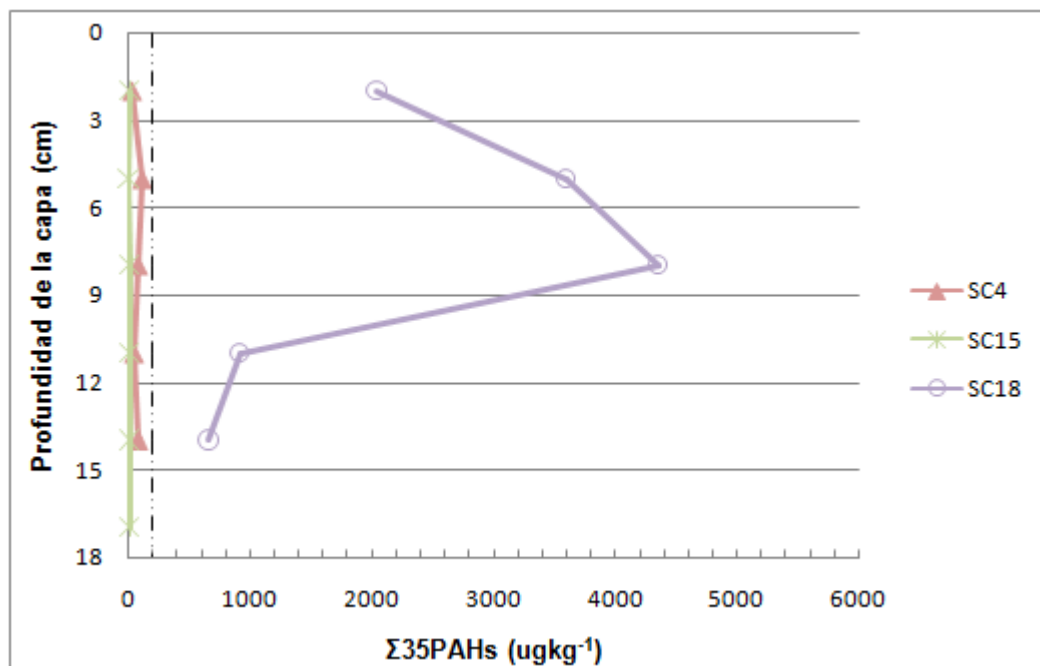


Figura IV- 12: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría da Coruña.

Con la finalidad de conocer las características de los sedimentos escogidos, las cuatro capas del testigo de la estación SC4 y las cinco capas de la estación SC15 fueron analizadas en términos de composición granulométrica, contenido en carbono orgánico total, hidrógeno y nitrógeno. Datos que se muestran en la Tabla IV- 6.

Tabla IV- 6 : Parámetros complementarios de las capas de los testigos de Ría da Coruña.

Muestra	% <63 μm	% TOC	%H	%N
SC4SUP	1.00	0.21	6.98	0.12
SC4.1	11.6	0.21	4.08	0.05
SC4.2	8.88	0.18	4.77	0.03
SC4.3	6.59	0.17	3.75	0.04
SC4.4	6.84	0.15	3.97	0.02
SC15SUP	9.15	0.10	5.02	0.03
SC15.1	1.45	0.13	3.87	0.03
SC15.2	1.76	0.12	4.62	0.03
SC15.3	1.52	0.11	4.04	0.03
SC15.4	1.16	0.10	3.23	0.05
SC15.5	1.74	0.11	3.68	0.03

Las determinaciones de los 35 PAHs de estudio aportaron los valores que se presentan en las Tabla IV- 7, Tabla IV- 8 y Tabla IV- 9 y que formarán parte del conjunto final de datos que permitirán la derivación de los valores de fondo.

Tabla IV- 7: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.

PAHs µg/kg d.w.	SC 04	SC 15	mediana SC
Naph	2.22	1.77	1.99
Biph	0.71	0.51	0.61
Acy	0.08	0.04	0.06
Ace	0.15	0.21	0.18
Flu	0.77	0.60	0.68
DBT	0.09	0.09	0.09
Phe	1.66	1.37	1.52
Ant	0.67	0.30	0.48
Fla	1.19	0.62	0.91
Pyr	0.68	0.63	0.66
BcPhe	0.79	0.12	0.45
BaA	0.73	0.33	0.53
Triph+Chry	2.38	0.76	1.57
BbF	3.35	1.85	2.60
BkF	1.73	0.65	1.19
BeP	2.84	0.53	1.69
BaP	1.00	0.68	0.84
Per	0.69	0.22	0.46
IP	1.74	0.94	1.34
DBahA	1.73	0.70	1.22
BghiP	1.59	0.68	1.14

Tabla IV- 8: Valores de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.

PAHs µg/kg d.w.	SC 04	SC 15	mediana SC
2-MNaph	6.52	3.67	5.10
1-MNaph	5.56	2.70	4.13
2,3-MNaph	1.81	0.61	1.21
2,3,6-MNaph	0.82	0.47	0.64
4-MDBT	0.14	0.14	0.14
2-MPhe	0.16	0.16	0.16
2,8-MDBT	0.76	0.26	0.51
1,6-MPhe	0.59	0.07	0.33
2,4,7-MDBT	0.04	0.04	0.04
1,2,8-MPhe	0.04	0.04	0.04
1-MPyr	0.57	0.22	0.40
2-MChry	0.91	0.31	0.61
7,12-MBaA	0.22	0.11	0.16

Tabla IV- 9: Valores de concentración para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de A Coruña.

PAHs µg/kg d.w.	SC 04	SC 15	mediana SC
C1-Naph	6.19	7.31	6.75
C2-Naph	8.11	8.06	8.09
C3-Naph	3.20	2.58	2.89
C1-Phe	4.94	4.21	4.58
C2-Phe	7.46	4.35	5.91
C3-Phe	3.38	3.24	3.31
C1-DBT	1.11	0.49	0.80
C2-DBT	10.3	11.1	10.7
C3-DBT	1.10	0.74	0.92
C1-Fla/Pyr	1.67	1.16	1.41
C1-BaA/Chry	1.45	0.70	1.08
C2-BaA/Chry	3.03	1.91	2.47

2.3. Ría de Pontevedra

2.3.1. Sedimento superficial.

La **Ría de Pontevedra** (Figura IV- 13) presenta una composición granulométrica con gran variabilidad, mostrando en el interior de la ría en la costa próxima a la ciudad de Marín un porcentaje de finos inferior al 20 %, pero rodeada de zonas con porcentajes del 40 e incluso superior al 60 % de finos. La zona exterior de la ría parece tener un sector amplio con sedimentos con una composición granulométrica inferior al 20 % pero aparece también una pequeña zona, al sur de la Isla de Ons, con granulometrías que rondan el 60 %.

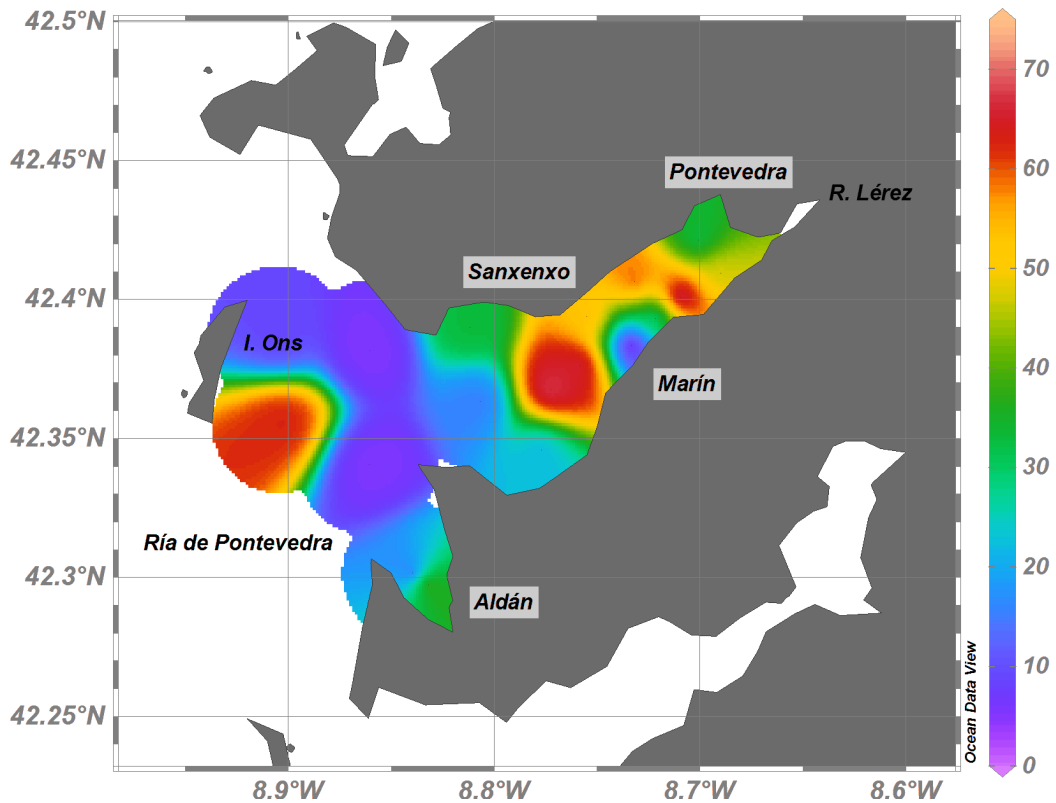


Figura IV- 13: Mapa de isolíneas de la composición granulométrica ($\% < 63 \mu\text{m}$) en la Ría de Pontevedra.

En la Ría de Pontevedra (Fig. IV.14) las mayores concentraciones se determinaron en sedimentos de la zona comprendida entre las ciudades de Pontevedra y Sanxenxo donde las concentraciones superaron los 2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para la suma de los 13 hidrocarburos analizados. Por otro lado presenta entornos limpios como son los alrededores de la Isla de Ons o la parte exterior de la Ría.

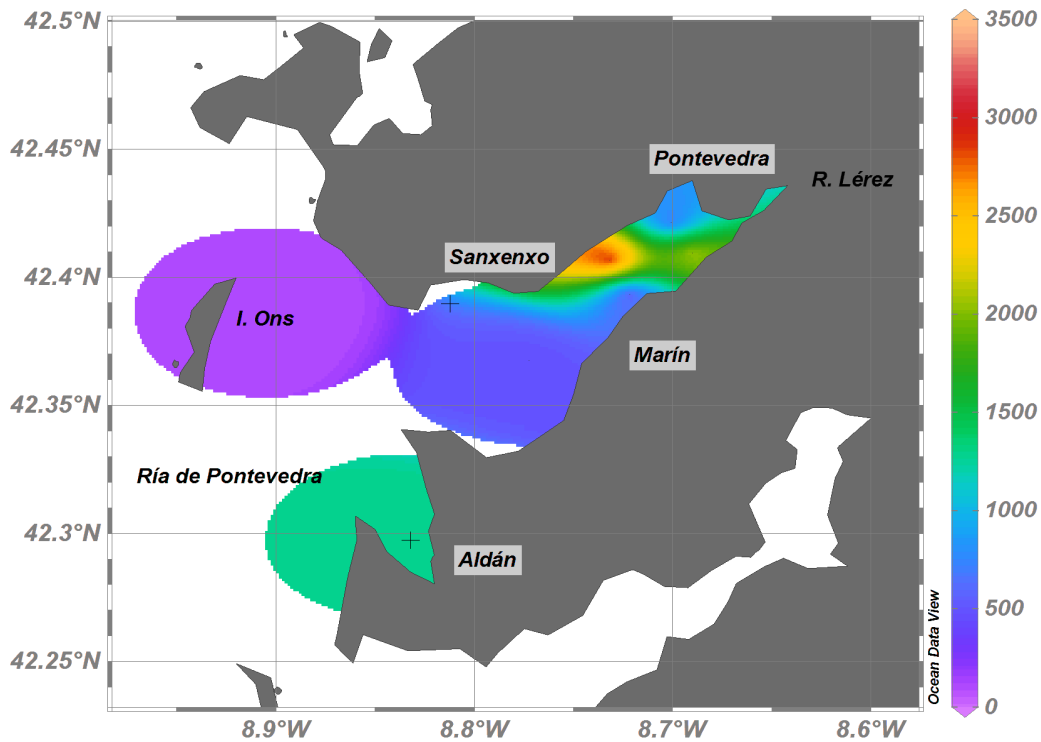


Figura IV- 14: Mapa de isótopos de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en la Ría de Pontevedra.

Se identifica en el mapa la posición de dos estaciones que, como más adelante se verá, presentan las características adecuadas de concentración no muy alta y adecuada composición granulométrica.

2.3.2. Testigos de sedimentos.

La facilidad con la que se pudieron seleccionar testigos óptimos en la Ría da Coruña tuvo su contrapunto en la Ría de Pontevedra. Se analizaron, cinco testigos de sedimentos recogidos en la ría, antes de poder localizar sedimentos con valores de concentración inferiores a 200 µg/kg, que pudieran permitir el estudio posterior.

Se analizaron todas las capas de los cinco testigos de sedimentos muestreados en la Ría de Pontevedra: SP01, SP04, SP08, SP11 y SP12. Las concentraciones determinadas incluso en los sedimentos de las capas inferiores de los testigos SP01 y SP04 se encontraban en valores altos por lo que fueron descartados. Los sedimentos recogidos en las estaciones SP08, SP11 y SP12 presentan una idónea disminución de la concentración determinada a medida que se analizan capas más profundas; de ellos, los sedimentos más profundos de SP11 y SP12 permitieron disponer de sedimento válido para la región. La Ría de Pontevedra presenta bastantes problemas de contaminación por lo que era de esperar que fuese difícil disponer de sedimento adecuado, se pudo conseguir gracias a que los testigos SP11 y SP12 se encuentran en zonas alejadas de emisiones urbanas y protegidos del tráfico marítimo.

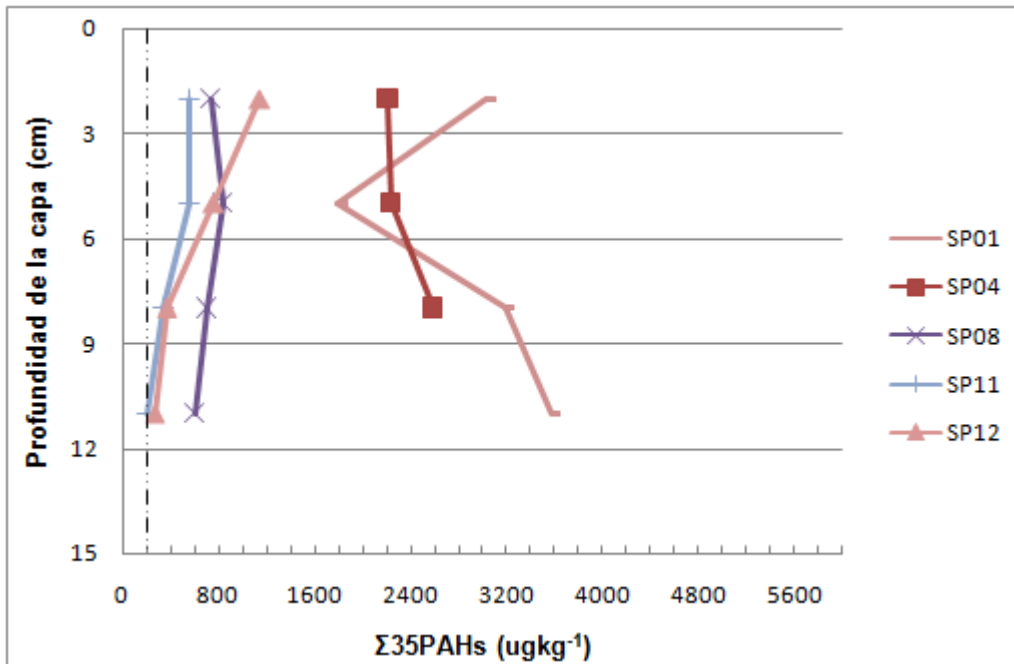


Figura IV- 15: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.

Todas las capas de los sedimentos escogidos fueron analizadas para realizar una caracterización de los mismos y conocer su composición granulométrica, contenido en materia orgánica y porcentajes de hidrógeno y nitrógeno. Los datos se muestran en la Tabla IV- 10.

Tabla IV- 10: Parámetros complementario de las capas de los testigos de la Ría de Pontevedra.

Muestra	% <63 μm	% TOC	%H	%N
SP11SUP	32.97	1.47	4.79	0.17
SP11.1	27.03	1.36	5.08	0.18
SP11.2	25.43	1.38	4.08	0.18
SP11.3	24.72	1.21	3.36	0.15
SP12SUP	42.24	2.24	4.52	0.34
SP12.1	27.04	1.53	4.03	0.24
SP12.2	33.09	1.82	4.00	0.27
SP12.3	45.01	2.36	6.94	0.30

Los dos testigos de sedimentos analizados en la Ría de Pontevedra aportaron los datos recogidos en la Tabla IV- 11, Tabla IV- 12 y Tabla IV- 13 para cada uno de los PAHs y grupos de hidrocarburos analizados. Como en los casos anteriores estos datos formarán parte del cálculo final de los valores BC.

Tabla IV- 11: Valores de PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.

PAHs µg/kg d.w.	SP 11	SP 12	mediana SP
Naph	5.57	4.96	5.26
Biph	2.18	2.06	2.12
Acy	0.63	0.49	0.56
Ace	2.19	1.95	2.07
Flu	2.32	2.72	2.52
DBT	2.88	2.12	2.50
Phe	15.1	19.0	17.1
Ant	6.05	7.26	6.65
Fla	28.3	50.6	39.4
Pyr	22.5	37.6	30.1
BcPhe	2.86	4.40	3.63
BaA	11.3	21.3	16.3
Triph+Chry	12.7	34.9	23.8
BbF	20.5	72.8	46.7
BkF	10.3	32.1	21.2
BeP	12.3	42.3	27.3
BaP	13.1	36.1	24.6
Per	9.7	15.4	12.5
IP	11.8	38.8	25.3
DBahA	4.12	14.1	9.11
BghiP	12.7	42.2	27.5

Tabla IV- 12: Valores de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.

PAHs µg/kg d.w.	SP 11	SP 12	mediana SP
2-MNaph	3.28	3.25	3.27
1-MNaph	2.65	1.91	2.28
2,3-MNaph	1.53	1.23	1.38
2,3,6-MNaph	1.68	0.89	1.28
4-MDBT	3.05	1.30	2.18
2-MPhe	4.39	5.37	4.88
2,8-MDBT	2.01	0.99	1.50
1,6-MPhe	2.62	2.02	2.32
2,4,7-MDBT	0.89	0.87	0.88
1,2,8-MPhe	0.79	1.06	0.93
1-MPyr	2.34	4.09	3.21
2-MChry	2.20	5.24	3.72
7,12-MBaA	4.02	9.16	6.59

Tabla IV- 13: Valores de fondo para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes de la Ría de Pontevedra.

PAHs µg/kg d.w.	SP 11	SP 12	mediana SP
C1-Naph	8.71	7.97	8.34
C2-Naph	15.7	13.5	14.6
C3-Naph	8.45	7.74	8.09
C1-Phe	12.3	21.2	16.7
C2-Phe	13.6	16.4	15.0
C3-Phe	28.5	19.8	24.2
C1-DBT	5.78	4.25	5.01
C2-DBT	15.3	11.1	13.2
C3-DBT	9.39	9.39	9.39
C1-Fla/Pyr	19.2	29.0	24.1
C1-BaA/Chry	15.7	22.6	19.2
C2-BaA/Chry	28.2	55.8	42.0

2.4. Ría de Vigo

La composición granulométrica del sedimento superficial recogido en la **Ría de Vigo** se presenta en la Figura IV- 16 mediante el mapa de isolíneas correspondientes al porcentaje de sedimento con tamaño de grano inferior a $63 \mu\text{m}$. Se observa que la ría se caracteriza por un segmento central con sedimento fangoso rodeado de zonas con un porcentaje de finos por debajo del 75 % y una pequeña región de arena próxima a las Islas Cies.

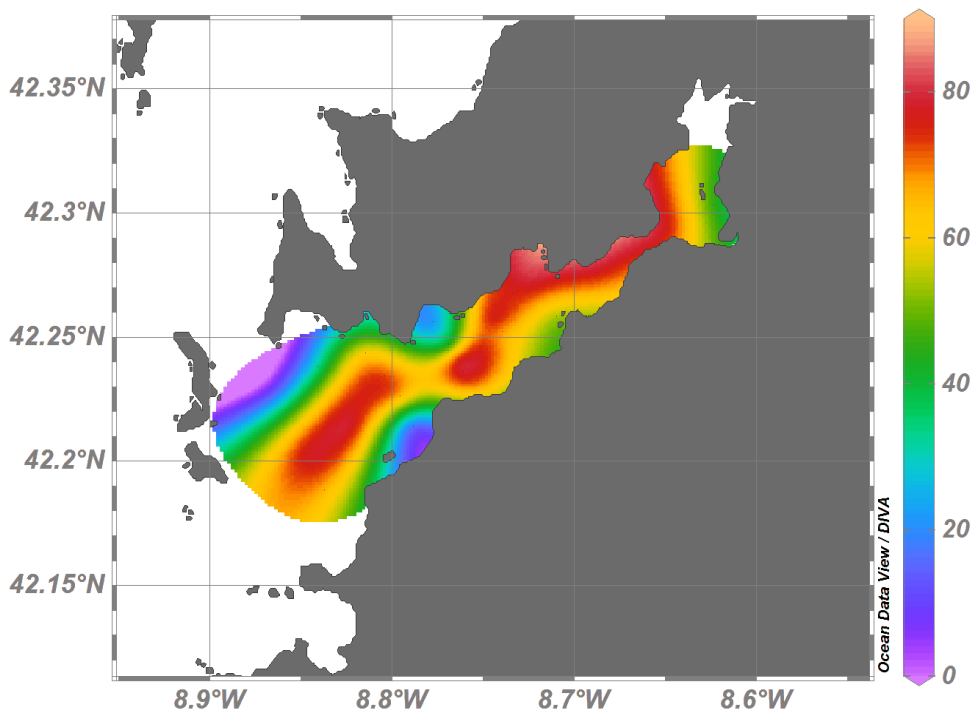


Figura IV- 16 : Mapa de isolíneas de la composición granulométrica ($\% < 63 \mu\text{m}$) del sedimento recogido en la Ría de Vigo.

La determinación de la concentración de 13 PAHs en el sedimento superficial de la Ría de Vigo permite realizar un barrido de la situación actual y tal y como puede verse en la Figura IV- 17 identificar las zonas con menor concentración de hidrocarburos.

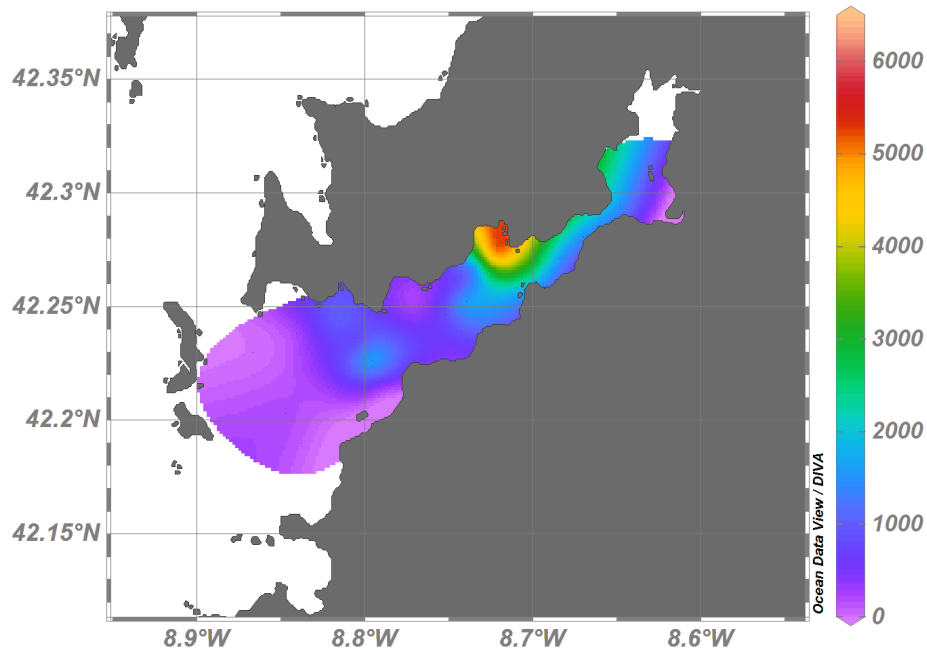


Figura IV- 17 : Mapa de isótopos de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en la Ría de Vigo.

Se estudiaron los tres testigos de sedimentos analizando todas las capas de cada uno de ellos para determinar el contenido de los 35 PAHs. En la Figura IV- 18 puede verse la evolución de los valores para la suma de la concentración de PAHs. Todas las capas, incluidas las más profundas presentan valores de concentración superiores al valor de $200 \mu\text{g}/\text{kg}$ que se presentó como límite e incluso las capas más profundas llegan a superar los $800 \mu\text{g}/\text{kg}$. Por ello ninguno de los datos obtenidos para estos testigos de sedimentos pudo formar parte del conjunto de valores para la deducción de los BC.

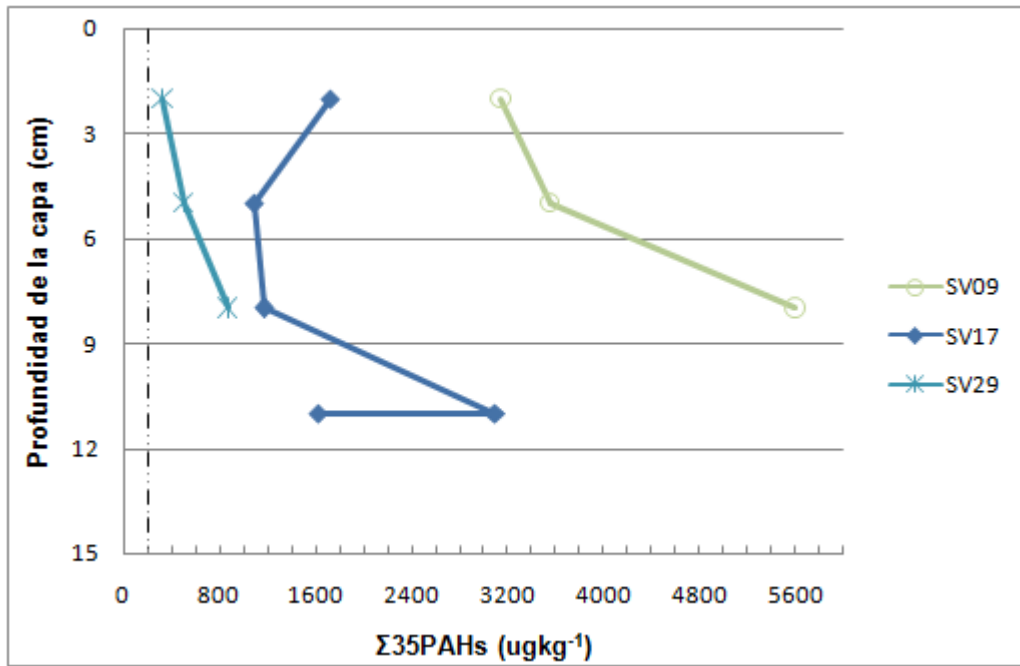


Figura IV- 18: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos de la Ría de Vigo.

2.5. Golfo de Cádiz

2.5.1. Sedimento superficial.

El Río Guadalquivir marca, en el **Golfo de Cádiz**, (Figura IV- 19) un sector con un sedimento muy fino, con una composición granulométrica marcada por un porcentaje cercano al 100 % de sedimento con un tamaño de grano menor de $63 \mu\text{m}$. A medida que nos alejamos de su desembocadura y nos acercamos por el norte a la ciudad de Huelva y por el sur a Cádiz, comienzan a aparecer sedimentos con un porcentaje algo mayor de gruesos encontrando al superar la ciudad de Cádiz y continuar hacia el sur los primeros sedimentos más gruesos que a la altura de Barbate ya presentan un porcentaje de sedimento $>63 \mu\text{m}$ cercano al 100 %.

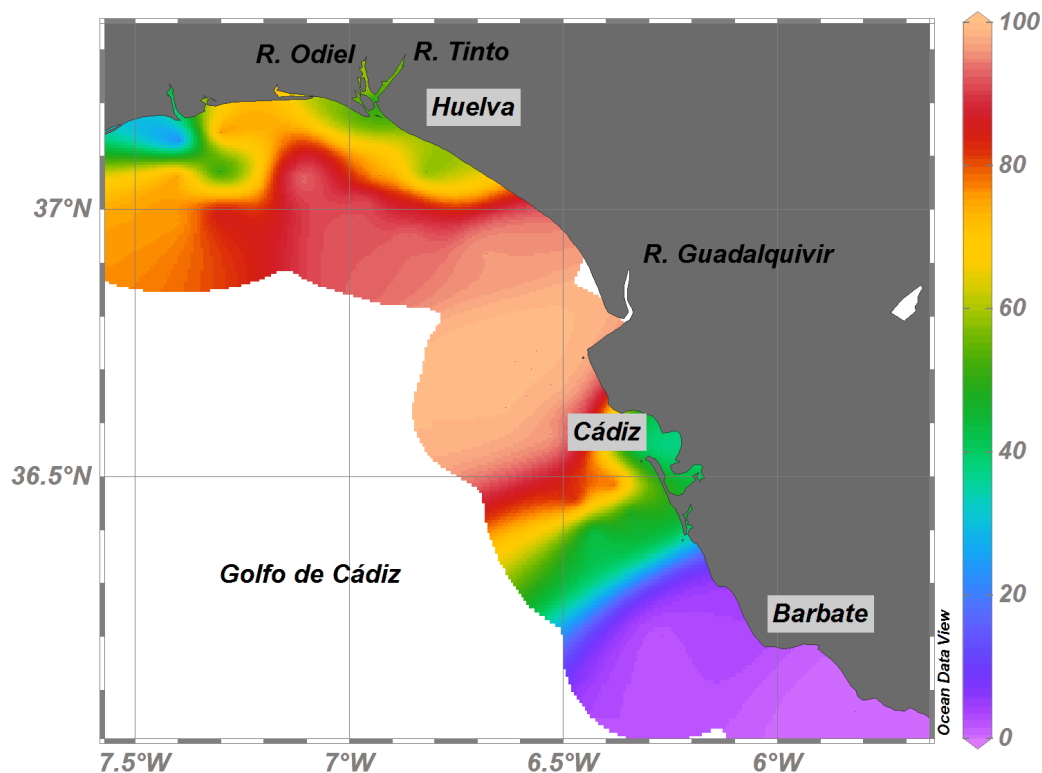


Figura IV- 19: Mapa de isótopos de la composición granulométrica (% $<63 \mu\text{m}$) del sedimento del Golfo de Cádiz.

La suma de la concentración de los 13 PAHs analizados es, en todos los puntos muestreados en la región del Golfo de Cádiz, inferior a 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y, en general, solo supera los 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel en el entono de Huelva (Figura IV- 20).

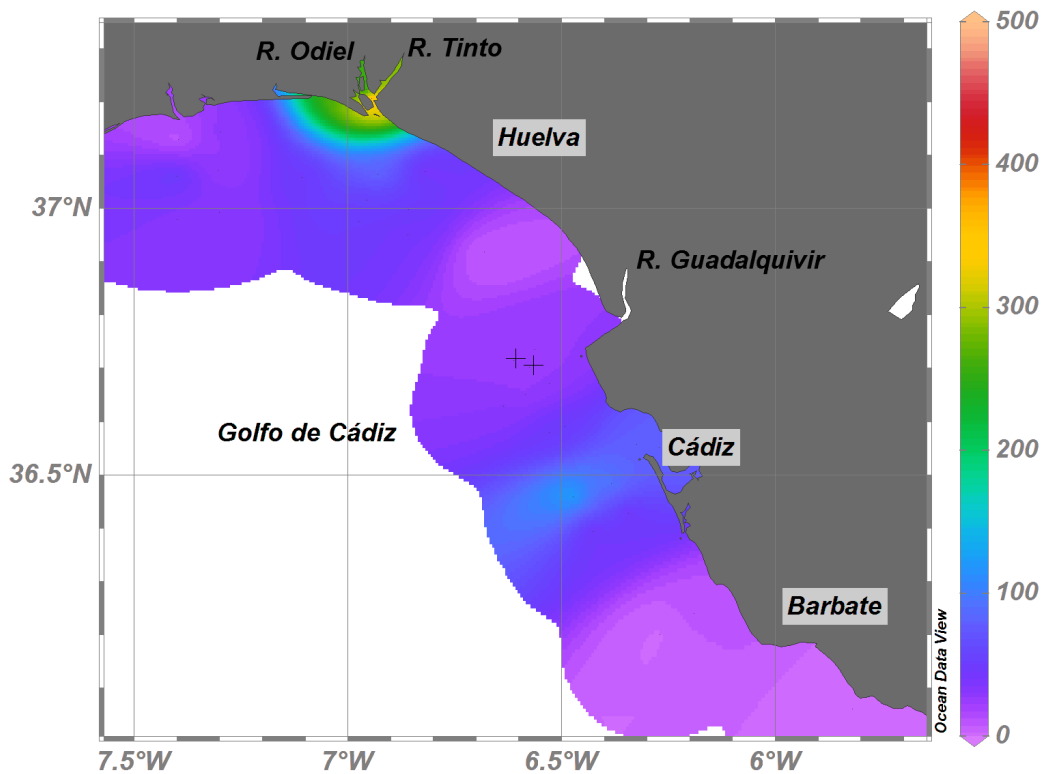


Figura IV- 20: Mapa de isótopos de la suma 13 PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en el sedimento muestreado en el Golfo de Cádiz.

Se determinaron concentraciones bajas en todas las estaciones estudiadas en el Golfo de Cádiz lo que dejaba un margen amplio para la selección de posiciones óptimas para el estudio de los testigos de sedimentos. Más adelante se verá la utilidad de las estaciones SS569 y SS570 (marcadas en el mapa +) para la inferencia de los valores de fondo de hidrocarburos en sedimento.

2.5.1. Testigos de sedimentos.

En el Golfo de Cádiz, se estudiaron cuatro testigos de sedimentos, SS558, SS569, SS570, SS571 y para todas o varias de sus capas se determinó un valor para la suma de los 35 PAHs analizados inferior a 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Figura IV- 21). Los testigos de sedimentos muestreados en las estaciones SS558 y SS571 sólo incluían tres capas, y eran 6 y 5 respectivamente las capas de las que se disponía para los testigos SS569 y SS570 por lo que finalmente se seleccionaron estos dos testigos para formar parte del grupo de sedimentos que se estudiarían en la determinación de los valores de fondo.

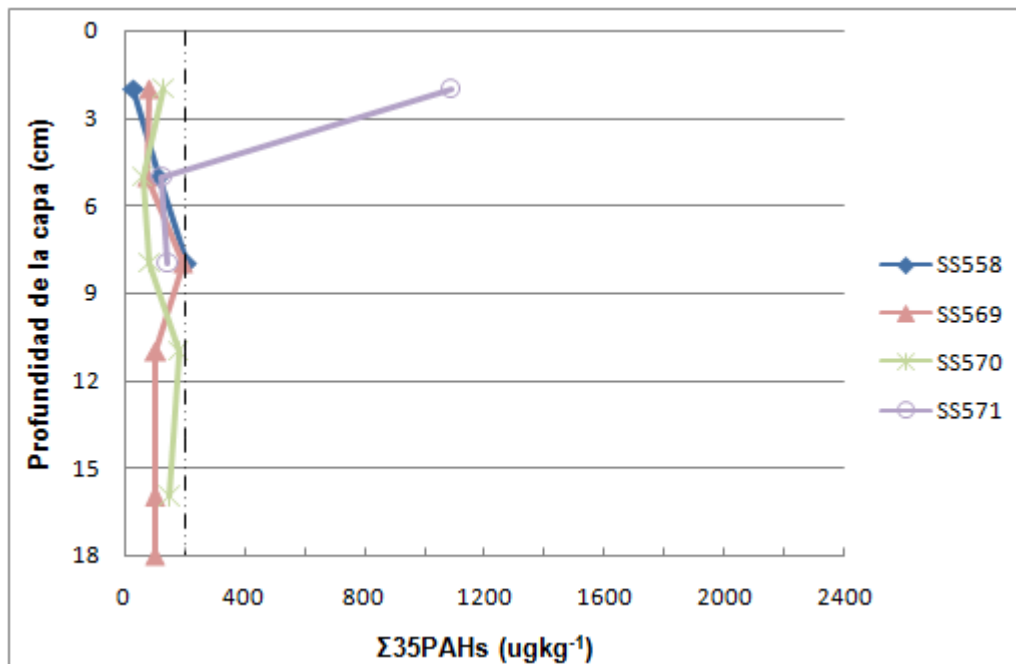


Figura IV- 21: Evolución de la concentración de PAHs (expresado como suma de los 35 PAHs analizados) en los testigos de sedimentos del Golfo de Cádiz.

Es importante acompañar, aquellos valores de concentración de PAHs que vayan a ser utilizados para la deducción de los valores BC, de la caracterización del sedimento en el que fueron determinados. Es por ello que, cada una de las capas de sedimentos, fue descrita en base a su composición granulométrica, porcentaje de materia orgánica, nitrógeno e hidrógeno. Estos datos se muestran en la Tabla IV- 14 y describen un sedimento fangoso y con un contenido en materia orgánica inferior al 1 %.

Tabla IV- 14: Parámetros complementarios de las capas de los testigos del Golfo de Cádiz.

MUESTRA	% <63 μm	% TOC	%H	%N
SS569SUP	99.55	0.79	4.36	0.10
SS569.1	99.58	0.80	4.50	0.09
SS569.2	99.13	0.78	6.06	0.09
SS569.3	99.16	0.80	4.42	0.09
SS569.4	99.18	0.88	6.04	0.09
SS569.5	99.40	0.96	3.72	0.10
SS570SUP	99.62	0.79	3.49	0.09
SS570.1	99.72	0.63	3.71	0.08
SS570.2	99.32	0.70	3.51	0.09
SS570.3	99.13	0.92	3.64	0.09
SS570.4	99.32	0.86	4.41	0.08

Las capas de sedimentos recogidas en las estaciones SS569 y SS570 fueron analizadas según la metodología descrita y aportaron los valores de concentración presentados en la Tabla IV- 15 para los PAHs parentales, los valores recogidos en la Tabla IV- 16 para los PAHs metilados y los valores de concentración determinados para los grupos de metilados presentados en la Tabla IV- 17. Todos ellos formarán parte del grupo de valores con los que se calcularán los valores BC que se presentarán como conclusión de este trabajo.

Tabla IV- 15: Valores de fondo para PAHs parentales determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.

PAHs µg/kg d.w.	SS569	SS570	mediana SS
Naph	3.22	2.71	2.97
Biph	1.37	1.33	1.35
Acy	2.29	1.92	2.10
Ace	0.32	0.40	0.36
Flu	1.77	0.97	1.37
DBT	0.57	0.65	0.61
Phe	5.41	3.43	4.42
Ant	0.99	0.80	0.89
Fla	2.99	3.88	3.43
Pyr	2.63	3.56	3.09
BcPhe	0.36	0.30	0.33
BaA	1.37	1.38	1.38
Triph+Chry	3.03	2.63	2.83
BbF	4.05	2.20	3.13
BkF	2.36	1.40	1.88
BeP	2.63	1.68	2.16
BaP	2.19	1.51	1.85
Per	16.0	17.0	16.5
IP	2.02	0.87	1.45
DBahA	0.82	0.24	0.53
BghiP	2.34	0.36	1.35

Tabla IV- 16: Valores de fondo para PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.

PAHs µg/kg d.w.	SS569	SS570	mediana SS
2-MNaph	2.62	1.30	1.96
1-MNaph	1.39	0.67	1.03
2,3-MNaph	0.59	0.51	0.55
2,3,6-MNaph	0.60	0.43	0.52
4-MDBT	0.70	0.58	0.64
2-MPhe	2.67	2.10	2.38
2,8-MDBT	2.18	1.79	1.99
1,6-MPhe	0.48	0.27	0.37
2,4,7-MDBT	0.48	0.47	0.47
1,2,8-MPhe	0.48	0.27	0.37
1-MPyr	3.78	4.13	3.96
2-MChry	0.54	0.63	0.58
7,12-MBaA	0.41	0.13	0.27

Tabla IV- 17: Valores de fondo para grupos de PAHs alquilados determinados en testigos de sedimentos procedentes del Golfo de Cádiz.

PAHs µg/kg d.w.	SS569	SS570	mediana SS
C1-Naph	4.52	2.78	3.65
C2-Naph	7.78	6.19	6.99
C3-Naph	4.58	3.69	4.13
C1-Phe	8.73	6.90	7.81
C2-Phe	14.6	15.2	15.0
C3-Phe	17.3	29.1	23.1
C1-DBT	2.37	2.04	2.21
C2-DBT	7.37	5.97	6.67
C3-DBT	7.66	8.69	8.18
C1-Fla/Pyr	8.21	6.77	7.49
C1-BaA/Chry	5.20	5.72	5.46
C2-BaA/Chry	22.4	9.44	15.9

3. Determinación de evaluadores de calidad.

Tras la selección de muestras y su análisis, los valores de concentración de PAHs obtenidos constituyen el conjunto de datos que nos permitirá derivar unos nuevos valores BC. Antes de su cálculo final se presentan a modo de resumen la localización de los sedimentos escogidos y su caracterización para con ellos poder encuadrar y describir los valores BC derivados.

En la Figura IV- 22, podemos ver la situación de los cores y comprobar que a falta de poder disponer de muestras de la Costa Portuguesa, cubren la región Oeste de la Península Ibérica con testigos procedentes de la Ría da Coruña en la costa Norte Gallega, muestras recogidas en las Rías de Arousa y Pontevedra en la Costa Sur Gallega y sedimentos del Golfo de Cádiz en el Sur Peninsular.

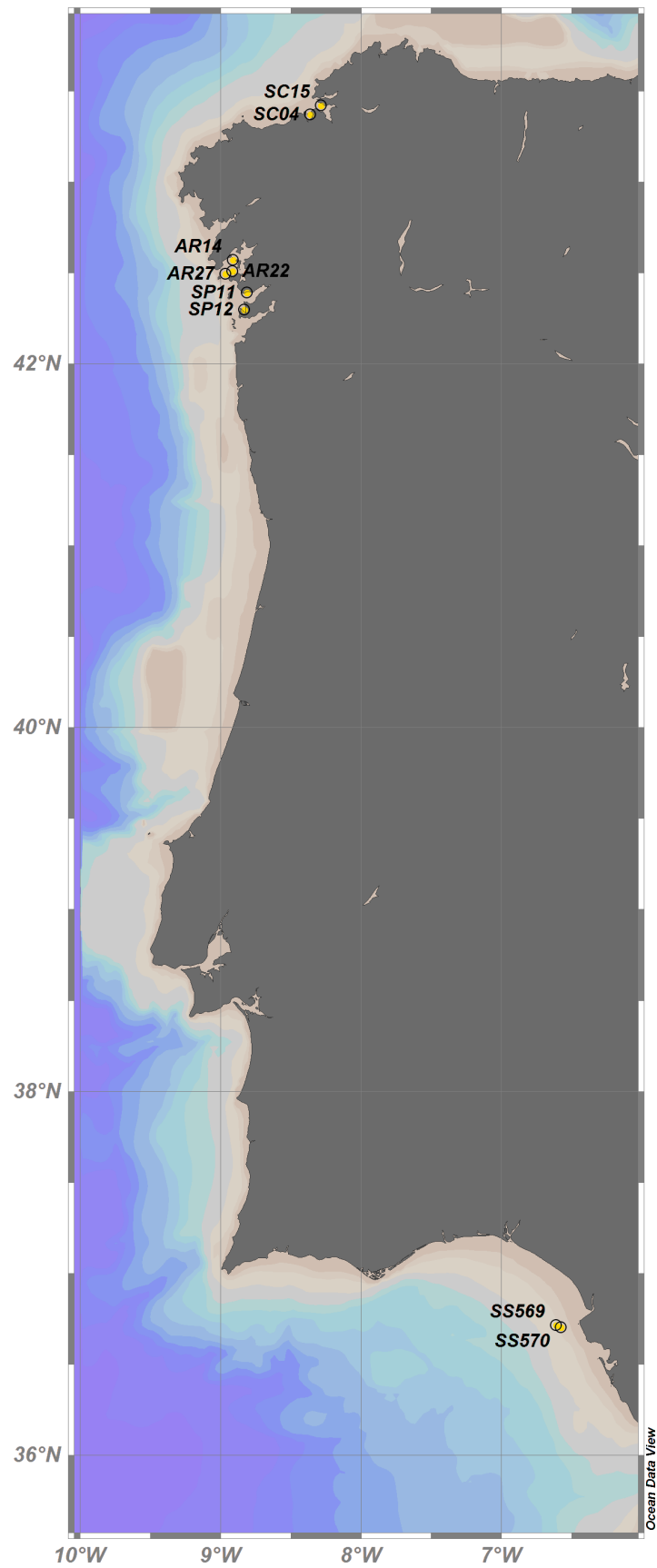


Figura IV- 22: Segmento de la Costa de la Península Ibérica bañada por el Océano Atlántico donde se muestra la localización de los testigos de sedimentos seleccionados.

A lo largo de este apartado (Sección IV –Resultados), se han ido presentando los datos de caracterización de los sedimentos analizados y ahora se presentan en las Figura IV- 23 y Figura IV- 24 para facilitar su comparación.

Estas diferencias nos permiten obtener una representatividad de los sedimentos de la zona. Así encontramos sedimentos como los recogidos en la Ría da Coruña y en el Golfo de Cádiz ambos con porcentajes de nitrógeno inferiores a 0.1 % y %TOC inferiores al 1 % pero con diferente composición granulométrica, los sedimentos de Coruña presentan un porcentaje bajo de finos y los del Golfo de Cádiz alcanzan valores en torno al 99 %. Las muestras recogidas en Arousa y Pontevedra presentan características muy similares en los cuatro parámetros determinados; todas ellas, aunque con algunas variaciones, presentan valores de porcentaje de nitrógeno que se encuentran entre 0.10 y un 0.40 %, porcentajes de TOC entre un 1.00 y un 3.05 % y una composición granulométrica que ronda y/o supera el 50 % de partículas <63 μm

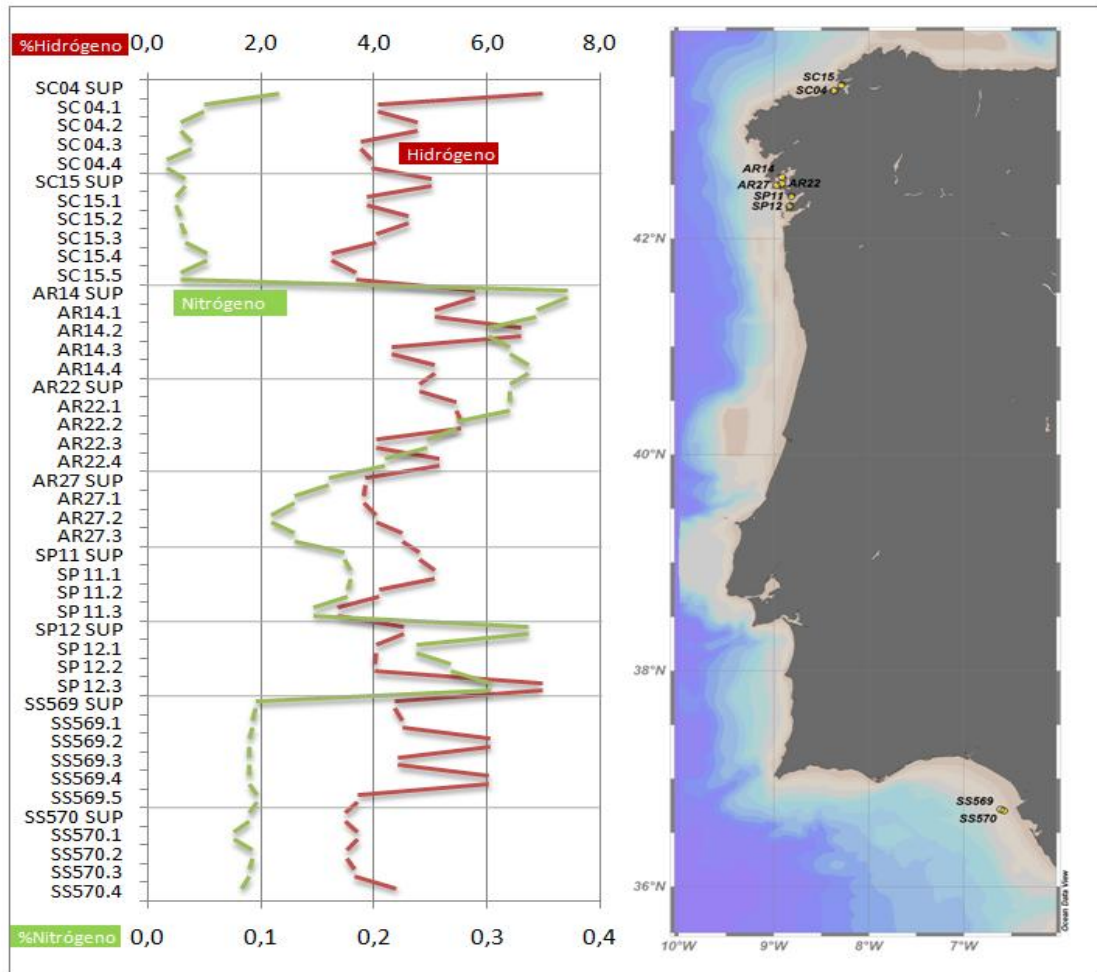


Figura IV- 23: Mapa y gráfica que muestran la variación de Hidrógeno y Nitrógeno en las capas de los testigos seleccionados.

Es interesante comentar, como puede verse en la Figura IV- 24, la variabilidad que presentan las muestras en cuanto a su composición granulométrica y contenido en materia orgánica. Para el grupo de estaciones de Galicia (SC, AR y SP) el %TOC y el porcentaje de finos varían de modo similar, sin embargo esta tendencia cambia para las estaciones muestreadas en el Golfo de Cádiz, para las que, a pesar de contener un alto porcentaje de finos, el %TOC se mantiene en valores bajos, inferiores a los determinados para las muestras de las rías gallegas de Arousa y Pontevedra que presentan siempre valores inferiores de contenido de finos.

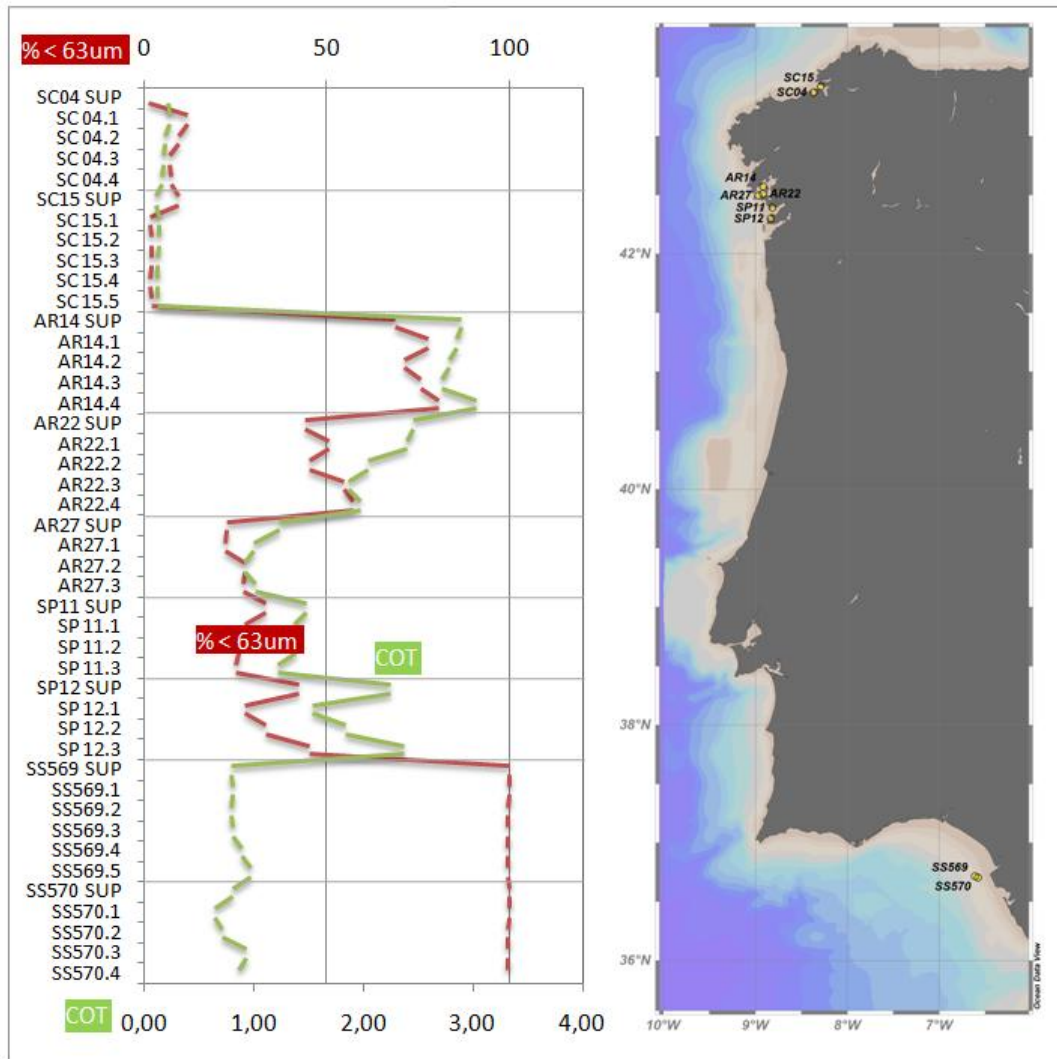


Figura IV- 24: Mapa y gráfica que muestran la posición, la granulometría y la variación de TOC en las capas de los testigos seleccionados.

A continuación se muestran tres tablas: la Tabla IV- 18 , Tabla IV- 19 y Tabla IV- 20 en las que además de recordar los valores ya referidos de concentración de PAHs en los distintos testigos analizados se presentan los valores BC finales. Estos valores se obtuvieron siguiendo las indicaciones dadas para la inferencia de los valores BC que especifican que la determinación del BC se realice mediante el cálculo de la mediana de las medianas de los valores de las concentraciones más bajas que formen parte de la base de datos disponible (ICES-WGMS 2004; ICES WGMS 2005).

Tabla IV- 18: Valores de fondo obtenidos para PAHs parentales.

PAHs µg/kg d.w.	mediana AR	mediana SS	mediana SC	mediana SP	BC (mediana de medianas)
Naph	2.65	2.97	1.99	5.26	2.81
Biph	1.82	1.35	0.61	2.12	1.59
Acy	0.13	2.10	0.05	0.56	0.35
Ace	0.22	0.36	0.18	2.07	0.29
Flu	1.57	1.37	0.68	2.52	1.47
DBT	1.32	0.61	0.09	2.50	0.96
Phe	4.67	4.42	1.52	17.1	4.55
Ant	1.51	0.89	0.48	6.65	1.20
Fla	5.80	3.43	0.91	39.4	4.62
Pyr	5.36	3.09	0.66	30.1	4.23
BcPhe	0.78	0.33	0.45	3.63	0.62
BaA	2.64	1.38	0.53	16.3	2.01
Triph+Chry	3.21	2.83	1.57	23.8	3.02
BbF	7.75	3.13	2.60	46.7	5.44
BkF	3.64	1.88	1.19	21.2	2.76
BeP	3.75	2.16	1.69	27.3	2.95
BaP	3.09	1.85	0.84	24.6	2.47
Per	23.7	16.5	0.46	12.5	14.5
IP	3.08	1.45	1.34	25.3	2.26
DBahA	0.86	0.53	1.22	9.11	1.04
BghiP	3.86	1.35	1.14	27.5	2.61

Tabla IV- 19: Valores de fondo obtenidos para PAHs alquilados.

PAHs µg/kg d.w.	mediana AR	mediana SS	mediana SC	mediana SP	BC (mediana de medianas)
2-MNaph	2.10	1.96	5.10	3.27	2.68
1-MNaph	0.94	1.03	4.13	2.28	1.66
2,3-MNaph	0.68	0.55	1.21	1.38	0.94
2,3,6-MNaph	0.60	0.52	0.64	1.28	0.62
4-MDBT	1.08	0.64	0.14	2.18	0.86
2-MPhe	2.02	2.38	0.16	4.88	2.20
2,8-MDBT	4.99	1.99	0.51	1.50	1.74
1,6-MPhe	0.76	0.37	0.33	2.32	0.57
2,4,7-MDBT	0.09	0.47	0.04	0.88	0.28
1,2,8-MPhe	0.25	0.37	0.04	0.93	0.31
1-MPyr	0.54	3.96	0.40	3.21	1.88
2-MChry	1.49	0.58	0.61	3.72	1.05
7,12-MBaA	0.26	0.27	0.16	6.59	0.26

Tabla IV- 20: Valores de fondo obtenidos para grupos de PAHs alquilados.

PAHs µg/kg d.w.	mediana AR	mediana SS	mediana SC	mediana SP	BC (mediana de medianas)
C1-Naph	3.14	3.65	6.75	8.34	5.20
C2-Naph	6.67	6.99	8.09	14.6	7.54
C3-Naph	2.79	4.13	2.89	8.09	3.51
C1-Phe	5.26	7.81	4.58	16.7	6.54
C2-Phe	3.82	14.9	5.91	15.0	10.4
C3-Phe	4.73	23.2	3.31	24.2	13.9
C1-DBT	4.96	2.21	0.80	5.01	3.58
C2-DBT	15.5	6.67	10.7	13.2	12.0
C3-DBT	2.02	8.18	0.92	9.39	5.10
C1-Fla/Pyr	6.27	7.49	1.41	24.1	6.88
C1-BaA/Chrys	4.80	5.46	1.08	19.2	5.13
C2-BaA/Chrys	7.74	15.9	2.47	42.0	11.8

Es importante destacar que con este nuevo trabajo no sólo se actualizan los indicadores existentes sino que se presentan por primera vez valores para algunos PAHs parentales para los que no se disponía de indicadores y para PAHs metilados individuales, ya que hasta este momento sólo se definían para grupos de metilados. Todos ellos se presentan en la Tabla IV- 21.

Tabla IV- 21: Nuevos valores de fondo presentados para PAHs parentales, metilados y grupos de metilados.

PAHs	BC µg/kg d.w.	PAHs	BC µg/kg d.w.	PAHs	BC µg/kg d.w.
PAHs parentales		PAHs metilados		Grupos de metilados	
Naph	2.81	2-MNaph	2.68	C1-Naph	5.20
Biph	1.59	1-MNaph	1.66	C2-Naph	7.54
Acy	0.35	2,3-MNaph	0.94	C3-Naph	3.51
Ace	0.29	2,3,6-MNaph	0.62	C1-Phe	6.54
Flu	1.47	4-MDBT	0.86	C2-Phe	10.4
DBT	0.96	2-MPhe	2.20	C3-Phe	13.9
Phe	4.55	2,8-MDBT	1.74	C1-DBT	3.58
Ant	1.20	1,6-MPhe	0.57	C2-DBT	12.0
Fla	4.62	2,4,7-MDBT	0.28	C3-DBT	5.10
Pyr	4.23	1,2,8-MPhe	0.31	C1-Fla/Pyr	6.88
BcPhe	0.62	1-MPyr	1.88	C1-BaA/Chrys	5.13
BaA	2.01	2-MChry	1.05	C2-BaA/Chrys	11.8
Triph+Chry	3.02	7,12-MBaA	0.26		
BbF	5.44				
BkF	2.76				
BeP	2.95				
BaP	2.47				
Per	14.5				
IP	2.26				
DBahA	1.04				
BghiP	2.61				

En la Tabla IV- 22 se contrastan los nuevos datos obtenidos y que nombraremos como BC para la Costa Atlántica Española: BC ATL.SPA.COAST frente a otros disponibles hasta la fecha. Se emplean para ello los valores creados en el entorno OSPAR, cuya última actualización se realizó en 2013 durante la reunión del grupo de trabajo WGMS y los definidos por MEDPOL para el Mediterráneo. Los BC OSPAR se presentan normalizados y debemos aclarar que los datos BC ATL.SPA.COAST al igual que los definidos para el entorno MEDPOL no se someten a este ajuste.

El proceso de normalización implica, tal y como se describe en la JAMP (OSPAR Commission 2002) el ajuste de las concentraciones de contaminantes con la finalidad de reducir la variabilidad debida a la composición del sedimento.

El sedimento que se ha seleccionado para la derivación de los valores BC presenta características de granulometría que cubren un rango de porcentaje de finos ($<63 \mu\text{m}$) que va desde el 1.00 al 99.72 % y un contenido de materia orgánica (TOC) bajo, con una media de 1.20 % y siempre inferior a un 3 %. Además, se comprobó, para el conjunto total de muestras, la falta de correlación entre la materia orgánica y la composición granulométrica. Es por ello que se descarta la normalización de los datos asumiendo que los valores derivados incorporan muestras de diferente naturaleza y serán por tanto válidos para diferentes sedimentos sin necesidad de realizar ajustes que, lejos de mejorar los valores obtenidos, introducirían el error asociado al cálculo.

Tabla IV- 22: Comparativa de los valores BC deducidos con los existentes en OSPAR y MEDPOL para PAHs parentales.

PAHs μ g/kg d.w.	BC ATL.SP.COAST	BC OSPAR μg/kg d.w., 2.5 %TOC	BC MEDPOL
Naph	2.81	5	4.00
Biph	1.59	n.d	n.d
Acy	0.35	n.d	0.50
Ace	0.29	n.d	0.38
Flu	1.47	n.d	0.75
DBT	0.96	0.6	n.d
Phe	4.55	17	4.55
Ant	1.20	3	0.80
Fla	4.62	20	5.60
Pyr	4.23	13	10.28
BcPhe	0.62	n.d	n.d
BaA	2.01	9	3.45
Triph+Chry	3.02	11	1.30
BbF	5.44	n.d	1.10
BkF	2.76	n.d	0.53
BeP	2.95	n.d	n.d
BaP	2.47	15	2.55
Per	14.5	n.d	n.d
IP	2.26	50	1.70
DBahA	1.04	n.d	0.18
BghiP	2.61	45	1.25

n.d: no disponible.

Entre los valores determinados para PAHs parentales, se definen 10 nuevos valores para los que OSPAR no indicaba BC: Ace, Acy, Biph, Flu, BcPhe, BbF, BkF, BeP, Per y DBahA. Para estos compuestos no es posible la comparación con valores previos sin embargo cabe destacar la coherencia de los mismos, e incluso una gran similitud en aquellos casos en los que MEDPOL presentaba un valor.

Para aquellos compuestos para los que sí se dispone de datos de OSPAR y MEDPOL se comprueba mayor similitud con los datos empleados en el entorno MEDPOL y debemos destacar la actualización para el Pyr que siendo de 10.3 μg/kg en el entorno

OSPAR el nuevo indicador definido en este trabajo lo sitúa en 4.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

En la Tabla IV- 23 se comparan los valores actuales para los grupos de metilados con los nuevos valores inferidos. Para la región Atlántica se definen valores de un 18 y 33 % inferiores para C2-Naph y C3-Naph respectivamente, para el resto los nuevos valores concluidos son superiores a los previos, encontrándose la mayor diferencia para el C2-DBT que siendo de 1.1 el propuesto actualmente por OSPAR, en este trabajo se situaría en 12.0. Se presume que estos datos obtenidos sean más adecuados para la evaluación de la costa Atlántica Española y se propone la actualización de los datos de OSPAR existentes o la aceptación de estos como valores regionales óptimos.

Tabla IV- 23: Comparativa de los valores BC deducidos con los propuestos grupos de PAHs alquilados.

PAHs $\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$	BC ATL.SP.COAST	BC OSPAR WGMS 2013 ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$, 2.5 %TOC)
C1-Naph	5.20	3.4
C2-Naph	7.54	9.2
C3-Naph	3.51	5.3
C1-Phe	6.54	5.1
C2-Phe	10.4	4.2
C3-Phe	13.9	2.9
C1-DBT	3.58	1.4
C2-DBT	12.0	1.1
C3-DBT	5.10	0.9
C1-Fla/Pyr	6.88	2.7
C1-BaA/Chrys	5.13	2.3
C2-BaA/Chrys	11.8	1.1

Sección IV.2-Aplicación de los indicadores en la Ría de Arousa.

Cualquier indicador definido en el campo del análisis medioambiental ha de ser diseñado para ser útil y su aplicabilidad confirmará su validez. Los BC obtenidos y que podrían ser propuestos para su inclusión o aprobación como valores locales en las listas validadas por ICES, fueron sometidos a un chequeo que a la par brindaba una oportunidad única para realizar un completo estudio medioambiental de la Ría de Arousa.

El área de la Ría de Arousa se presenta como el escenario ideal para comprobar el indicador diseñado. Al contrario de lo que sucede con las otras rías, como la Ría da Coruña o la Ría de Vigo para las que existen diversos estudios, la región de la Ría de Arousa permanecía hasta ahora falta de estudios de hidrocarburos ofreciendo un área interesante para el desarrollo de este trabajo.

1. Materiales y métodos

1.1. Área de Estudio.

La Ría de Arousa (Figura IV- 25) se caracteriza por ser la ría más amplia de la costa gallega con 230 km², una longitud de 33 km, un ancho de 8 km, 3.5 km entre el Puerto de Aguiño y la Isla de Sálvora y 4.5 km desde ésta hasta la Península de O Grove y una profundidad máxima de 69 m. En su entorno se asientan grandes poblaciones como Vilagarcía de Arousa, Ribeira y Boiro y otras de menos de 15000 habitantes como Cambados o Rianxo. A la presión generada por estos asentamientos urbanos se le suman industrias locales, una planta de tratamiento de aguas residuales y el puerto de Vilagarcía.

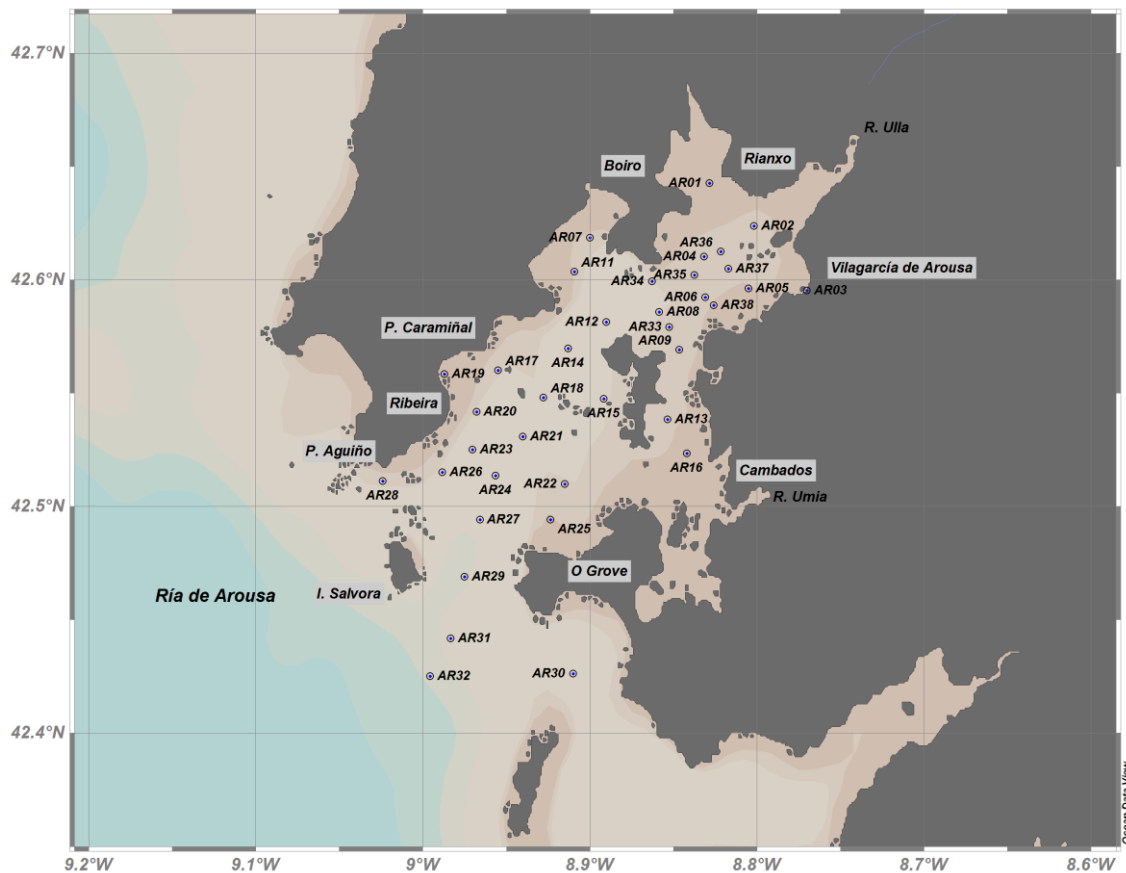


Figura IV- 25: Mapa de localización de las muestras estudiadas y los principales puntos geográficos.

La ría presenta poca profundidad, con formación de extensos bancos de arena y su configuración física permite una elevada producción de fitoplancton, con un flujo marino característico, que hace que esta ría sea famosa por su riqueza marina, siendo la zona de mayor producción de mejillón cultivado en viveros flotantes de todo el mundo, acogiendo en sus aguas más de 2250 bateas (Otero et al. 2006; Caballero Miguez et al. 2009) y una producción anual superior a las 150,000 toneladas de mejillón.

1.2. Muestras recogidas

La campaña para la obtención de muestras de la Ría de Arousa se realizó a bordo del B/O J.M. Navaz durante la primavera del año 2011. Se empleó la draga Box-corer y se recogieron muestras de sedimento superficial en un total de 37 estaciones previamente fijadas.

Las posiciones de muestreo fueron definidas para poder tener una amplia cobertura de toda la ría y éstas se encuentran situadas tanto en zonas en principio no sometidas a impacto directo (e.g. exterior de la Ría: AR28-32) como en zonas afectadas por puertos (e.g. AR07, AR03), ríos (e.g. AR02) y bateas (e.g. AR35). Se recogieron muestras a profundidades entre 4,5 y 77 metros, esta última en el exterior de la ría. La Tabla IV- 24 recoge estos datos además de las coordenadas de todas las muestras recogidas. Y en la Figura IV- 25 se puede comprobar de modo más gráfico la situación de las mismas.

Tabla IV- 24: Características de las estaciones muestreadas en la Ría de Arousa.

MUESTRA	COORDENADAS		Prof. (m)	MUESTRA	COORDENADAS		Prof. (m)
	Latitud	Longitud			Latitud	Longitud	
AR01	42°38.560'N	8°49.700'W	6.50	AR21	42°31.850'N	8°56.400'W	50.0
AR02	42°37.420'N	8°48.100'W	5.30	AR22	42°30.590'N	8°54.900'W	37.0
AR03	42°35.710'N	8°46.200'W	-	AR23	42°31.500'N	8°58.210'W	42.0
AR04	42°36.610'N	8°49.900'W	14.5	AR24	42°30.810'N	8°57.380'W	53.0
AR05	42°35.770'N	8°48.300'W	13.0	AR25	42°29.650'N	8°55.410'W	36.0
AR06	42°35.540'N	8°49.850'W	18.6	AR26	42°30.900'N	8°59.300'W	38.6
AR07	42°37.110'N	8°54.000'W	17.0	AR27	42°29.650'N	8°57.950'W	61.3
AR08	42°35.150'N	8°51.500'W	27.0	AR28	42°30.672'N	9°01.437'W	20.0
AR09	42°34.150'N	8°50.780'W	17.5	AR29	42°28.140'N	8°58.500'W	58.0
AR11	42°36.463'N	8°55.981'W	7.00	AR30	42°25.570'N	8°54.600'W	36.0
AR12	42°34.880'N	8°53.400'W	45.0	AR31	42°26.500'N	8°59.000'W	68.0
AR13	42°32.300'N	8°51.200'W	4.50	AR32	42°25.500'N	8°59.730'W	77.0
AR14	42°34.180'N	8°54.770'W	53.0	AR33	42°34.742'N	8°51.138'W	23.0
AR15	42°32.850'N	8°53.500'W	20.0	AR34	42°35.962'N	8°51.767'W	17.8
AR16	42°31.400'N	8°50.510'W	9.00	AR35	42°36.123'N	8°50.239'W	21.0
AR17	42°33.600'N	8°57.300'W	30.0	AR36	42°36.748'N	8°49.287'W	12.0
AR18	42°32.880'N	8°55.660'W	68.0	AR37	42°36.295'N	8°49.015'W	13.0
AR19	42°33.500'N	8°59.230'W	9.00	AR38	42°35.320'N	8°49.542'W	18.0
AR20	42°32.500'N	8°58.070'W	38.0				

1.3. Pretratamientos realizados.

Como ya se describió en los apartados anteriores, las muestras recogidas se mantuvieron congeladas tanto a bordo del B/O como en el laboratorio, hasta el momento de su liofilización y, una vez liofilizadas, se mantuvieron en el congelador.

Las muestras fueron sometidas a extracción en un equipo ASE®TM 350 de Thermo siguiendo las condiciones optimizadas y descritas en el apartado *2.2 Etapa de extracción*. (pág.73).

2. Resultados

2.3. Parámetros complementarios.

Estudios geológicos previos de la ría de Arousa (Vilas et al. 2005) la describen como una ría heterogénea y compleja con un gran aporte sedimentario por parte de los ríos que en ella desembocan y una gran variabilidad en cuanto a la distribución textural de sus sedimentos. La clasificación presentada por Koldijk en 1968 describe diez tipos distintos de sedimentos en base a su composición granulométrica. En el trabajo de Vilas se consideran hasta 15 tipos consiguiendo una cartografía mucho más detallada y que demuestra la diversidad sedimentaria de la ría. La Figura IV- 26 muestra las clases texturales descritas y la simbología empleada.

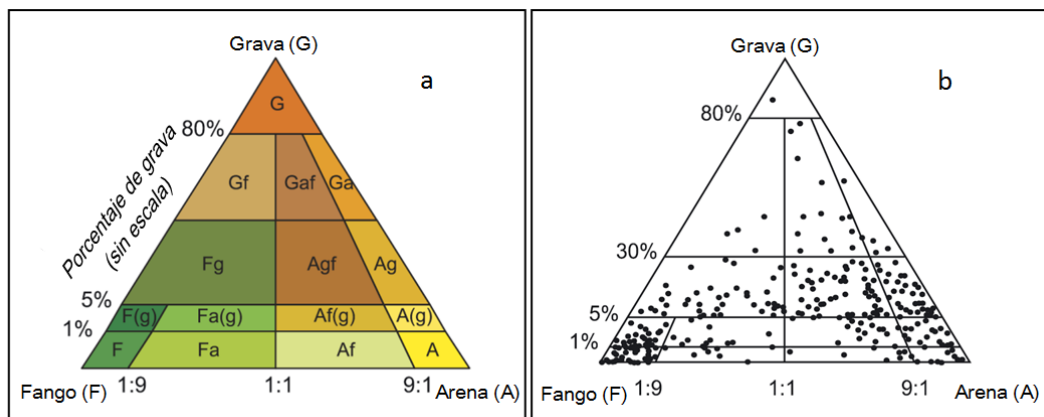


Figura IV- 26: Diagramas ternarios: (a) referencia mostrando las 15 clases texturales y (b) representativo de la Ría de Arousa. Fuente: (Vilas et al. 2005)

Según el trabajo de Vilas *et al* (Vilas et al. 2005) se identifican en la parte interior y menos profunda de la ría las clases de fango (F, F(g), Fg y Fa(g)). En el canal central principal y en las zonas internas más profundas dominan los sedimentos más fangosos. Las arenas aparecen en la zona del estuario, principalmente ligadas a los aportes del Río Ulla. El tipo Agf ocupa una gran extensión rodeando tanto por el norte como por el sur la lengua central más fangosa.

Los distintos tipos de gravas (Ga, Gaf y Gf) están presentes en zonas internas y poco profundas de la ría asociadas a pequeñas islas rocosas (Xidoiro Pedregoso, Xidoiro Areoso) tanto en la orilla norte como en la sur. En la zona exterior de la ría desaparecen los lodos y dominan las arenas gruesas, aumentando el tamaño de grano a medida que la ría se abre al mar.

Ante esta variabilidad en el laboratorio y para facilitar la interpretación posterior de los datos, se consideró importante realizar la determinación de los parámetros complementarios en los sedimentos recogidos. Para todas las muestras se determinaron los porcentajes de nitrógeno, hidrógeno, carbono así como la composición granulométrica.

La distribución en función del tamaño de grano se realizó por tamización húmeda con tamices de luz de malla de 63 μm , con lo que se obtuvieron dos fracciones, los datos pueden consultarse en la Tabla IV- 25. Además para facilitar la comparación se presenta la Figura IV- 27.

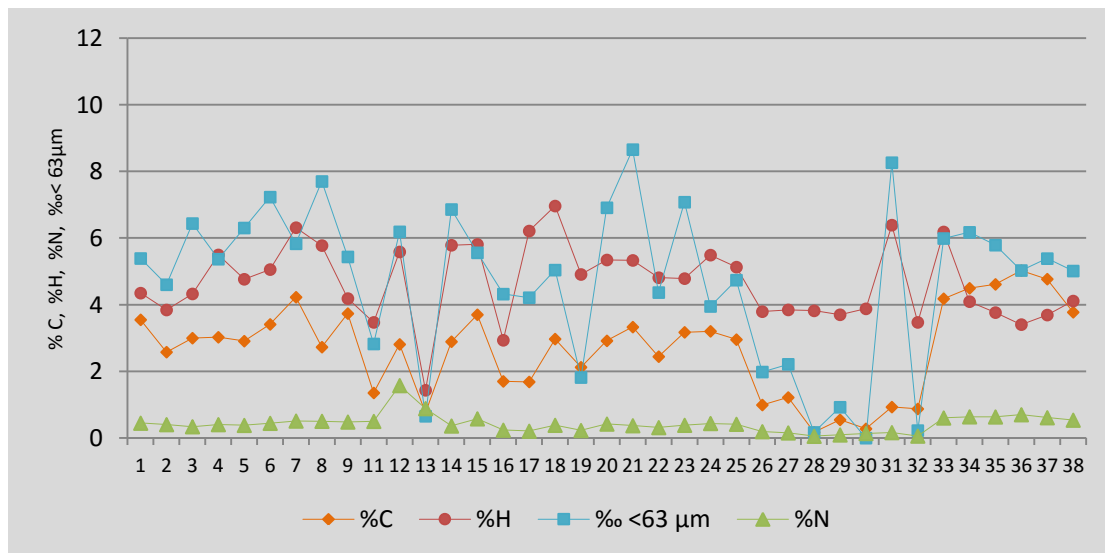


Figura IV- 27: Variación de los parámetros de %C, %H, %N y composición granulométrica en las estaciones de la Ría de Arousa.

Los datos de % TOC se encuentra para la mayoría de las muestras entre un 2 y 4 %. Las muestras situadas bajo las bateas (AR33 a AR38) se apartan de esta tendencia y se pueden identificar por presentar valores superiores al 4 %. Las muestras situadas en el exterior de la ría (AR28 a AR32) también son fácilmente identificables por sus valores inferiores al 2 %.

La muestra AR12 presenta valores que parecen indicar una situación especial: valores, especialmente altos para nitrógeno con respecto a las muestras de su entorno; situación que podría explicarse al encontrarse esta estación en una zona donde se han identificado episodios importantes de afloramientos (Álvarez-Salgado et al. 2000).

La muestra AR13 presenta valores bajos para los cuatro parámetros estudiados, el bajo porcentaje de finos determinado hace pensar en una muestra muy arenosa y esto podría explicar los bajos porcentajes hallados para C, N e H.

Tabla IV- 25: Parámetros complementarios para las 37 estaciones muestreadas en la Ría de Arousa

MUESTRA	% <63 μm	%TOC	%H	%N	MUESTRA	% <63 μm	%TOC	%H	%N
AR1	53.90	3.55	4.35	0.45	AR21	86.54	3.33	5.33	0.37
AR2	46.03	2.58	3.85	0.41	AR22	43.68	2.45	4.81	0.32
AR3	64.38	3.00	4.33	0.34	AR23	70.78	3.18	4.79	0.39
AR4	53.69	3.03	5.50	0.41	AR24	39.51	3.21	5.49	0.44
AR5	63.04	2.91	4.77	0.38	AR25	47.40	2.96	5.13	0.42
AR6	72.30	3.41	5.06	0.45	AR26	19.84	1.00	3.80	0.20
AR7	58.31	4.23	6.31	0.51	AR27	22.16	1.22	3.85	0.16
AR8	77.00	2.73	5.78	0.51	AR28	1.72	0.18	3.82	0.06
AR9	54.37	3.74	4.19	0.48	AR29	9.28	0.55	3.70	0.10
AR11	28.26	1.36	3.47	0.50	AR30	0.02	0.28	3.88	0.14
AR12	61.89	2.81	5.59	1.58	AR31	82.63	0.93	6.39	0.17
AR13	6.58	0.76	1.44	0.89	AR32	2.28	0.88	3.47	0.06
AR14	68.59	2.89	5.79	0.37	AR33	59.89	4.18	6.19	0.61
AR15	55.60	3.70	5.81	0.58	AR34	61.74	4.50	4.10	0.64
AR16	43.21	1.70	2.94	0.24	AR35	57.90	4.61	3.77	0.64
AR17	42.13	1.69	6.21	0.21	AR36	50.28	5.03	3.41	0.70
AR18	50.41	2.97	6.96	0.39	AR37	53.86	4.77	3.69	0.61
AR19	18.19	2.13	4.91	0.23	AR38	50.14	3.78	4.11	0.54
AR20	69.11	2.92	5.35	0.42					

Se estudió la correlación entre la concentración total de PAHs y la materia orgánica presente. Está generalmente aceptada la existencia de correlación entre la materia orgánica existente en el sedimento y la concentración de PAHs (Choudhary & Routh 2010; Cortazar et al. 2008; Bouloubassi et al. 2012; Nasher et al. 2013), si bien también existen algunas publicaciones que describen la ausencia de dicha correlación (Cavalcante et al. 2009; Viñas et al. 2009; Gu et al. 2013).

Al representar nuestros datos de concentración de PAHs frente a la proporción de carbono orgánico observamos, tal y como puede verse en la Figura IV- 28, una ausencia bastante clara de correlación, pudiendo claramente identificar y diferenciar, aquellas muestras afectadas por bateas de las situadas en áreas limpias como el exterior de la ría o las áreas legalmente protegidas. Podría parecer que la muestra AR07 es la que crea la falta de correlación, pero con la omisión de este punto tampoco se observa una correlación clara, obteniéndose en esa situación una $R^2=0.439$.

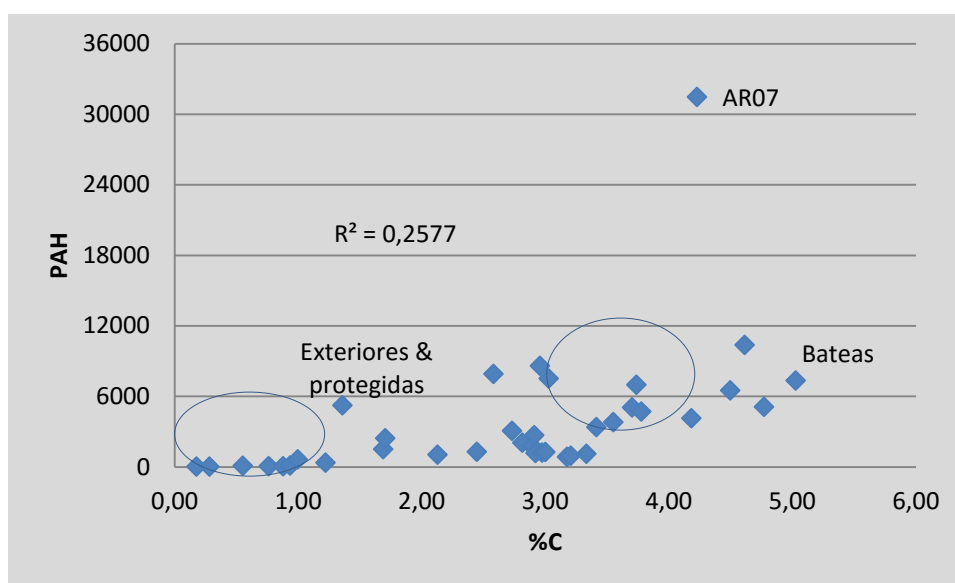


Figura IV- 28: Representación de la correlación de la concentración de PAHs frente a la materia orgánica presente en los sedimentos.

Esta ausencia de correlación resulta muy interesante ya que es cierto que algunos contaminantes, como los PAHs, tienden a asociarse con el detritus (materia orgánica asociada a las actividades acuícolas), y que por tanto la presencia de éste en gran cantidad podría facilitar la adsorción y acumulación de contaminantes en estas zonas y esto podría explicar los altos valores encontrados bajo las bateas. Sin embargo, la falta de correlación entre % TOC y la concentración de PAHs y, a pesar del alto número de bateas presentes en la Ría de Arousa, el hecho de que los valores determinados para materia orgánica, se encuentran dentro del rango de los valores publicados para otras rías cercanas como Vigo o Pontevedra (Vilas et al. 2005; Viñas et al. 2009) parece indicar que las altas concentraciones halladas en algunos puntos no deben atribuirse a una acumulación de contaminantes debida a la mayor presencia de materia orgánica sino más bien a aportes puntuales en algunas zonas.

Se comprobó también la posible correlación entre la suma de las concentraciones de los PAHs estudiados y la fracción de sedimento en función del tamaño de grano; tampoco en este caso pudo identificarse una correlación entre ambas variables, ni cuando se hizo utilizando todos los puntos, como puede verse en la Figura IV- 29, ni excluyendo AR07, situación en la que se obtiene un $R^2 = 0.094$.

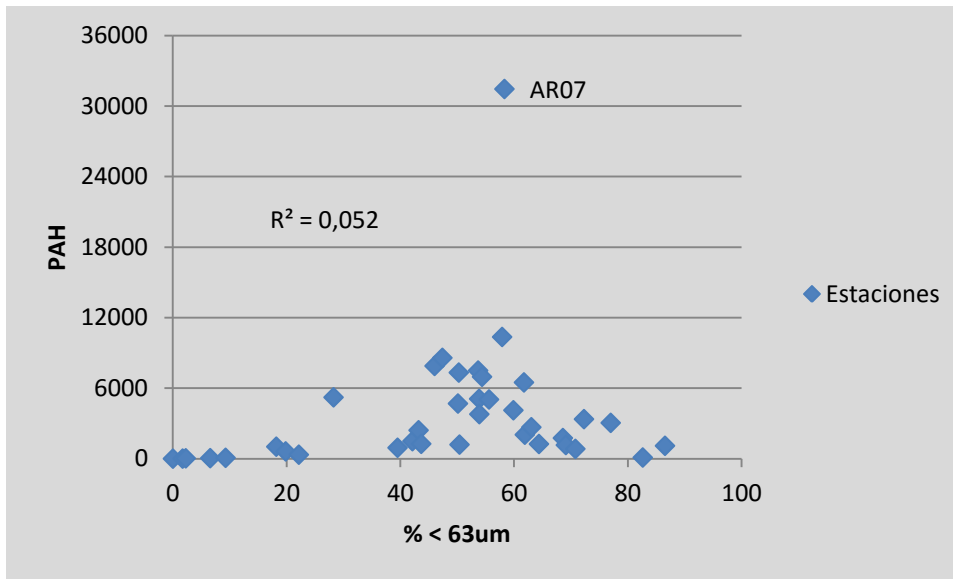


Figura IV- 29: Representación de la correlación entre la concentración de PAHs y la composición granulométrica de los sedimentos.

También se comprobó la posible relación entre la materia orgánica y el porcentaje de finos, no encontrándose tampoco en este caso, como puede verse en la Figura IV- 30, una fuerte correlación.

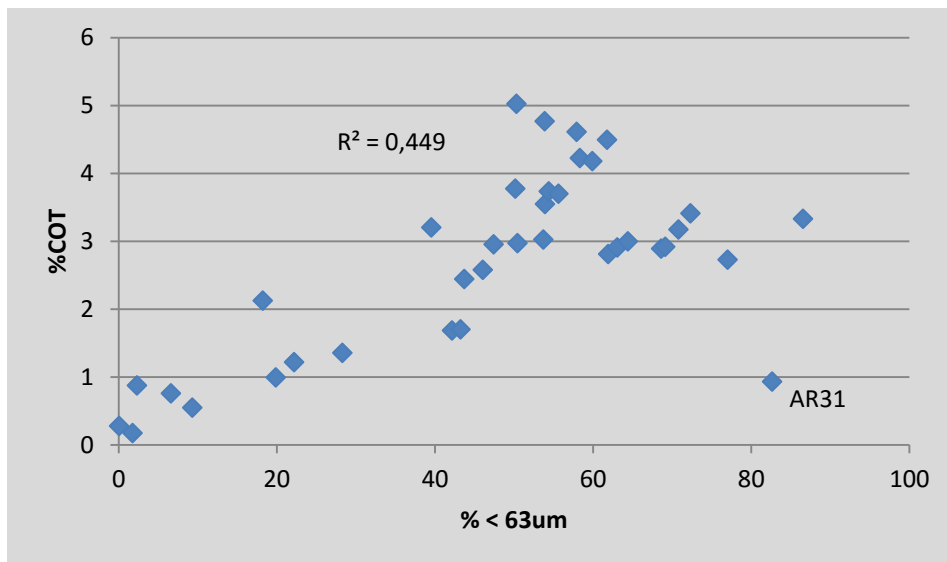


Figura IV- 30: Representación de la correlación de la composición granulométrica frente a la materia orgánica presente en los sedimentos.

2.4. Determinación de PAHs.

Con los métodos optimizados y anteriormente aplicados a los sedimentos que formaban las distintas capas de los testigos de sedimentos escogidos, se realizó la determinación de los 35 PAHs citados en la *Tabla I-1: Estructura molecular de los PAHs de interés.* (pág. 17), en todas las muestras superficiales recogidas en la Ría de Arousa. Los valores encontrados para la suma de 35 PAHs variaron entre 15.38 y 31460 $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s, con un valor medio de 3830 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Las posiciones más limpias fueron aquellas situadas en la parte exterior de la ría (AR28 a AR32) y la estación AR13, que aún siendo una estación interior, sus características granulométricas y su situación protegida de los aportes urbanos por la Isla de Arousa, y libre de bateas al pertenecer al área de protección del Parque Natural de O Carreirón, le confieren unas características propias. Por otra lado, las zonas en las que se encontró una mayor presencia de PAHs son aquellas situadas cerca de puertos, bateas o en la desembocadura del río Ulla.

Es también importante realizar una evaluación de estos valores comparándolos con otros estudios que se encuentren publicados. Para ayudar en esta comparación se presentan en la Tabla IV- 26 los valores obtenidos en diferentes estudios consultados. Destaca, al realizar esta comparación, la situación de los puntos más contaminados en la Ría de Arousa ya que presenta valores anormalmente altos y muy por encima de los determinados en otras zonas cercanas como las rías de Vigo, Pontevedra o A Coruña (Viñas et al. 2009; Bellas et al. 2011; Rodríguez et al. 2007; Riba et al. 2004). Debemos tener en cuenta además, que la Ría de Arousa no es una ría en la que se pueda prever la presencia de altos niveles de contaminantes, ya que no presenta gran actividad industrial y en los estudios que se han realizado en la zona se llegó a definir como una

ría limpia en cuanto al contenido en metales (Prego & Cobelo-García 2003; Beiras et al. 2003) y otros contaminantes como PCBs (Carro et al. 2002). Sin embargo, esta situación en un principio inesperada se vuelve más comprensible cuando las estaciones muestreadas se combinan en un mapa con la posición de las bateas, y entonces se descubre una clara relación entre las estaciones con los valores más altos y las zonas con alta actividad acuícola.

Tabla IV- 26: Comparación de datos de suma de concentración de PAHs en distintas áreas del mundo.

Area	Rango Σ PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$)	Referencia
S. Carolina Estuario, USA (Σ_{28} PAHs)	33-9600	Kucklick et al. 1997
NO Mar Mediterráneo, España (Σ_{14} PAHs)	119-1720	Benlahcen et al. 1997
Estuario Gironde, Francia (Σ_{17} PAHs)	19-4888	Budzinski et al. 1997
Plataforma Continental Gallega, España (Σ_{13} PAHs)	0.9-422	Franco et al. 2006
Ria de Vigo, España (Σ_{13} PAHs)	29-3203	Viñas et al. 2009
Mar de Barent, Noruega (Σ_{30} PAHs)	58.8-326	Boitsov et al. 2009
Mar de Noruega, Noruega (Σ_{30} PAHs)	9.5-2496	Boitsov et al. 2013
Mar Mediterráneo, España (Σ_{12} PAHs)	30-870	Baumard et al. 1998
Costas de Gales e Inglaterra (Σ_{13} PAHs)	25-37110	Woodhead et al. 1999
Benin (Σ_{14} PAHs)	25-1450	Soclo et al. 2000
Francia(Σ_{14} PAHs)	4-855	Soclo et al. 2000
Río Pearl, China (Σ_{16} PAHs)	10.8-2432	Mai et al. 2002
Lago Michigan, USA (Σ_7 PAHs)	5.2-9790	Kannan et al. 2005

3. Discusión

3.1. Distribución espacial

A continuación se presenta el estudio de la distribución espacial de los hidrocarburos analizados. En la Figura IV- 31 se muestra en un mapa la distribución de la presencia de hidrocarburos en función de la suma de los 35 PAHs analizados.

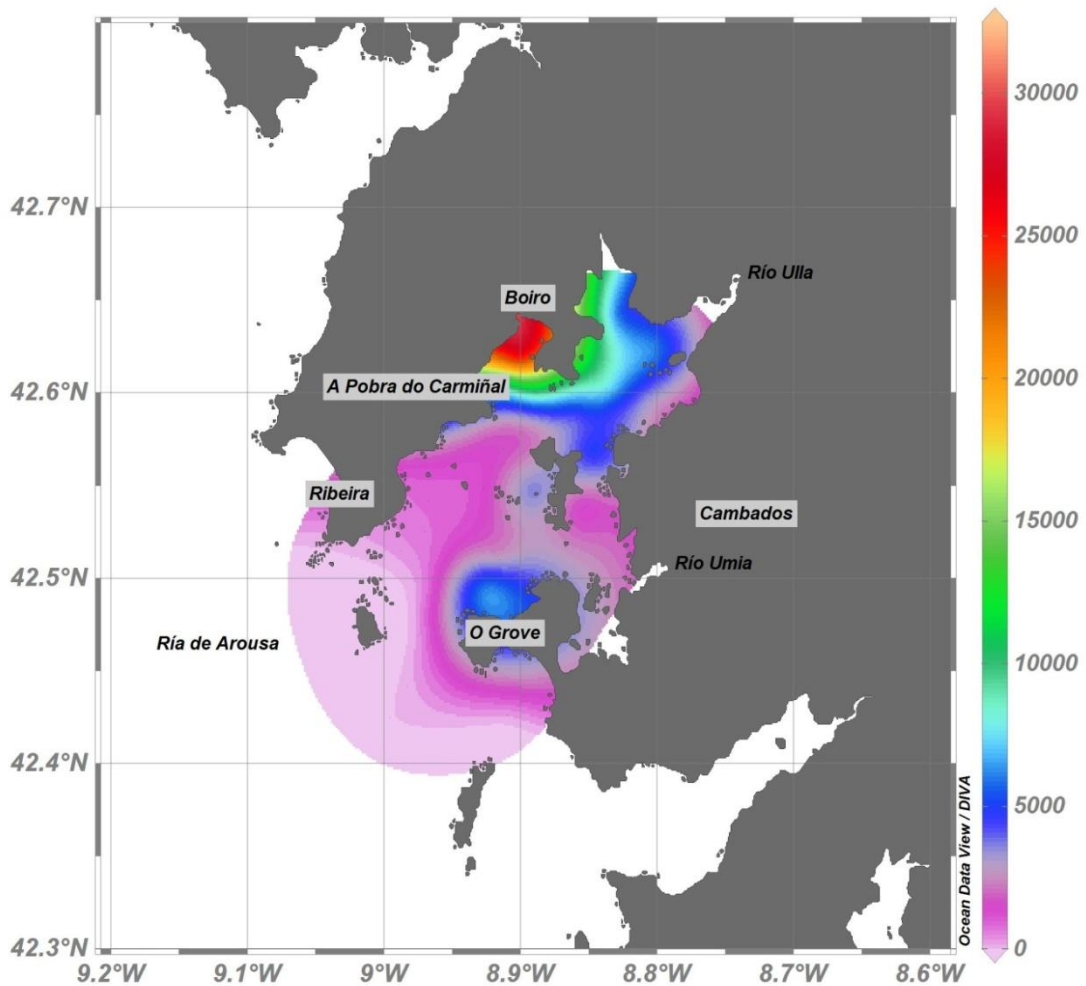


Figura IV- 31: Mapa de isótopos que representa la concentración suma de los 35 PAHs analizados.

Destaca, por su alto contenido en PAHs, la ensenada de Boiro. En ese lugar se localiza el puerto de Cabo de Cruz donde el tráfico portuario y la presencia de bateas provocan la concentración hidrocarburos más alta de entre las determinadas. En general, la orilla norte de la ría presenta unos valores de concentración de

hidrocarburos superiores a los de la orilla sur y se observa una lengua central con una presencia intermedia de PAHs.

Además, como puede verse reflejado en la Figura IV- 32, se aprecia bastante concordancia entre las concentraciones más elevadas de hidrocarburos y la presencia de puertos y/o bateas aunque no directamente con el % TOC.

Las zonas más limpias aparecen a medida que nos alejamos de la costa y nos dirigimos mar adentro con la excepción del entorno de O Grove dónde se observa una concentración más elevada que la hallada en zonas próximas lo que puede deberse a la presencia de un polígono de bateas.

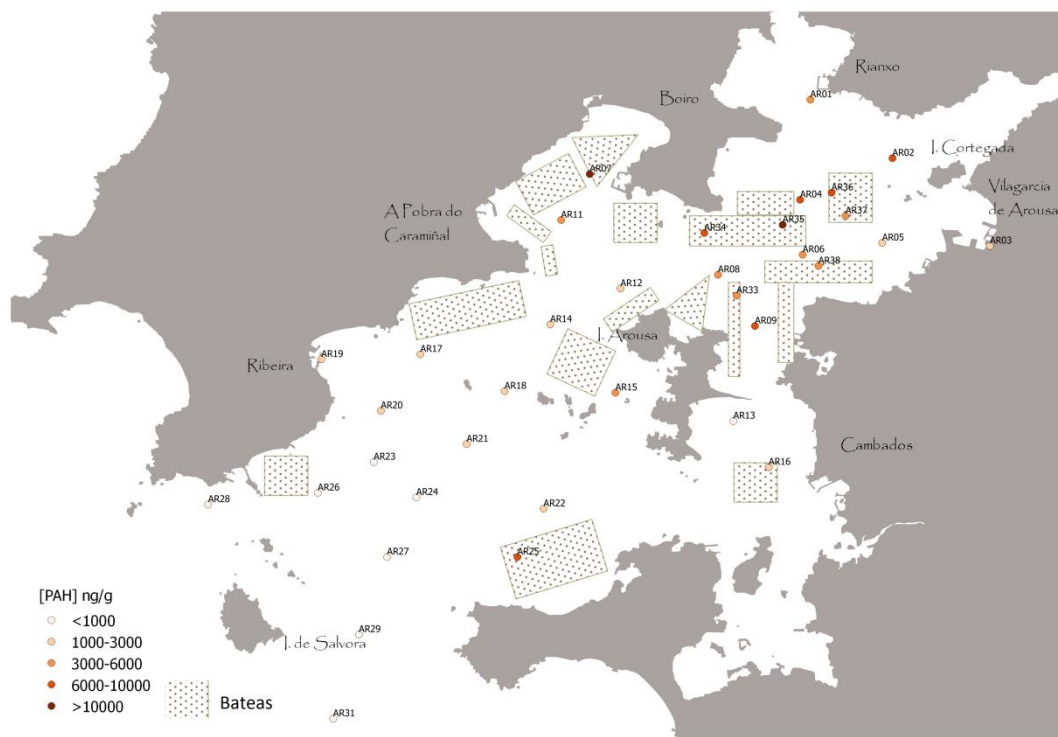


Figura IV- 32: Mapa de la concentración de PAHs en cada una de las estaciones estudiadas y ubicación de bateas de cultivo de mejillón.

Aparte de la concentración total de hidrocarburos apreciada en cada una de las estaciones, es importante determinar la mayor presencia de unos PAHs u otros. Los distintos perfiles que muestran este reparto pueden verse en las Figura IV- 33 a-f. Por lo general se puede observar que los hidrocarburos más abundantes son Fla, Pyr, BbF y Phe, tres de ellos claros indicadores de fuentes pirolíticas. Esto es lo que sucede en el sedimento con valores más altos para la suma de PAHs, AR07, estación situada en el puerto de Cabo de Cruz, afectada por el tráfico portuario y además por la presencia de bateas y urbes en la cercanía.

En el caso de las estaciones con menor contenido de hidrocarburos (*e.g.* AR32) se observa una pequeña variación y, a pesar de ser dominantes los PAHs de 4-5 anillos, también alcanzan un destacado porcentaje del total los hidrocarburos de bajo peso molecular (2-3 anillos). Indicando que en el exterior de la ría se aprecia una disminución de los aportes pirolíticos.

Figura IV- 33a: Perfiles de hidrocarburos presentes en las muestras AR01 a AR06.

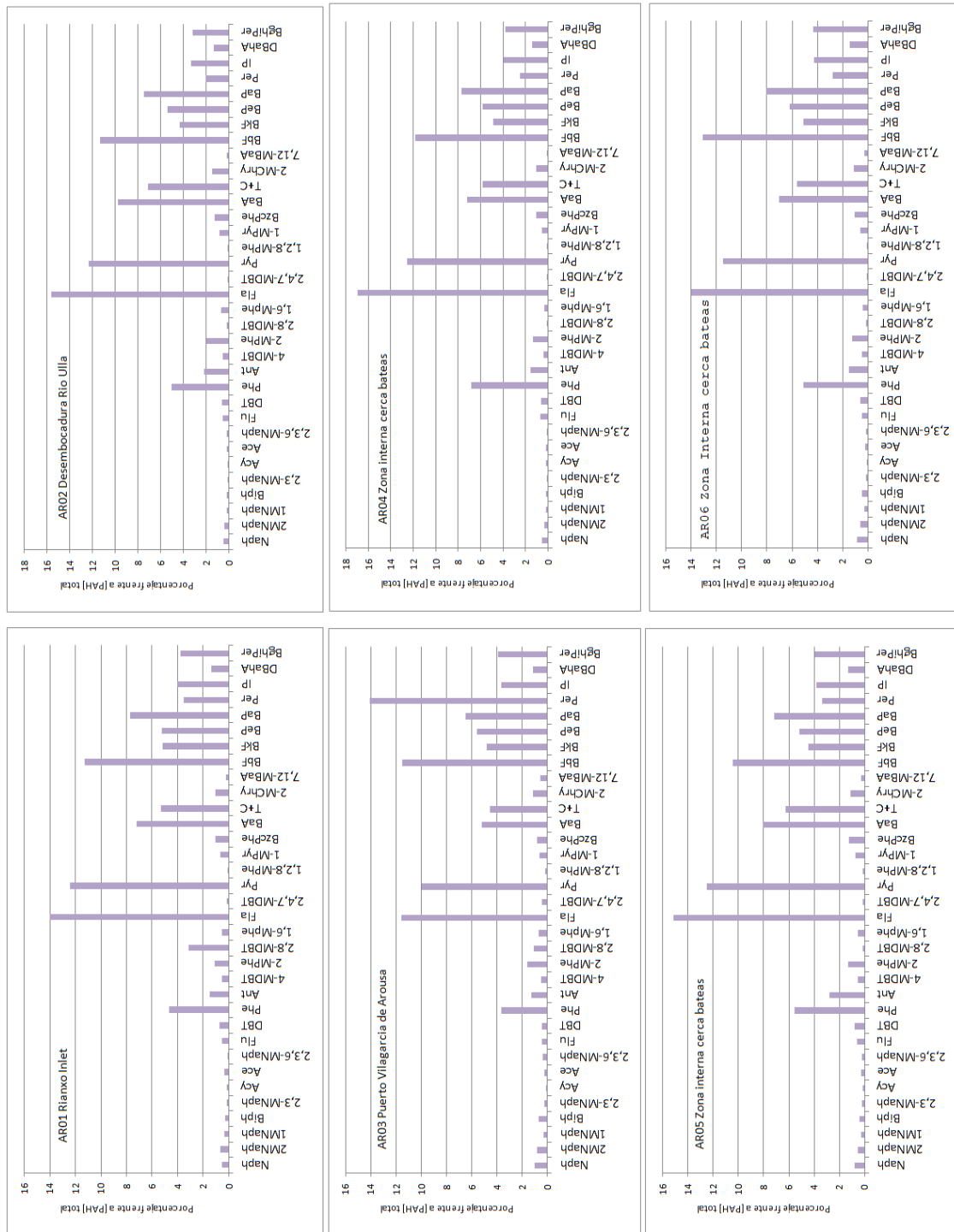
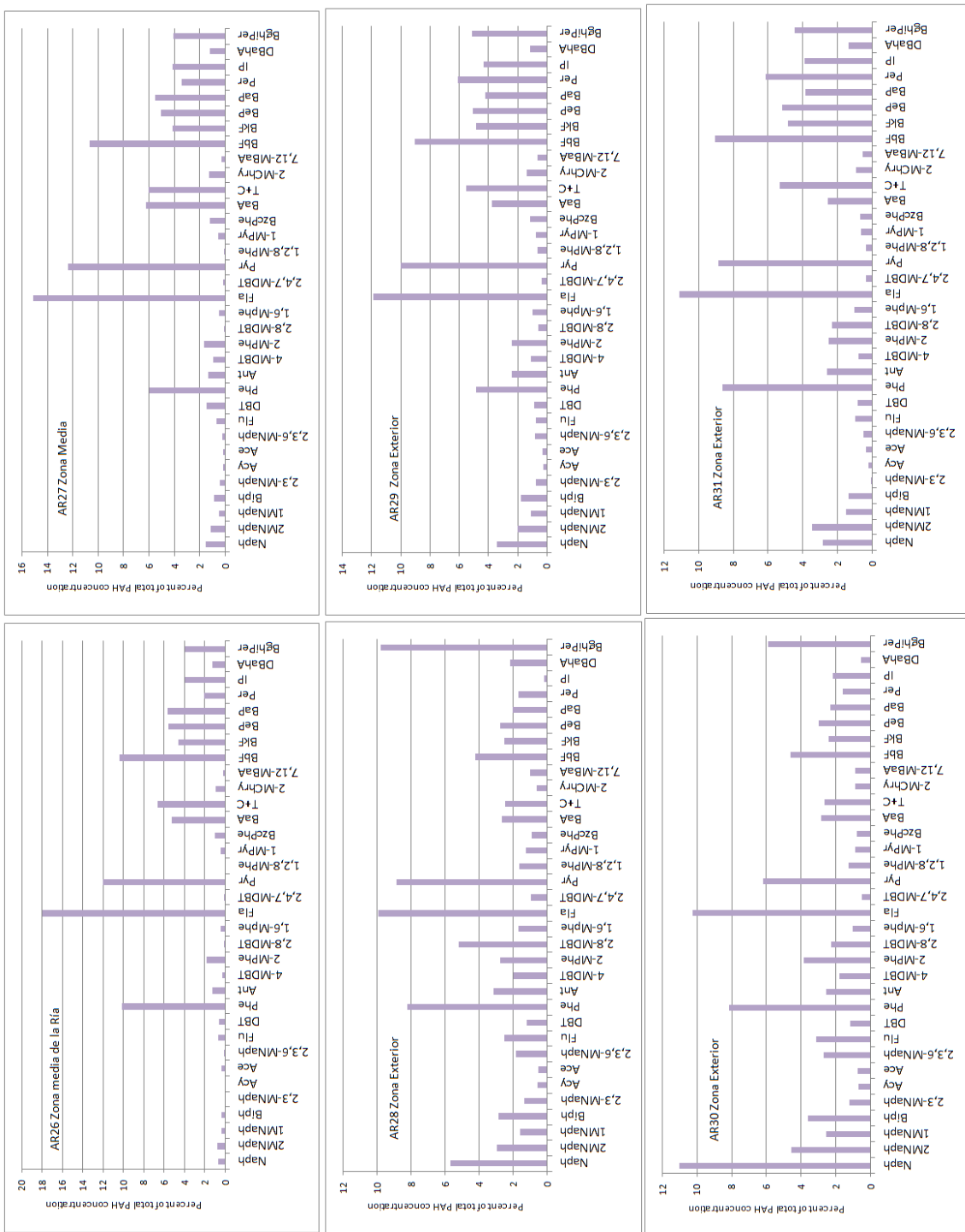


Figura IV.33e: Perfiles de hidrocarburos presentes en las muestras AR26 a AR31.



3.2. Interpretación de las fuentes de contaminación

En el apartado 4.3 Indicadores de Procedencia. (pág. 52) se describieron las distintas herramientas que se emplean para poder discernir las fuentes implicadas en la presencia de PAHs en el medio.

Principalmente se habla de fuentes naturales o de fuentes antropogénicas dentro de las que se diferencian, por su origen, petrogénicas o pirolíticas.

Como primera aproximación, la presencia o ausencia de ciertos PAHs puede resultar indicativa de diferentes fuentes de contaminación. En este sentido los PAHs característicos de sedimentos con contaminación de procedencia petrogénica serían: Naph, Biph, 2-MNaph, 1-MNaph, 2,3-MNaph, Acy, Ace, 2,3,6,-MNaph, Flu, Phe, Ant, 2-MPhe y 1,6-MPhe, y los propios de fuentes pirolíticas: Fla, Pyr, BbF, BaA, Chry, BbF, BkF, BeP, BaP, IP, DBahA and BghiP. La contaminación debida a fuentes diagenéticas cuenta con el Per como principal indicador (Ren et al. 2015).

Las Figura IV- 34 a - d, emplean esta correlación y permiten realizar una primera identificación de las fuentes presentes en cada estación. De modo general y tanto para las muestras afectadas por puertos, bateas o aquellas situadas en la zona media de la ría este indicador muestra una mayor influencia de fuentes de origen pirolítico, sin embargo pueden observarse características algo diferenciadoras para la muestra AR03 y para las muestras recogidas en el exterior de la ría.

La muestra AR03, situada en el puerto de Vilagarcía de Arousa, parece presentar contaminación mixta, con mayor presencia de indicadores de origen pirolítico pero también, y en mayor medida que en el resto de muestras del interior de la ría, contaminación de origen

petrogénico e incluso diagenético; presentándose como explicación de esta situación los posibles dragados que se han acometido en la zona a lo largo de los años.

Las muestras del exterior de la ría presentan también una distribución que se aparta de la común. En ellas se observa una disminución del porcentaje de PAHs indicadores del origen pirolítico a favor de los que caracterizan los aportes petrogénicos.

Figura IV- 34a: Reparto de los tres tipos de fuentes de PAHs en las muestras AR01 a AR09.



Figura IV.34b: Reparto de los tres tipos de fuentes de PAHs en las muestras AR11 a AR19.



Figura IV.34c: Reparto de los tres tipos de fuentes de PAHs en las muestras AR20 a AR28

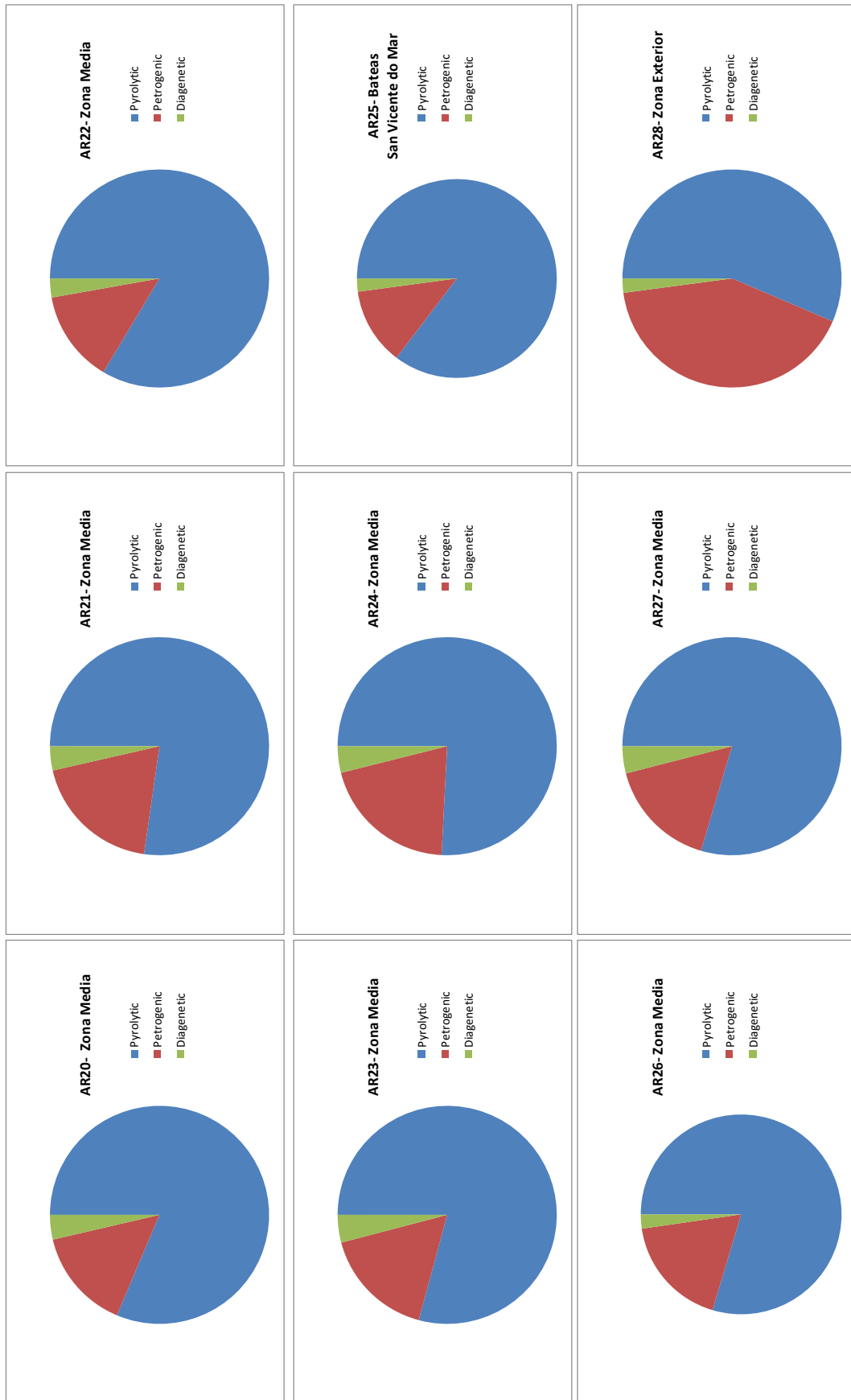


Figura IV.34d: Reparto de los tres tipos de fuentes de PAHs en las muestras AR29 a AR37



En el apartado 4.3 Indicadores de Procedencia. (pág. 52 y ss.), se describieron también los diferentes índices de relaciones isoméricas entre hidrocarburos, los cuales ofrecen valores característicos y permiten una identificación mucho más detallada de las distintas fuentes causantes de contaminación por PAHs. Los cuatro principales ratios definidos son Phe/Ant, Fla/Pyr, BaA/Chry e IP/BghiP. El modo más común de presentar estos indicadores es mediante gráficas dobles en las que se enfrenta el ratio Fla/Pyr a los otros tres descritos. Las Figura IV- 35 a-c presentan el reparto de las distintas muestras según las zonas definidas para cada fuente; en ellas se observa que la mayor parte de las muestras caen en la zona correspondiente a contaminación debida a combustiones de carbón y biomasa lo que se relacionaría con las escorrentías de las ciudades y el tráfico portuario. Se apunta también la probable contaminación debida al uso de breas en el mantenimiento de las bateas, este tipo de contaminación también presentaría un indicador pirolítico. No se identifica ninguna muestra caracterizada por aportes directos de petróleo.

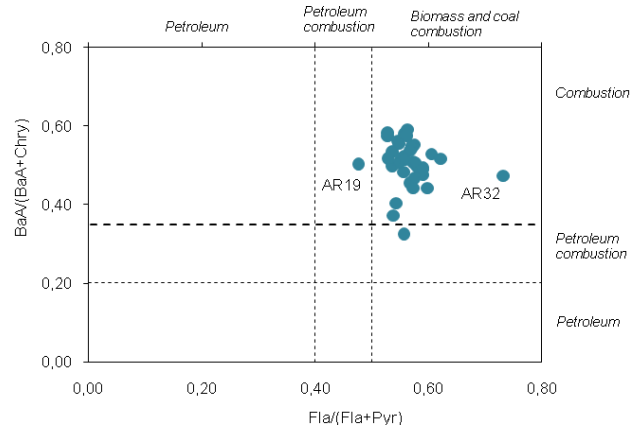


Figura IV- 35a: Gráficos cruzados para el índice de diagnóstico BaA/(BaA+Chry) frente a Fla/(Fla+Pyr) para las muestras superficiales muestreadas en la Ría de Arousa.

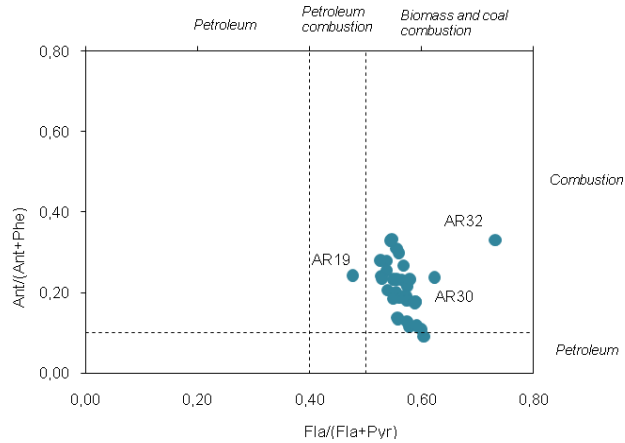


Figura IV.35b: Gráficos cruzados para el índice de diagnóstico Ant/(Ant+Phe) frente a Fla/(Fla+Pyr) para las muestras superficiales muestreadas en la Ría de Arousa.

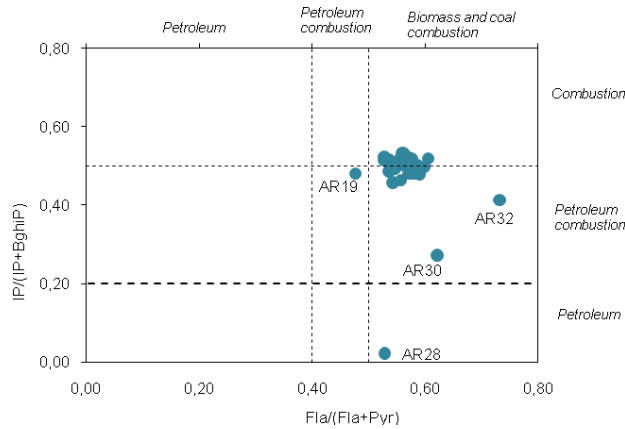


Figura IV.35c: Gráficos cruzados para el índice de diagnóstico IP/(IP+BghiP) frente a Fla/(Fla+Pyr) para las muestras superficiales muestreadas en la Ría de Arousa

Se puede dar un paso más, si se dispone de datos para los homólogos metilados de los PAHs estudiados. En el presente estudio se analizaron varios hidrocarburos metilados y, por tanto, se pudieron realizar estudios más precisos de identificación de fuentes. Mezclas de PAHs donde la fuente principal sean productos procedentes de combustiones se caracterizarán por una menor abundancia de los homólogos con mayor grado de sustitución.

Se estudiaron cuatro índices que evalúan la relación entre los compuestos sustituidos y sus homólogos parentales:

- MPhe/Phe que señala la relación entre la concentración de los compuestos metilados del fenantreno y el fenantreno parental.
- MNaph/Naph que estudia la relación entre la concentración de los metilados del naftaleno y su homólogo parental.
- M202/202 que estudia la relación entre la suma de la concentración de los metilados del Fla y del Pyr y la suma de los parentales homólogos.
- M228/228 que estudia la relación entre la suma de la concentración de los metilados del BaA y del Chry y la suma de los mismos no sustituidos.
- MPAHs/PAHs que relaciona la suma de todos los compuestos metilados estudiados frente a la suma de sus correspondientes homólogos sin sustituyentes.

En un sedimento la predominancia de fuentes de origen pirolítico provocará una baja presencia de compuestos sustituidos y Saha *et al* (Saha et al. 2012) establece los siguientes valores límite para este tipo de muestra $MPhe/Phe = 0.5$, $M202/202 = 0.15$, $M228/228 = 0.2$. Una mayor influencia de fuentes de origen petrogénico vendrá marcada por una mayor abundancia de los compuestos con sustituyentes alquilo. En el mismo artículo publicado en 2012 se

fijan los límites para identificar fuentes petrogénicas en los siguientes valores: $M_{Phe}/Phe > 3.5$, $M_{202}/202 > 1.5$, $M_{228}/228 > 2$ y, $M_{PAHs}/PAHs > 2$.

Las gráficas presentadas en la Figura IV- 36 muestran para todos los sedimentos analizados una clara predominancia de las fuentes de origen pirolítico y únicamente la muestra AR32, para la que tres de los cinco índices estudiados ofrecen valores altos podría presentar marcadores de origen petrogénico.

Frecuentemente el valor de concentración para el máximo en una serie de compuestos homólogos sustituidos provoca desviaciones que pueden llevar a errores de interpretación con los índices anteriores, es por ello que se suelen emplear con la finalidad de confirmar las fuentes identificadas, los índices C_0/C_0+C_1 representados en la Figura IV- 37. Al igual que en el caso anterior el fragmento $m/z = 202$ identifica los picos para los compuestos del Fla y el Pyr; los compuestos del Phe y Ant se identifican con $m/z = 178$ y $m/z = 228$ identifica la serie homóloga para BaA y Chry. Los valores publicados marcan 0.5 como el límite por el encima del cual se identifican fuentes pirolíticas según los índices C_0/C_0+C_1 178 y C_0/C_0+C_1 202. Para el tercer ratio C_0/C_0+C_1 228 no existe mucha información publicada, y únicamente un estudio (Yunker et al. 2012) habla de valores en torno a 0.3 para identificar carbón y 0.6 para identificar sedimentos contaminados por fuentes de origen pirolítico.

Los tres índices estudiados confirmarían las conclusiones anteriores que señalaban un origen pirolítico como el origen principal de la contaminación de los sedimentos estudiados.

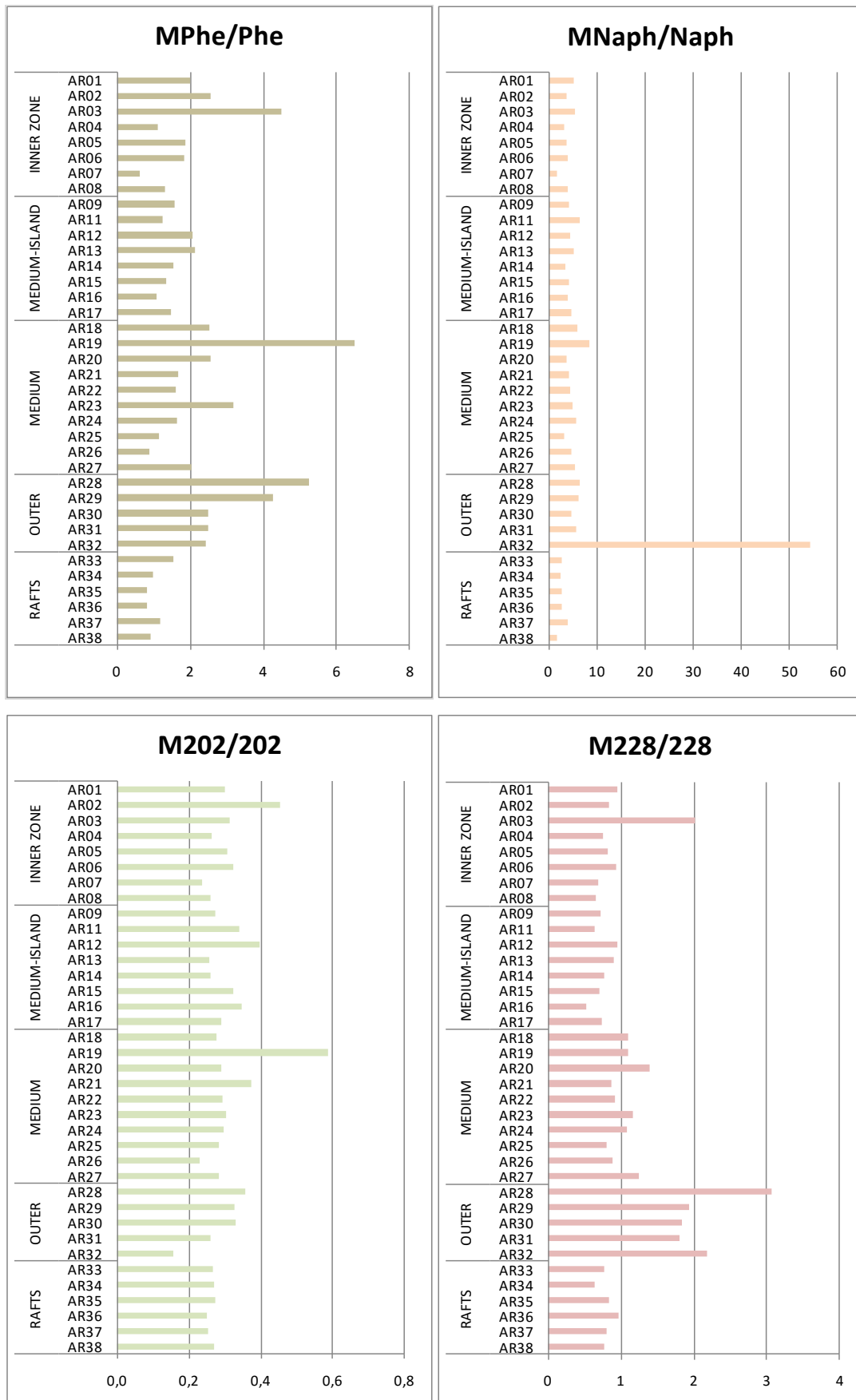


Figura IV- 36: Gráficos de correlación de compuestos metilados frente a sus homólogos no sustituidos en las diferentes muestras estudiadas.

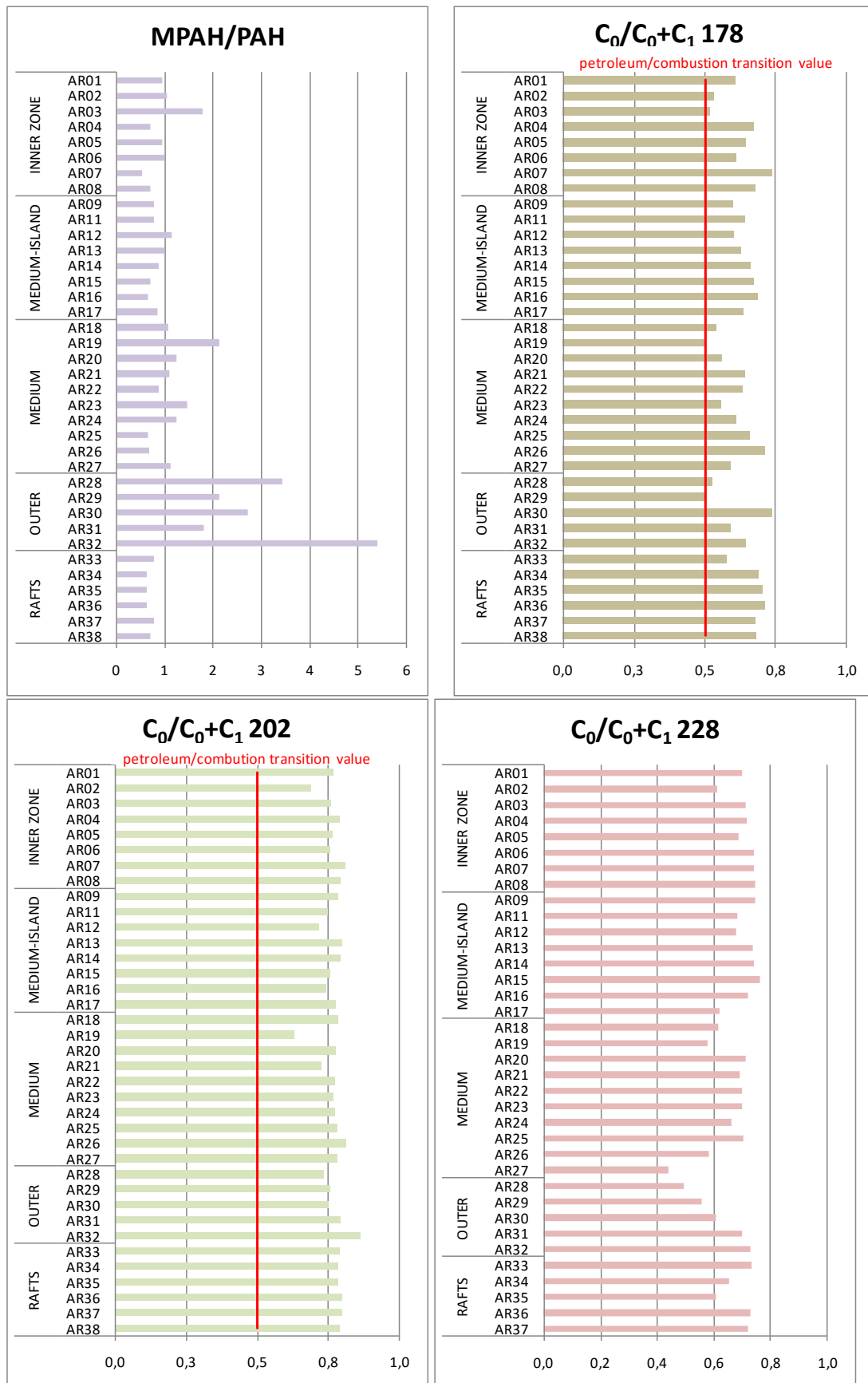


Figura IV- 37: Representación de los índices de identificación de fuentes para los pesos moleculares 178, 202, 228.

3.3. Tratamiento Estadístico

Se disponía de una gran cantidad de datos, resultado del trabajo de determinación analítica realizado sobre las muestras de sedimento recogidas en la Ría de Arousa. En estos casos, la estadística ofrece una herramienta perfecta para realizar estudios de carácter exploratorio y descriptivo, difíciles de realizar mediante estudios simples estudiando por separado niveles de concentración y/o perfiles de los diferentes hidrocarburos analizados.

Partiendo de una matriz de 1258 elementos que se corresponde con los valores para 34 variables (para los 35 PAHs descritos siendo Triph+Chry una de las variables) medidos en 37 casos (muestras). La Tabla IV- 27 muestra esta información. Diversas funciones estadísticas permitieron analizar, comparar, relacionar y combinar toda la información disponible, que hasta el momento se había tratado de modo independiente, logrando de este modo tener una visión de conjunto de los datos referidos a las concentraciones totales y a las fuentes implicadas.

Como sucede con la mayoría de la información fruto de procesos experimentales, ésta puede contener errores, ausencias o problemas de forma que impidan la asunción de la existencia de una distribución normal de los datos. Es por ello que, antes de poder aplicar los datos experimentales, es necesario depurarlos y transformarlos con el fin de lograr eliminar aquellos efectos que puedan causar sesgo en los mismos y así disponer de un conjunto de datos que se ajusten a una distribución de probabilidad normal o de Gauss. Se conocen diversas transformaciones que logran que los datos se ajusten a una distribución normal permitiendo de este modo que los datos pueden ser sometidos a cálculos estadísticos basados en la asunción de normalidad. Se realizó la transformación logarítmica y a continuación el escalado de los datos con respecto a

la media aritmética de los logaritmos, permitiendo de este modo la total comparación del conjunto de elementos de la matriz de datos. En la Figura IV- 38 se representan los datos transformados.

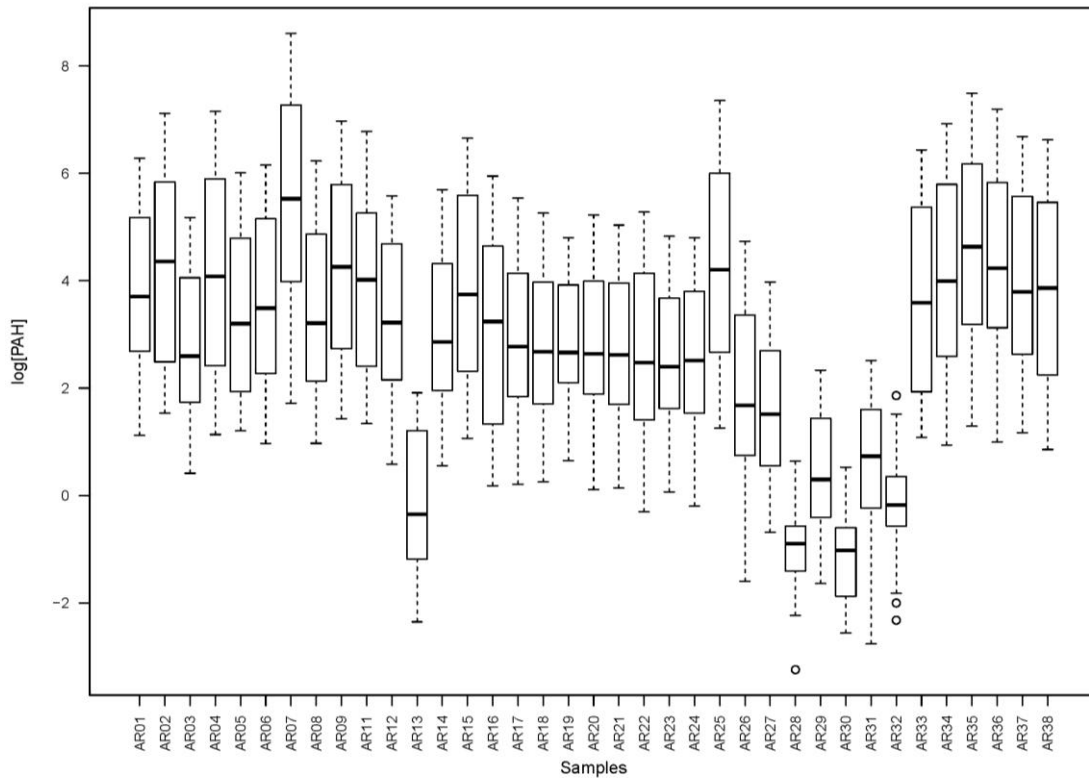


Figura IV- 38: Representación de los datos de concentración de PAHs transformados mediante logaritmo.

Tabla IV- 27: Datos de concentración de PAHs expresados en µg/kg en las muestras de sedimento superficial recogido en la Ría de Arousa.

Nombre	Naph	2-MNaph	1-MNaph	Biph	2,3-MNaph	Acy	Ace	2,3,6-MNaph	Flu	DBT	Phe	Ant	4-MDBT	2-MPhe	2,8-MDBT	1,6-Mphe	Fla
AR01	21,9	24,7	14,7	10,7	5,36	6,05	13,8	4,94	20,9	27,7	177	56,8	20,9	43,5	121	19,6	533
AR02	35,9	27,5	11,9	14,5	7,24	8,40	12,1	11,5	39,3	44,0	399	169	38,3	155	12,0	51,1	1234
AR03	13,3	10,3	4,09	8,64	3,37	1,51	3,34	4,60	5,41	5,69	45,9	15,8	6,41	20,4	13,6	9,15	146
AR04	35,5	18,9	9,02	13,1	5,97	10,1	11,2	7,34	47,0	43,2	513	113	26,6	98,4	5,58	24,0	1278
AR05	20,7	14,4	6,20	11,0	4,47	3,83	6,62	4,90	15,8	20,0	149	74,8	14,0	34,5	3,85	13,2	407
AR06	29,1	21,2	9,73	16,3	5,51	4,39	7,63	5,09	15,3	21,5	173	52,2	17,0	42,0	5,84	14,1	472
AR07	245	123	70,1	50,3	22,1	46,3	76,5	16,3	292	159	3060	310	53,7	421	14,1	76,0	5478
AR08	22,3	18,5	8,42	11,4	3,76	4,15	6,28	3,16	14,9	22,5	207	52,4	14,1	38,8	4,66	10,5	509
AR09	33,1	20,6	9,76	15,5	7,97	13,3	10,4	7,52	32,7	89,7	347	107	56,1	86,0	122	22,9	1066
AR11	19,5	11,3	8,03	9,00	8,81	11,1	13,1	11,0	37,5	61,5	477	145	32,9	105	10,4	28,6	878
AR12	20,7	17,1	7,58	10,1	4,39	1,79	5,67	3,70	14,9	11,2	109	39,8	9,95	31,4	55,6	8,61	256
AR13	0,704	1,04	0,399	<LC	0,206	0,177	0,139	<LC	<LC	<LC	2,98	0,781	<LC	0,708	0,789	0,306	6,78
AR14	20,0	14,9	7,08	8,65	3,52	1,74	7,24	3,14	12,7	12,9	141	32,8	6,99	26,7	3,43	8,31	298
AR15	22,6	18,3	8,84	10,1	4,06	5,92	12,0	4,08	28,5	35,1	297	133	20,4	63,0	5,69	17,8	776
AR16	8,70	6,28	2,70	3,32	1,20	3,09	3,78	2,55	14,9	24,6	181	70,4	15,9	32,7	6,24	7,32	384
AR17	13,8	18,4	9,97	7,08	2,73	1,24	7,22	1,99	11,5	8,98	107	22,8	5,22	25,1	2,81	6,33	254
AR18	12,7	13,4	5,49	7,67	3,98	1,29	2,73	2,83	5,10	7,51	53,1	15,0	6,69	19,7	26,8	5,77	192
AR19	13,3	16,7	8,22	8,19	6,34	1,91	3,78	8,32	4,79	7,60	44,1	14,0	7,83	17,0	14,7	11,3	105

Tabla IV- 27. Continuación.

Nombre	2,4,7-MDBT	Pyr	1,2,8-MPhe	1-MPyR	BcPhe	BaA	Triph+Chry	2-MChry	7,12-MBaA	BbF	BkF	BeP	BaP	Per	IP	DBaHA	BghiP
AR01	5,29	474	3,05	26,1	40,4	274	203	40,7	9,05	428	197	200	295	134	153	51,6	144
AR02	6,39	974	4,63	63,7	96,3	771	561	113	10,6	894	343	425	592	162	260	103	251
AR03	5,63	126	2,72	8,19	10,8	65,8	57,8	14,2	7,49	145	61,1	70,7	81,6	177	46,2	14,5	49,1
AR04	4,93	945	3,11	39,8	74,8	537	435	75,1	7,38	887	365	436	578	184	295	104	281
AR05	3,33	336	3,86	19,7	33,4	217	169	29,1	6,93	281	120	139	193	89,5	103	33,8	105
AR06	4,33	387	2,64	21,5	36,9	238	190	38,0	9,49	443	173	211	273	95,6	146	48,5	147
AR07	5,56	3576	6,19	111	257	1875	1670	245	23,9	4170	1439	1884	2362	617	1193	409	1105
AR08	3,53	409	2,64	18,4	34,1	221	207	27,4	4,95	318	125	160	207	71,8	130	41,7	128
AR09	7,51	949	4,18	49,8	79,5	558	403	62,8	12,6	813	329	394	570	156	272	25,1	246
AR11	3,81	678	3,88	39,9	59,2	478	330	52,2	7,29	450	192	225	356	91,7	169	60,8	168
AR12	3,76	196	1,81	10,1	19,3	127	153	30,3	6,63	266	113	122	135	55,9	89,3	32,0	84,4
AR13	0,149	5,79	<LC	0,376	0,581	2,43	4,09	0,530	<LC	6,57	3,34	3,96	3,86	1,49	3,51	1,15	3,47
AR14	3,22	223	2,34	10,2	18,8	123	102	16,2	3,00	179	74,9	87,8	110	41,6	68,0	22,1	73,5
AR15	4,23	618	2,91	31,3	54,3	386	350	51,3	6,24	560	269	287	357	100	225	76,8	209
AR16	2,00	331	1,85	18,7	26,5	205	208	28,3	2,71	223	104	105	158	41,5	89,8	30,0	85,2
AR17	2,88	177	1,78	7,54	15,0	94,5	104	17,1	2,20	168	62,9	82,0	91,4	30,9	56,5	19,2	61,9
AR18	2,49	143	1,66	6,28	14,1	87,5	71,2	15,3	2,53	134	55,4	62,9	74,1	38,8	53,0	15,3	49,2
AR19	6,09	116	4,29	15,3	9,17	52,2	51,9	12,2	9,36	122	50,5	70,9	77,2	22,8	49,7	16,1	53,7

Tabla IV- 27. Continuación.

Nombre	Naph	2-MNaph	1-MNaph	Biph	2,3-MNaph	Acy	Ace	2,3,6-MNaph	Flu	DBT	Phe	Ant	4-MDBT	2-MPhe	2,8-MDBT	1,6-Mphe	Fla
AR20	17,9	14,0	5,98	10,5	3,62	1,12	2,97	2,95	7,19	8,31	60,4	14,1	8,33	19,5	12,9	6,91	186
AR21	16,1	13,9	5,46	7,47	2,63	1,25	2,96	2,52	10,9	9,39	84,0	24,8	6,72	20,5	2,50	5,75	154
AR22	10,3	9,47	4,09	5,13	0,737	1,22	2,01	1,47	7,08	7,72	75,8	20,9	5,12	18,7	3,37	4,93	197
AR23	13,0	13,0	5,15	7,68	3,20	1,07	2,57	2,21	5,10	7,02	46,9	14,2	6,11	14,4	1,56	6,21	125
AR24	13,1	18,3	9,51	11,7	2,62	0,821	3,78	2,07	7,38	6,69	74,2	15,5	5,11	19,8	2,96	4,85	122
AR25	39,2	29,4	14,4	17,5	6,52	7,01	12,9	6,97	43,5	45,3	539	125	27,6	108	9,92	24,0	1564
AR26	4,48	4,87	2,11	2,27	0,202	0,252	2,45	0,657	4,57	3,59	64,2	7,75	1,81	11,6	0,719	2,73	114
AR27	5,39	4,07	1,75	3,14	1,61	0,680	0,641	1,01	2,42	5,39	21,0	4,80	3,42	5,92	0,503	1,74	53,1
AR28	1,10	0,567	<LC	0,554	0,264	<LC	0,107	0,356	0,486	<LC	1,58	<LC	<LC	0,537	0,995	0,327	1,90
AR29	2,96	1,74	0,952	1,52	0,637	0,194	0,230	0,679	0,666	0,755	4,20	2,06	0,946	2,09	0,491	0,818	10,3
AR30	1,69	0,700	0,393	0,548	<LC	<LC	0,112	0,410	0,475	<LC	1,25	<LC	<LC	0,591	<LC	<LC	1,57
AR31	3,16	3,83	1,68	1,51	<LC	0,237	0,404	0,555	1,06	0,952	9,58	2,89	0,885	2,78	2,56	1,16	12,4
AR32	0,795	2,42	6,43	3,45	0,304	2,70	0,911	1,40	1,02	<LC	3,27	1,62	0,567	1,06	0,786	0,392	4,57
AR33	32,0	16,1	6,91	13,4	4,45	2,94	6,05	3,99	18,8	21,3	215	46,8	13,0	61,2	5,89	12,5	626
AR34	48,4	26,8	12,9	16,6	3,83	4,02	13,3	4,06	35,7	30,7	445	68,2	15,2	76,9	3,23	19,1	1018
AR35	65,4	37,4	18,7	25,9	10,7	13,0	24,1	9,31	66,3	101	830	133	43,2	141	3,63	24,8	1791
AR36	56,7	32,0	16,0	23,3	8,62	7,41	14,6	7,87	63,1	48,9	659	85,3	22,7	107	35,9	26,5	1331
AR37	29,2	26,6	13,8	16,6	5,49	3,97	13,1	5,08	30,7	37,4	368	54,7	19,3	68,3	3,58	18,1	802
AR38	58,9	23,6	9,43	14,5	5,97	3,98	8,83	5,21	41,6	37,7	524	69,2	18,2	99,3	9,47	18,5	753

Tabla IV- 27Continuación.

Nombre	2,4,7-MDBT	Pyr	1,2,8-MPhe	1-MPyr	BcPhe	BaA	Triph+Chry	2-MChry	7,12-MBaA	BbF	BkF	BeP	BaP	Per	IP	DbaH4	BghiP
AR20	2,81	141	2,08	6,63	12,6	72,9	62,3	15,8	4,06	134	54,0	63,6	72,0	37,0	50,0	15,4	46,0
AR21	2,79	114	1,15	5,96	10,6	67,9	85,8	13,6	2,93	113	52,2	56,4	64,0	34,8	47,8	15,5	48,1
AR22	1,92	146	1,06	7,63	13,7	88,8	86,5	14,0	2,56	149	62,9	72,8	84,9	31,5	60,1	19,4	59,1
AR23	2,78	90,6	2,16	5,05	9,40	52,7	53,1	10,1	2,68	91,0	37,6	46,2	50,3	30,1	36,7	12,0	39,6
AR24	2,62	85,6	1,42	4,65	8,98	51,4	55,7	9,49	3,01	109	44,6	56,2	53,8	32,7	44,8	14,6	44,2
AR25	3,50	1222	4,24	42,1	99,2	745	555	99,4	11,3	921	403	422	595	159	307	112	268
AR26	0,613	75,9	0,322	2,80	6,20	33,2	41,8	5,92	1,34	65,8	28,9	35,1	35,8	13,1	24,8	8,18	25,0
AR27	0,744	43,7	0,539	2,11	4,37	21,9	21,3	4,64	1,12	37,7	14,7	17,9	19,5	12,2	14,8	4,45	14,5
AR28	0,191	1,70	0,322	0,245	<LC	0,510	0,479	<LC	0,197	0,813	<LC	<LC	<LC	0,323	<LC	0,418	1,87
AR29	0,310	8,67	0,548	0,630	0,986	3,25	4,79	1,20	0,540	7,87	4,19	4,41	3,66	5,27	3,75	0,971	4,47
AR30	<LC	0,952	0,193	0,133	<LC	0,434	0,405	<LC	<LC	0,709	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	0,901
AR31	0,406	9,84	0,381	0,711	0,790	2,82	5,91	1,02	0,605	10,1	5,41	5,77	4,25	6,80	4,31	1,51	4,96
AR32	0,180	1,66	<LC	0,190	<LC	0,590	0,655	<LC	1,34	1,21	1,34	0,769	0,811	1,43	0,608	0,728	0,864
AR33	3,77	435	3,93	17,6	42,2	265	273	41,0	6,80	575	241	284	279	104	192	66,0	196
AR34	3,72	808	2,56	30,8	76,1	408	436	61,2	7,09	866	329	415	388	131	307	100	288
AR35	4,32	1419	4,99	48,0	105	679	641	117	10,8	1264	480	546	667	210	376	123	334
AR36	4,61	975	2,71	28,7	75,8	453	440	85,7	7,77	813	340	372	455	164	254	82,0	239
AR37	3,22	593	5,98	21,8	53,6	303	348	52,4	10,2	662	263	310	335	123	212	72,5	219
AR38	3,41	521	2,35	21,8	49,5	282	292	45,9	7,24	515	235	254	273	92,4	171	58,4	176

Los métodos de agrupación (clustering) permiten analizar los datos con la finalidad de descubrir asociaciones y evidenciar similitudes entre los diferentes casos y/o variables. El proceso completo para el análisis de los datos mediante las técnicas de clúster puede estructurarse en cuatro etapas. Partiendo de un conjunto de datos: matriz de n variables referidas a N individuos:

- 1°. Se realiza su preparación, previo análisis exploratorio, mediante la depuración y estandarización de los mismos.
- 2°. Se selecciona un criterio de similitud (distancia) en base al cual establecer una matriz de similitudes que refleje las semejanzas de los individuos entre sí.
- 3°. Se escoge un algoritmo de clasificación que permita agrupar las muestras y/o variables
- 4°. Se representa el resultado generado mediante diagramas, dendrogramas, etc.

Una vez se ha hecho una correcta transformación de los datos el siguiente paso implica la definición de una medida de similitud en base a la cual crear la matriz de similitudes/disimilitudes. En este caso, el cálculo de la matriz de distancias se realizó empleando para ello la distancia Euclídea. A continuación se aplicó la forma actualizada de Lance-Williams como algoritmo de agrupación y, finalmente, la representación de la jerarquía clúster, que se realizó mediante el dendrograma representado en la Figura IV- 39 y que permite, de un modo visual, identificar las distintas asociaciones existentes entre las muestras estudiadas.

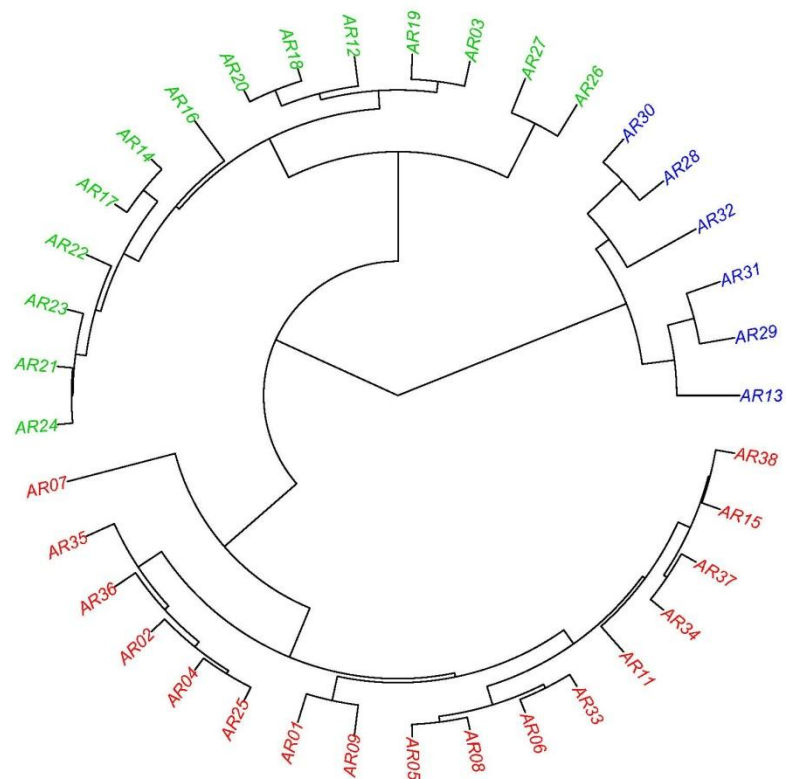


Figura IV- 39: Dendrograma circular de agrupamiento mediante el método Lance-Williams de los 37 sedimentos analizados.

En la interpretación del dendrograma obtenido se observa un reflejo de la concentración total de PAHs a la hora de generar las agrupaciones. Los tres grandes grupos creados separan las estaciones más limpias (en azul) generalmente emplazadas en la zona externa de la Ría, las estaciones con presencia de PAHs pero sin problemas de contaminación (en verde) y aquellas con valores más altos de PAHs (en rojo) y en las que se identifican problemas de contaminación bien asociados a efluentes urbanos, tráfico portuario, bateas, etc.

En una observación más detallada se aprecia que la muestra AR07 se separa del resto identificándose, dentro del grupo de muestras con altos valores de PAHs, como la muestra con los valores más altos. Las estaciones AR15, AR34, AR37 y AR38 forman otro subgrupo de muestras todas ellas situadas en zonas de bateas. Otro

subgrupo lo forman las estaciones AR05, AR06, AR08 y AR33 próximas geográficamente entre sí y situadas en las inmediaciones de la desembocadura de los ríos Ulla y Umia, por lo que podemos asumir una contaminación común a todas ellas procedente de los ríos y de las bateas que las rodean.

Dentro del grupo de muestras caracterizadas por valores intermedios de concentración de PAHs forman un subgrupo las muestras AR03, AR12, AR18, AR19 y AR20, estas cinco muestras corresponden a estaciones situadas en puertos (AR03 y AR19), o afectadas de modo indirecto por las desembocaduras de ríos o las bateas (AR12).

Entre las muestras más limpias existen ciertas agrupaciones que también presentan interés. Así el subgrupo formado por AR28, AR30 y AR32 identifica tres muestras con una diferente distribución de las fuentes implicadas en la contaminación. Estas tres muestras, como también pudo verse en el apartado *3.2 Interpretación de las fuentes de contaminación*, se caracterizan por una distribución de PAHs en las que parece que las fuentes petrogénicas toman más valor; aunque en realidad pueda deberse a una disminución del porcentaje de PAHs pirolíticos relacionado con su localización en el exterior de la ría lo que hace que se vean menos afectadas por fuentes pirolíticas directas.

3.4. Aplicación de los evaluadores al estudio de la Ría de Arousa.

Ya se ha visto que la Ría de Arousa es un entorno complejo por su actividad humana, portuaria y acuícola. No es de extrañar por tanto, la presencia de hidrocarburos en sus sedimentos. Como se ha visto en el apartado anterior, los PAHs determinados presentan un marcado carácter pirogénico, por lo que se pueden atribuir a aportes de las industrias de la zona, escorrentías urbanas y actividades portuarias sin descartar la actividad acuícola.

Sin embargo, evaluar el estado de la Ría no es una tarea sencilla y no debe basarse únicamente en marcadores de presencia/ausencia, sino en evaluaciones que deberán también tener en cuenta la posible presencia natural de PAHs.

El trabajo presentado por Hahladakis en 2013 (Hahladakis et al. 2013) plantea una aplicación interesante de tres métodos en uso hasta ese momento y que combinan evaluadores de toxicidad descritos en el apartado *4.1 Indicadores de Toxicidad*, y evaluadores de calidad presentados en el apartado *4.2 Indicadores de Calidad*. De este modo, permiten evaluar el nivel actual de contaminación y toxicidad en una determinada zona asociado a su contenido en PAHs y también describir el estado de la zona en base a la presencia natural de hidrocarburos de la zona.

El primero de esos métodos emplea los indicadores ERL/ERM y TEL/PEL anteriormente descritos (*aptdo 4.1*) y establece los posibles efectos tóxicos que un sedimento pueda causar. Los valores correspondientes de ERL/ERM y TEL/PEL para siete PAHs se presentan en la Tabla IV- 28. Según ellos se realizó la evaluación de las muestras de sedimentos recogidas cuyo resultado se muestra en la Figura IV-40 empleando el siguiente criterio de colores: rojo si se supera el valor ERM o PEL respectivamente, amarillo si el valor se

ERL/ERM y TEL/PEL identifican problemas en la estación AR07 para la que 5 de los 7 PAHs presentan valores por encima del ERM y seis de los siete PAHs estudiados superan el PEL. Por su parte, el criterio TEL/PEL más restrictivo, identifica además cuatro estaciones (AR02, AR25, AR35 y AR36) en las que al menos un PAHs supera los valores PEL. Las estaciones AR02, AR35 y AR36 se encuentran próximas a la desembocadura del Río Ulla en la parte interna de la ría y las dos últimas están además situadas en zona de bateas. La estación AR25 aunque situada en la boca de la ría y sin presencia cercana de bateas parece recibir los aportes de las poblaciones cercanas, ocasionando que los indicadores para Fla y BaA ambos identificadores de fuentes pirogénicas superen el límite PEL.

Los evaluadores anteriormente definidos “Grado de contaminación” (C_d) e “Índice de geoacumulación” (I_{geo}) (aptdo. 4.2) (pág.36), nos permiten realizar una evaluación más completa. Ambos índices tienen en cuenta la presencia natural de los hidrocarburos, por lo que es necesario disponer de los valores de fondo de la zona; de modo que además nos permitirán comprobar la validez de los valores inferidos en esta Tesis.

El cálculo de ambos indicadores se realizó según las ecuaciones anteriormente descritas y empleando los valores fondo calculados en esta Tesis para los términos M_b^i ó B_n .

Se evaluaron todos los sedimentos recogidos en el área de la Ría de Arousa, un total de 37, empleando los criterios de clasificación descrita en la Tabla IV- 29 y Tabla IV- 30 para C_d e I_{geo} respectivamente.

Tabla IV- 29: Niveles de clasificación según el índice “Grado de Contaminación”

mC_d	Grado de contaminación	Indicador de calidad
$mC_d < 1.5$	Nulo o muy bajo	↑
$1.5 < mC_d < 2$	Bajo	↘
$2 < mC_d < 4$	Moderado	
$4 < mC_d < 8$	Alto	→
$8 < mC_d < 16$	Muy alto	
$16 < mC_d < 32$	Extremadamente alto	↘
$mC_d \geq 32$	Ultra-alto	↓

Tabla IV- 30: Niveles de clasificación según el evaluador “índice de Geoacumulación”

I_{geo}	Estado de contaminación	Indicador de calidad
$I_{geo} < 0$	Nulo	↑
$0 < I_{geo} < 1$	Nulo o moderado	↘
$1 < I_{geo} < 2$	Moderado	
$2 < I_{geo} < 3$	Moderado o fuerte	→
$3 < I_{geo} < 4$	Fuerte	
$4 < I_{geo} < 5$	Fuerte o extremo	↘
$I_{geo} > 5$	Extremo	↓

En la Figura IV- 41 se presentan los indicadores obtenidos para el análisis de las muestras en base a los 35 PAHs analizados según los criterios especificados. Se aprecia una gran correlación entre los indicadores a la hora de identificar estaciones con un grado de contaminación nulo o muy bajo; así ambos identifican las estaciones AR13, AR28, AR29, AR30, AR31, AR32 como estaciones limpias. Cinco de las seis estaciones identificadas como limpias se encuentran en el exterior de la ría reforzando la idea de que los principales problemas de contaminación se encuentran asociados a los efluentes urbanos. La sexta estación que presenta una situación óptima, asimilable a un grado de contaminación nulo o muy bajo se encuentra dentro de la ría, pero alejada de las desembocaduras de los ríos, sin presencia cercana de bateas y además amparada por la protección que existe sobre el área al encontrarse próxima al Parque Natural de O Carreirón.

<i>mCd</i>		Estación		<i>I_{geo}</i>
44.7	↓	AR01	↘	4.34
90.6	↓	AR02	↓	5.07
14.5	↘	AR03	↘	2.92
80.4	↓	AR04	↘	4.82
31.6	↘	AR05	↘	3.77
38.6	↓	AR06	↘	4.05
323	↓	AR07	↓	6.72
34.0	↓	AR08	↘	3.80
78.8	↓	AR09	↘	4.96
61.1	↓	AR11	↘	4.58
24.4	↘	AR12	↘	3.53
0.704	↑	AR13	↑	-1.46
20.3	↘	AR14	↘	3.20
57.1	↓	AR15	↘	4.38
27.6	↘	AR16	↘	3.31
17.1	↘	AR17	↘	2.94
14.1	↘	AR18	↘	2.79
14.5	↘	AR19	↘	2.97
14.0	↘	AR20	↘	2.84
13.1	↘	AR21	↘	2.69
14.3	↘	AR22	↘	2.58
10.4	↘	AR23	↘	2.41
11.3	↘	AR24	↘	2.55
92.4	↓	AR25	↘	4.99
6.86	↘	AR26	↘	1.40
4.25	↘	AR27	↘	1.09
0.35	↑	AR28	↑	-2.46
1.18	↑	AR29	↑	-0.530
0.26	↑	AR30	↑	-2.78
1.44	↑	AR31	↑	-0.285
1.10	↑	AR32	↑	-1.40
44.8	↓	AR33	↘	4.10
69.0	↓	AR34	↘	4.57
111	↓	AR35	↓	5.31
77.8	↓	AR36	↘	4.95
55.7	↓	AR37	↘	4.45
51.0	↓	AR38	↘	4.38

Figura IV- 41: Indicadores *mCd* e *I_{geo}*

En el lado opuesto, entre aquellas estaciones con más problemas de contaminación se aprecia que el índice Igeo tiene un criterio algo menos exigente al reconocer sólo en las estaciones AR02, AR07, y AR35 un estado de contaminación extremo, mientras que el indicador mCd identifica estas mismas y además las estaciones AR01, AR04, AR06, AR11, AR15, AR25 y AR33 a AR38 con un grado de contaminación que define como ultra-alto. Ambos indicadores coinciden en señalar la estación AR07 como la más problemática, en ella la presencia de un pequeño puerto de mar y la existencia de bateas parecen estar detrás del problema identificado. El resto de estaciones que presentan valores preocupantes de contaminación estarían asociadas a las escorrentías urbanas, las bateas y el tráfico portuario. Resumiendo, el estado general de la ría es algo preocupante; entre las estaciones más contaminadas nos encontramos con la estación AR07 con valores para los indicadores mCd=252.83 e Igeo=6.70 y con las estaciones AR15 y AR35 ambas situadas en zonas donde existe presencia de bateas.

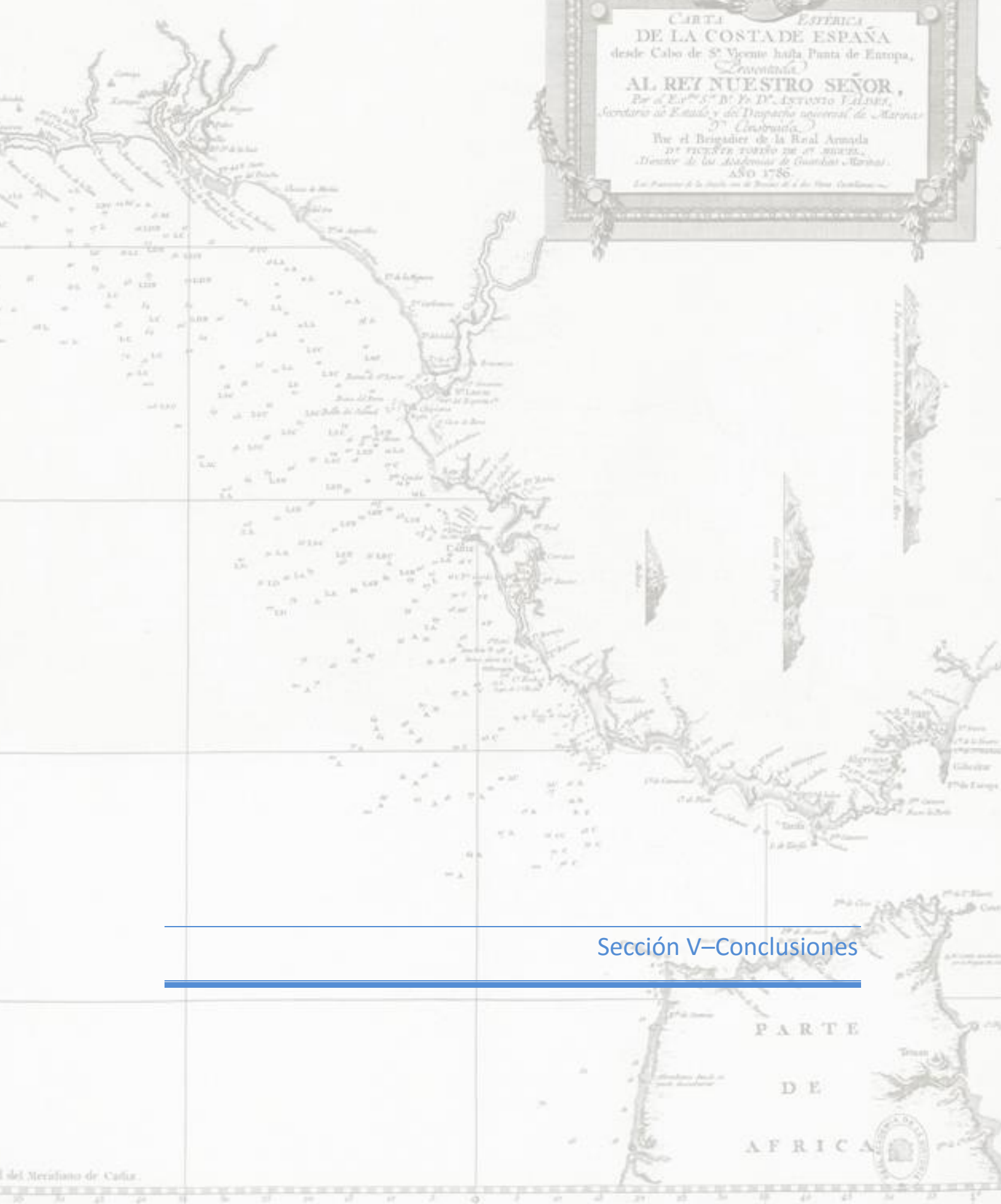
Meridiano de Paris

Meridiano de Tenerife

Meridiano de Cadix

Meridiano de Cartagena

CARTA ESTERNA
DE LA COSTA DE ESPAÑA
 desde Cabo de S^{to} Vicente hasta Punta de Entepa,
de la Península
AL REY NUESTRO SEÑOR,
Por el Ex^{to} Sr. D. Fr. Antonio Valdes,
Secretario de Estado y del Despacho universal de Marina
de Construcción,
 Por el Brigadier de la Real Armada
de Vireo en retiro Sr. D. Juan,
Director de las Academias de Guardias Marinas.
AÑO 1786
En el Palacio de la Real Academia de San Fernando.



Sección V—Conclusiones

PARTE
 DE
 AFRICA



Conclusiones

Se detallan a continuación las conclusiones derivadas del desarrollo de esta Tesis.

Se diseñó un procedimiento optimizado y testado para el análisis de 35 PAHs (22 parentales y 13 con sustituyentes metilados) en sedimentos marinos que incluye; la liofilización de las muestras, la extracción automática con disolventes a alta presión, la limpieza del extracto y la determinación analítica mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas. Se realizó la optimización del método de extracción en el equipo ASE®, consiguiendo que la extracción de una muestra pueda realizarse en aproximadamente 20 minutos y con un consumo de disolventes inferior a los 50 mL. La preparación de una secuencia de trabajo rápida, desde el muestreo hasta la obtención de los resultados analíticos, permitió la realización de más de 150 determinaciones que hicieron posible la obtención de valores asimilables a una situación preindustrial y postulables a formar parte en la derivación de los valores de fondo: BC.

La caracterización del sedimento superficial de cinco áreas geográficas: Ría da Coruña, Ría de Arousa, Ría de Pontevedra, Ría de Vigo y Golfo de Cádiz, en cuanto a su contenido en hidrocarburos y composición granulométrica facilitó la selección de nueve testigos de sedimentos. El análisis de las distintas capas de los testigos escogidos muestra un sedimento con un porcentaje de finos que comprenden entre un 1 y un 99 % y sin embargo con unos valores de TOC que se encuentran siempre por debajo del 3.00 %, con una media de 1.20 %. Se concluye la caracterización de un sedimento tipo de la Costa Atlántica Española que presenta variabilidad en composición granulométrica pero muy poca dispersión en su contenido en materia orgánica. Se abre una interesante línea de

investigación en la que se debe aclarar el tipo de materia orgánica existente.

Se presentan valores de fondo (BC) en sedimentos de la costa Atlántica Española para 22 PAHs parentales: naftaleno (Naph), bifenilo (Biph), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), dibenzotiofeno (DBT), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pyr), benzo[c]fenantreno (BcPhe), benzo[a]antraceno (BaA), suma trifenileno y criseno (Triph+Chry), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[e]pireno (BeP), benzo[a]pireno (BaP), perileno (Per), indeno[1,2,3-cd]pireno (IP), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA) y benzo[ghi]perileno (BghiP); trece PAHs metilados: 2-metilnaftaleno (2-MNaph), 1-metilnaftaleno (1-MNaph), 2,3-dimetilnaftaleno (2,3-MNaph), 2,3,6-trimetilnaftaleno (2,3,6-MNaph), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 2-metilfenantreno (2-MPhe), 2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-MDBT), 1,6-metilfenantreno (1,6-MPhe), 2,4,7-trimetildibenzotiofeno (2,4,7-MDBT), 1,2,8-trimetilfenantreno (1,2,8-MPhe), 1-metilpireno (1-MPyr), 2-metilcriseno (2-MChry) y 7,12-dimetilbenzo[a]antraceno (7,12-MBaA) y doce grupos de PAHs metilados: C1-naftalenos (C1-Naph), C2-naftalenos (C2-Naph), C3-naftalenos (C3-Naph), C1-fenantrenos (C1-Phe), C2-fenantrenos (C2-Phe), C3-fenantrenos (C3-Phe), C1-dibenzotiofenos (C1-DBT), C2-dibenzotiofenos (C2-DBT), C3-dibenzotiofenos (C3-DBT), C1-fluorantenos+C1-pirenos (C1-Fla/Pyr), C1-Benzo[a]antracenos+C1-crisenos (C1-BaA/Chrys), C2-Benzo[a]antracenos+C2-crisenos (C2-BaA/Chrys).

Los valores propuestos serán de utilidad para la evaluación y clasificación de los sedimentos del área geográfica descrita, caracterizados por un bajo contenido en materia orgánica, y por ello no se deberán someter a ajustes como la normalización a un 2.5 % COT propuesta por OSPAR.

Los BC calculados representan diez nuevos indicadores para hidrocarburos parentales y trece para PAHs metilados para los cuales OSPAR no disponía de valores para las evaluaciones del medio marino en la zona del Atlántico Noreste.

Para aquellos PAHs para los que OSPAR dispone de BC, se contrastaron los valores inferidos con los valores en uso, comprobándose su cercanía tanto a los valores de OSPAR para sus evaluaciones del medio marino en la zona del Atlántico Noreste, como a los empleados en el entorno MEDPOL. Si bien se debe considerar la particularidad de que los valores aquí definidos no se someten a ningún tipo de normalización en base a sus particulares características.

Se realizó también la evaluación de los BC presentados y su aplicabilidad a estudios medioambientales reales mediante el examen exhaustivo de la Ría de Arousa. Se analizaron 37 muestras representativas y ampliamente distribuidas en la ría, para las que se determinaron 35 PAHs: 22 parentales y 13 metilados, y 10 grupos de metilados. El estado de la calidad de la ría se examinó en base a dos indicadores “Grado de Contaminación” e “Índice de geoacumulación” que incorporan en sus ecuaciones los valores BC obtenidos como resultado de esta Tesis, comprobando con ello la importancia que tiene conocer dichos valores y atestiguando su validez. Se estudiaron también las posibles fuentes de origen de la contaminación por hidrocarburos en esta zona, concluyéndose una procedencia pirolítica. En cuanto a la calidad medioambiental de la ría se descubren puntos de contaminación (AR07, puerto de Cabo de Cruz) y se establecen las áreas menos afectadas correspondientes a la zona de protección del Parque Natural do Carreirón - AR13- y la parte más exterior de la ría - AR28, AR29, AR30, AR31 y AR32-.



Numero 1.
CARTA ESFERICA
de las costas
DE LA PENINSULA
DE
ESPAÑA

desde Francia e Italia hasta el Cabo Venereo,
 y la correspondiente de Africa
en esta parte del MEDITERRANEO,
con las Islas e Evelllos
 que comprende esta EXTENSION DE MAR.
CONSTRUIDA DE ORDEN DEL REY
en la Direccion Hidrografica,
 Y PRESENTADA A.S.M.
 POR REAL ORDEN DEL SEÑOR
PRINCIPE DE LA PAZ
 GENERALISIMO DE MAR Y TIERRA.
 Año de 1801.

Sección VI – Bibliografía

Bibliografía

- Abrha, Y. & Raghavan, D., 2000. Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction. *Journal of hazardous materials*, 80(1–3), pp.147–57.
- Álvarez-Salgado, X. a. et al., 2000. Surface Waters of the NW Iberian Margin: Upwelling on the Shelf versus Outwelling of Upwelled Waters from the Rías Baixas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(6), pp.821–837.
- Andersson, J.T. & Achten, C., 2015. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2–4), pp.330–354. A
- Andersson, M. et al., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from lake Lille Lungegårdsvannet in Bergen, western Norway; appraising pollution sources from the urban history. *Science of the Total Environment*, 470–471, pp.1160–1172.
- Azoury, S. et al., 2013. Historical Records of Mercury, Lead, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Depositions in a Dated Sediment Core from the Eastern Mediterranean. *Environmental Science & Technology*, 47, p.7101–7109.
- Bandh, C. et al., 2000. Comparison of accelerated solvent extraction for the determination of PCBs in Baltic Sea sediments. *Environmental Science & Technology*, 34(23), pp.4995–5000.
- Beiras, R. et al., 2003. Assessment of coastal marine pollution in Galicia (NW Iberian Peninsula); metal concentrations in seawater, sediments and mussels (*Mytilus galloprovincialis*) versus embryo-larval bioassays using *Paracentrotus lividus* and *Ciona intestinalis*. *Marine Environmental Research*, 56(4), pp.531–553.
- Bellas, J. et al., 2011. PCBs in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the N–NW Spanish coast: Current levels and long-term trends during the period 1991–2009. *Chemosphere*, 85(3), pp.533–541.
- Bignert, A. et al., 2004. *OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota*, The Hague.

- Bisutti, I., Hilke, I. & Raessler, M., 2004. Determination of total organic carbon - An overview of current methods. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23(10–11), pp.716–726.
- Boer, J. de & Law, R.J., 2003. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1000, pp.223–251.
- Boitsov, S. et al., 2013. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. *Marine Environmental Research*, 87–88, pp.73–84.
- Boitsov, S., Jensen, H.K.B. & Klungsoyr, J., 2009. Geographical variations in hydrocarbon levels in sediments from the Western Barents Sea. *Norwegian Journal of Geology*, 89(1&2), pp.91–100.
- Boitsov, S., Jensen, H.K.B. & Klungsøyr, J., 2009. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea. *Marine environmental research*, 68(5), pp.236–45.
- Bojes, H.K. & Pope, P.G., 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47(3), pp.288–295.
- Boonyatumanond, R. et al., 2007. Reconstruction of pollution history of organic contaminants in the upper Gulf of Thailand by using sediment cores: First report from Tropical Asia Core (TACO) project. *Marine Pollution Bulletin*, 54.
- Bouloubassi, I. et al., 2012. Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, 142–144(0), pp.18–28.
- Bradley, L.J.N., Magee, B.H. & Allen, S.L., 1994. Background Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Selected Metals in New England Urban Soils. *Journal of Soil Contamination*, 3(4).
- Budzinski, H. et al., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58, pp.85–97.

- Burton, Jr., G.A., 1991. Assessing the toxicity of freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(12), p.1585.
- Burton, Jr., G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3(2), pp.65–76.
- Burton, G.A. & Landrum, P.F., 2003. Toxicity of sediments. In G. V. Middleton et al., eds. *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. pp. 748–751.
- Caballero Miguez, G., Garza Gil, M.D. & Varela Lafuente, M.M., 2009. The institutional foundations of economic performance of mussel production: The Spanish case of the Galician floating raft culture. *Marine Policy*, 33(2), pp.288–296.
- Carro, N. et al., 2002. Levels and distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in surface sediments from Galicia coast (Northwestern, Spain) according to granulometric characteristics. *Environmental Technology*, 23(January 2015), pp.919–930.
- Cavalcante, R.M. et al., 2009. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. *Journal of Environmental Management*, 91(2), pp.328–335.
- Choudhary, P. & Routh, J., 2010. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Kumaun Himalayan Lakes, northwest India. *Organic Geochemistry*, 41(9), pp.891–894.
- Committee on Oil in the Sea: Inputs Fates & Effects, 2003. *Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects*,
- Cortazar, E. et al., 2008. Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay. *Chemosphere*, 72, pp.1467–1474.
- Cripps, G.C., 1989. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. *Antarctic Science*, 1(4), pp.307–312.
- Crommentuijn, T., Polder, M.D. & Plassche, E.J. van de, 1997. *Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Metals, taking background concentrations into account.*, Bilthoven The Netherlands.
- Davies, I.M., 2004. *Background/ Reference Concentrations (BRCS) for the UK*, Aberdeen.

- Deng, W. et al., 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. *Marine pollution bulletin*, 70(1–2), pp.266–73.
- Douben, P.E.T., 2003. *PAHs: an ecological perspective* J. M. Weeks, S. O'Hare, & B. A. Rattner, eds., Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England: Wiley.
- Duan, X. et al., 2015. An assessment of human influences on sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuarine and coastal sediments of China. *Marine pollution bulletin*, 97(1–2), pp.309–18.
- EC, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, 327/1.
- EC, 2008. Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). *Official Journal of the European Union*, 164/19.
- EC-JRC, 2003. Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II. EUR 20418 EN/2. *European Chemicals Bureau*, Part II, pp.7–179.
- Eisler, R., 1987. *Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review*.
- EPA-PTI Environmental Services, 1991. *Pollutants of concern in Puget Sound*, US Environmental Protection Agency, Seattle, WA, USA.
- EPRI, 2000. *Literature Review of Background Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Palo Alto, CA.
- EU, 2010. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document N° 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive*,
- EU, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, pp.1–17.

- Foster, K.L. et al., 2015. Spatial, temporal, and source variations of hydrocarbons in marine sediments from Baffin Bay, Eastern Canadian Arctic. *Science of The Total Environment*, 506–507, pp.430–443.
- Giuliani, S. et al., 2015. Recognizing different impacts of human and natural sources on the spatial distribution and temporal trends of PAHs and PCBs (including PCB-11) in sediments of the Nador Lagoon (Morocco). *Science of The Total Environment*, 526, pp.346–357.
- Golobočanin, D.D., Škrbić, B.D. & Miljević, N.R., 2004. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72(2), pp.219–223.
- Gu, Y.-G. et al., 2013. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Nan'ao Island, a representative mariculture base in South China. *Marine pollution bulletin*, 75(1–2), pp.310–6.
- Guo, J.-Y. et al., 2011. Screening level of PAHs in sediment core from Lake Hongfeng, Southwest China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 60(4), pp.590–6.
- Guo, Z. et al., 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of the Total Environment*, 386(1–3), pp.33–41.
- Hahladakis, J. et al., 2013. Use of Sediment Quality Guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(3), pp.2843–2853.
- Harvey, R.G., 1997. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, New York, USA: Wiley-VCH, Inc.
- Huang, L., Chernyak, S.M. & Batterman, S. a, 2014. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. *The Science of the total environment*, 487, pp.173–86.
- Huang, W. et al., 2007. Characterizing and Biological Hydrocarbons in Exposures to diesel Exhaust. *Environmental Science Technology*, 41, pp.2711–2716.
- ICES MCWG, 2013. *Report of the Marine Chemistry Working Group (MCWG)*, Copenhagen, Denmark.

- ICES MCWG, 2015. *Report of the Marine Chemistry Working Group (MCWG)*, Lisbon, Portugal.
- ICES WGMS, 2005. *Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS)*, Nantes, France.
- ICES- WGMS, 2013. *Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS)*, Lowestoft, UK.
- ICES-WGMS, 2004. *Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS)*, Stockholm, Sweden.
- ICES-WGMS, 2009. *Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS)*, Galway, Ireland.
- Igwe, J.C., 2015. Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. , 5(7), pp.117–132.
- Iksandar, I.K. & Keeney, D.R., 1974. Concentration of heavy metals in sediment cores from selected Wisconsin lakes. *Environmental Science & Technology*, 8(2), pp.165–170.
- Jacob, J., 2008. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. 35 years research on PAH- a retrospective. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28, pp.242–272.
- Koss, G. & Tesseraux, I., 1999. Hydrocarbons. In R. M. and F. W. Hans Marquardt, Siegfried G. Schäfer, ed. *Toxicology*. pp. 603–644.
- Kucklick, J.R. et al., 1997. Factors influencing polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in South Carolina estuarine sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 213, pp.13–29.
- Lee, H.K., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons. , pp.3860–3866.
- Li, G. et al., 2014. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1–2), pp.418–23.
- Li, P. et al., 2015. Influence of anthropogenic activities on PAHs in sediments in a significant gulf of low-latitude developing regions, the Beibu Gulf, South China Sea: Distribution, sources, inventory and probability risk. *Marine pollution bulletin*, 90(1–2), pp.218–26.

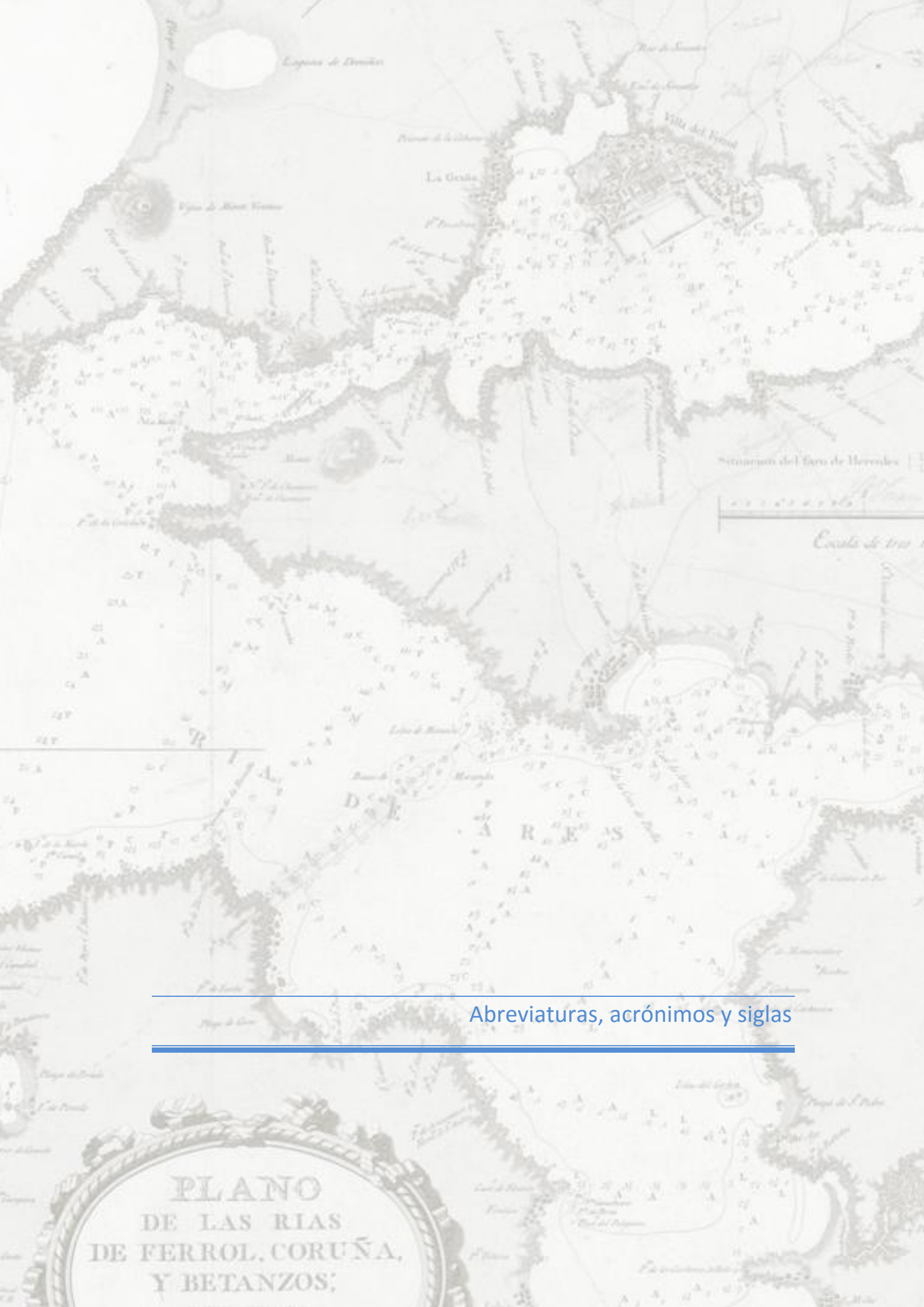
- Little, D.I. et al., 2015. Environmental forensics evaluation of sources of sediment hydrocarbon contamination in Milford Haven Waterway. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 17(2), pp.398–420.
- Martins, C.C. et al., 2010. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Environmental Pollution*, 158(1), pp.192–200.
- McCauley, D.J., DeGraeve, G.. & Linton, T., 2000. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy*, 3, pp.133–144.
- MEDPOL, 2011. *Development of Assessment Criteria for Hazardous substances in the Mediterranean.*, Athens.
- Mourier, B. et al., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *The Science of the total environment*, 476–477, pp.568–76.
- Mudroch, A. & MacKnight, S.D., 1994. *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*,
- Nasher, E. et al., 2013. Concentrations and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Seawater around Langkawi Island, Malaysia. *Journal of Chemistry*, 2013, pp.1–10.
- Neff, J.M., Word, J.Q. & Gulbransen, T.C., 1987. Recalculating of Screening Level Concentrations for Non-Polar Organic Contaminants in Marine Chemistry. Final Report. *US Environmental Protection Agency, Washigton, DC*.
- Net, S. et al., 2014. Experimental design approach to the optimisation of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application. *Applied Geochemistry*, 40, pp.126–134.
- Oliva, A.L. et al., 2015. Distribution, Sources, and Potential Ecotoxicological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 69(2), pp.163–72.
- OSPAR, 2006. *Agreement on Background Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment (OSPAR Agreement 2005-6)*.

- OSPAR, 2009. Background Document on CEMP Assessment Criteria for the QSR 2010 Monitoring and Assessment Series.
- OSPAR, 2008. *Proposal for Assessment Criteria to be Used for the Assessment of Monitoring Data for the Concentrations of Hazardous Substances in Marine Sediments and Biota in the Context of QSR 2010*, Copenhagen: OSPAR Commisison.
- OSPAR Commission, 2009. *Agreement on CEMP Assessment Criteria for the QSR 2010*. OSPAR Agreement number: 2009-2.
- OSPAR Commission, 2002. *JAMP Guidelines for monitoring contaminants in sediments*, OSPARCommission. Joint Assessment and Monitoring Program (JAMP).
- OSPARCommission, 1997. Agreed Ecotoxicological Assessment Criteria for metals, PCBS, PAHs, TBT and some organochlorine pesticides. In London: OSPAR Comision, p. Anex 6.
- Otero, X.L., Calvo de Anta, R.M. & Macías, F., 2006. Sulphur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). *Marine Environmental Research*, 61(3), pp.305–325.
- Pacini, N., 2008. Environmental background assessment: basic principles and practice. *Ann Ist Super Sanità*, 44(3), pp.258–267.
- Peng, X. et al., 2008. Temporal trends of hydrocarbons in sediment cores from the Pearl River Estuary and the northern South China Sea. *Environmental Pollution*, 156(2), pp.442–448.
- Pérez-Fernández, B. et al., 2015. PAHs in the Ria de Arousa (NW Spain): A consideration of PAHs sources and abundance. *Marine Pollution Bulletin*, 95, pp.155–165.
- Perry, C. & Taylor, K., 2007. *Environmental Sedimentology*.
- Pozo, K. et al., 2014. Temporal Trends of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Dated Sediment Core of a High Atitude Mountain Lake: Chungara Lake-Northern Chile (18°S). *J. Chil. Chem. Soc.*, 59(3), pp.2564–2567.
- Prego, R. & Cobelo-García, A., 2003. Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 121, pp.425–52.
- Quiroz, R. et al., 2005. PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Science of the Total Environment*, 349.

- Ranjan, R.K. et al., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbon fingerprints in the Pichavaram mangrove–estuarine sediments, southeastern India. *Organic Geochemistry*, 53, pp.88–94.
- Ren, C. et al., 2015. PAHs in sediment cores at main river estuaries of Chaohu Lake: implication for the change of local anthropogenic activities. *Environmental science and pollution research international*, 22(3), pp.1687–96.
- Riba, I. et al., 2004. Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(2), pp.271–282.
- Ricking, M. & Schulz, H.-M., 2002. PAH-Profiles in sediment cores from the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, pp.551–576.
- Rodríguez, J.G. et al., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic matter quality and meiofauna in Galician sandy beaches, 6 months after the Prestige oil-spill. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7), pp.1046–1052.
- Runnqvist, H. et al., 2010. Determination of pharmaceuticals in environmental and biological matrices using pressurised liquid extraction-Are we developing sound extraction methods? *Journal of Chromatography A*, 1217(16), pp.2447–2470.
- Saha, M., Takada, H. & Bhattacharya, B., 2012. Establishing Criteria of Relative Abundance of Alkyl Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) for Differentiation of Pyrogenic and Petrogenic PAHs: An Application to Indian Sediment. *Environmental Forensics*, 13(4), pp.312–331.
- Sakari, M. et al., 2010. Historical profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sources and origins in sediment cores from Port Klang, Straits of Malacca, Malaysia. *Coastal Marine Science*, 34(1), pp.140–155.
- Sakari, M. et al., 2012. Three Centuries of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Teriterpane Records In Tebrau Strait, Malaysia; Recent Pollution Concern in a Pristine Marine Environment. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 32(3), pp.364–389.
- Scheibye, K. et al., 2014. Sediment baseline study of levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in Lake Nicaragua. *Chemosphere*, 95, pp.556–65.
- Schumacher, B.A., 2002. *Methods for the Determination of Total Organic Carbon in Soils and Sediments*.

- Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), pp.169–195.
- Stogiannidis, E. & Laane, R., 2015. *Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities.*
- Swartz, R.C., 1999. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(4), pp.780–787.
- Teaf, C.M., 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soil: A Florida Risk Assessment Perspective. , 1(2), pp.1–14.
- Tobiszewski, M. & Namiesnik, J., 2012. Review-PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, pp.110–119.
- Vilas, F., Bernabeu, A.M. & Méndez, G., 2005. Sediment distribution pattern in the Rias Baixas (NW Spain): main facies and hydrodynamic dependence. *Journal of Marine Systems*, 54(1–4), pp.261–276.
- Viñas, L. et al., 2010. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. *Environmental Pollution*, 158, pp.1551–1560.
- Viñas, L., Franco, M.A. & Gonzalez, J.J., 2009. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Composition of Sediments in the Ria de Vigo (NW Spain). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(1), pp.42–49.
- Viñas Diéguez, 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(2), pp.161–173.
- Walker, C.H., 2009. *Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective.*
- Wang, Z. et al., 2007. *Oil Spill Environmental Forensics*, Elsevier.
- Webster, L. et al., 2009. *Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010*, London: OSPAR.

- Webster, L. et al., 2008. *Determination of Background Concentrations for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Scottish mussels (Mytilus Edulis) using long term monitoring PAH data from mussels collected from pristine sites and sediment core PAH data.*,
- Wenning, R.J., Ingersoll, C.G. & Port, N., 2002. Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments.
- Wilcke, W., 2000. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), pp.229–248.
- Yake, B., 2001. *The Use of Sediment Cores to Track Persistent Pollutants in Washington State A Review.*
- Yamagiwa, K. & Ichikawa, K., 1918. Experimental study of the pathogenesis of carcinoma. *The Journal of Cancer Research*, 3(1), pp.1–29.
- Yunker, M.B. et al., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), pp.489–515.
- Yunker, M.B. et al., 2014. Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry*, 76, pp.235–258.
- Yunker, M.B., Perreault, A. & Lowe, C.J., 2012. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? *Organic Geochemistry*, 46, pp.12–37.
- Zhang, R., Zhang, F. & Zhang, T.-C., 2013. Sedimentary records of PAHs in a sediment core from tidal flat of Haizhou Bay, China. *Science of the Total Environment*, 450–451(0), pp.280–288.



Abreviaturas, acrónimos y siglas

PLANO
DE LAS RIAS
DE FERROL, CORUÑA,
Y BETANZOS;

Abreviaturas, acrónimos y siglas

Relación de abreviaturas, acrónimos y siglas empleados en el texto.

	En el idioma original	Descripción en castellano
AET	Apparent Effects Threshold	Umbral de Efectos Aparentes
ASMO	Assessment and Monitoring	Comité de Evaluación y Seguimiento del Convenio OSPAR
B/O	Buque Oceanográfico	
BAC	Background Assessment Concentrations	Concentraciones de fondo para evaluación
BC	Background Concentration	Concentración de fondo
BDEs	Brominated Diphenyl Ethers	Éteres de difenilo polibromados
BRC	Background Reference Concentration	Concentración fondo de referencia
CEMP	Coordinated Environmental Monitoring Programme	Programa de Vigilancia del Medio Marino
d.w.	dry weight	peso seco
DDT	Dichloro Diphenyl Trichloroethane	Dicloro Difenil Tricloroetano
EAC	Environmental Assessment Criteria	Criterio de Evaluación Medioambiental
EI	Electronic Impact	Impacto Electrónico
EPA	Environmental Protection Agency	Agencia Estadounidense para la Protección del Medioambiente
EqP	Equilibrium partitioning	Equilibrio de reparto
EQSD	Directive on Environmental Quality Standards	Directiva sobre Normas de Calidad Medioambiental
ERL	Effects Range-Low	Rango bajo de efectos
ERM	Effects Range-Median	Rango medio de efectos
GC	Gas Chromatography	Cromatografía de Gases
HMW	High Molecular Weight	Alto peso molecular
ICES	International Council for the Exploration of the Sea	Consejo Internacional para la Exploración del Mar
ICRAM	Istituto per la Ricerca Scientifica e tecnologica Applicata al Mare	Instituto para la Investigación Científica y Tecnológica aplicada al Mar
IEO	Instituto Español de Oceanografía	
JAMP	Joint Assessment & Monitoring Programme.	Estrategia común de evaluación y seguimiento
JRC	Joint Research Center	Centro Común de Investigación
LC	Low Concentrations	Concentraciones Bajas
LMW	Low Molecular Weight	Bajo peso molecular
MAP	Mediterranean Action Plan	Plan de Acción del Mediterráneo
MCGW	Marine Chemistry Working Group	Grupo de Trabajo de Química Marina
MEDPOL	Mediterranean Pollution: the marine pollution assessment and control	Componente del Plan de Acción del Mediterráneo para el control y

	component of the Mediterranean Action Plan	evaluación de la contaminación marina.
MS	Mass Spectrometry	Espectrometría de masas
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration	Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los EE.UU
OSPAR	Oslo and Paris Conventions for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic.	Convenio Oslo-Paris para la protección del medio marino en el Atlántico Noreste.
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon	Hidrocarburo aromático policíclico
PEL	Probable effects level	Nivel de efectos probables
PLE	Pressurised Liquid Extraction	Extracción Acelerada con Disolventes
POP	Persistent Organic Pollutant	Contaminantes Orgánicos Persistentes
PTV	Programmable Temperature Vaporization	Vaporización a temperatura programada
QSR	Quality Status Report	Informe del estado de calidad
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry	Sociedad de Química y Toxicología Medioambiental
SIM	Selected Ion Monitoring	Detección selectiva de iones
SLC	Screening Level Concentrations	Concentraciones de cribado
SQG	Sediment Quality Guidelines	Criterios de Evaluación de la Calidad del Sedimento
TEL	Threshold Effects Level	Nivel umbral de efectos
TOC	Total Organic Carbon	Carbono Orgánico Total
TU	Toxicity units	Unidades de Toxicidad
UNEP	United Nations Environment Programme	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
WFD	Water Framework Directive	Directiva Marco de Agua
WGMS	Working Group on Marine Sediments	Grupo de Trabajo en Sedimentos Marinos en Relación con la Contaminación

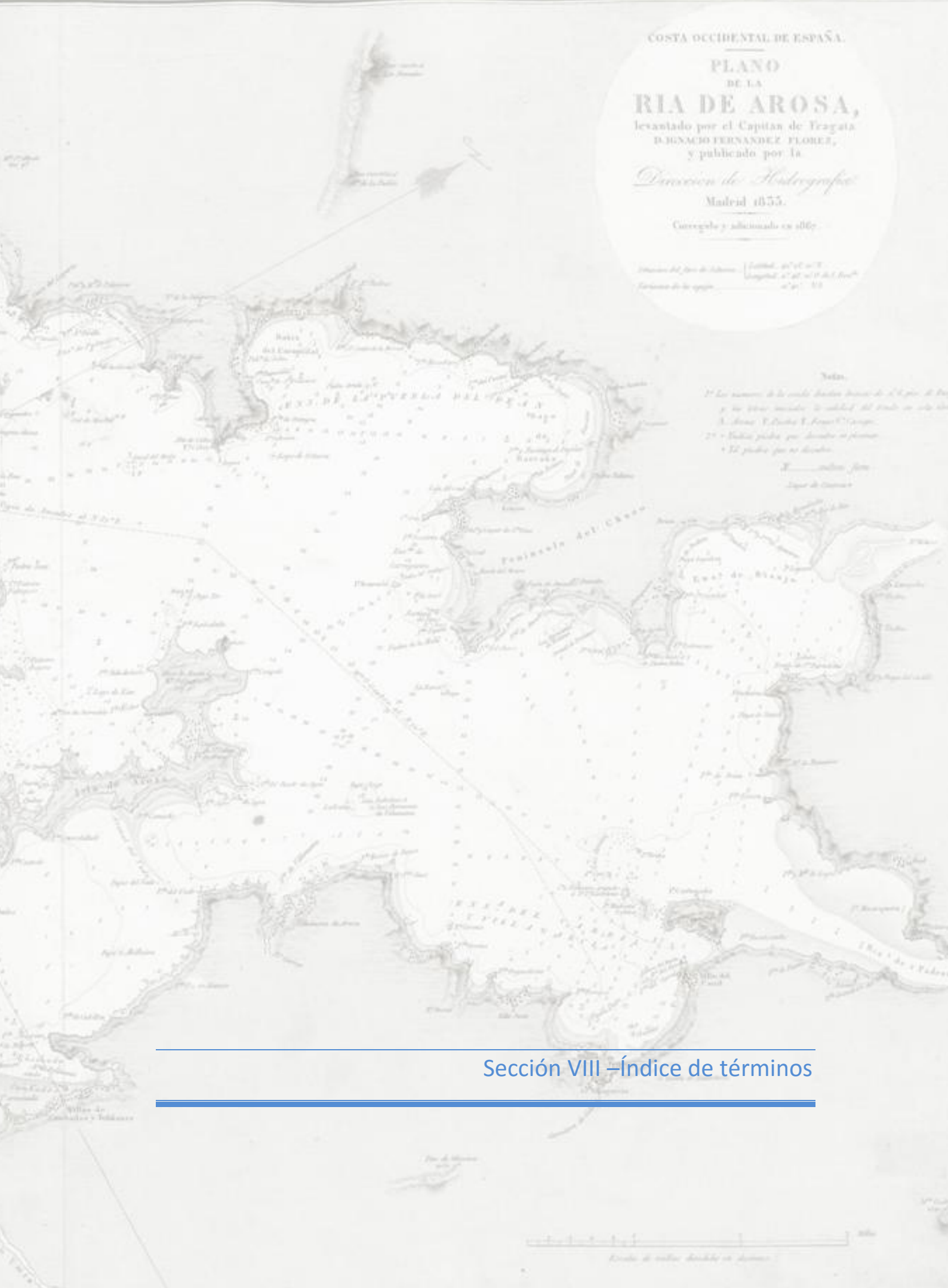
COSTA OCCIDENTAL DE ESPAÑA.

PLANO
DE LA
RIA DE AROSA,
levantado por el Capitan de Fragata
DIGNACIO FERNANDEZ FLORES,
y publicado por la

Dirección de Hidrografía
Madrid 1855.

Corregido y adicionado en 1867.

Distancia del Rio de Arosa [Luzas] al N. 40° 30' W.
Longitud. 2° 42' 30" W. del Mer.
Extensión de la agua. 12 leg. 33.



Notas.
1.º Los nombres de la costa de esta bahía de 2 leg. de Luzas y en otros puntos de la bahía en este plan.
A. Arosa. B. Luzas. C. Arosa. D. Luzas.
2.º - Todas las puestas por donde se pasan
- 32 puestas por no decirlo.

X - - - - - cables, fajas
Lugar de Luzas

Sección VIII - Índice de términos

Escala de cables, fajas y demoras

Índice de términos

- BAC, 8, 38, 39, 44, 45, 46, 48, 50, 237
- BC, 8, 9, 11, 37, 38, 39, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 61, 111, 113, 128, 129, 142, 145, 150, 151, 153, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 217, 218, 219, 237
- Bioacumulación, 20, 24, 25
- Bioconcentración, 20, 25
- Biodisponible, 20, 41
- Cromatografía, 80
GC, 85, 217, 237
- Diagenético, 52, 53, 56, 187, 188
- Draga, 4, 67
box-corer, 68, 69, 116, 166
- Extracción, 1, 4, 5, 63, 64, 65, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 101, 107, 108, 168, 217
- Fondo, 8, 9, 20, 28, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 47, 49, 50, 61, 63, 64, 67, 69, 121, 124, 126, 127, 128, 133, 135, 143, 148, 149, 151, 152, 158, 159, 160, 210, 217, 218
- Fuente, 19, 21, 23, 24, 193, 195
antropogénica, 21, 42, 52
natural, 36, 52
- Indicadores, 2, 3, 7, 36, 164, 187, 188, 193, 208, 209, 210, 212, 213, 219
calidad, 1, 8, 29, 32, 33, 34, 36, 113, 208
procedencia, 19, 52, 55, 180, 187, 193
toxicidad, 1, 29, 208
- K_{ow} , 18, 19, 25
- Liofilización, 64, 71, 72, 168, 217
- Normalización, 27, 81, 161, 218, 219
- PAHs
metilados, 4, 5, 7, 9, 46, 48, 49, 55, 65, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 98, 100, 151, 160, 163, 195, 197, 217, 218, 219
parentales, 5, 8, 9, 15, 37, 54, 55, 57, 58, 98, 99, 130, 136, 142, 151, 158, 160, 162, 195, 217, 218, 219
prioritarios, 11, 14
sustituidos, 7, 13, 14, 15, 38, 55, 58, 195, 196, 197
- Parámetros complementarios, 1, 3, 8, 9, 26, 81, 128, 169, 170
composición granulométrica, 1, 5, 6, 26, 81, 82, 121, 123, 125, 128, 132, 135, 138, 139, 141, 144, 147, 150, 155, 156, 161, 169, 170, 217
- TOC, 6, 26, 49, 83, 129, 155, 156, 161, 170, 171, 174, 179, 217, 238
- Petrogénico, 52, 53, 54, 57, 58, 188, 195, 196
- Pirólítico, 52, 54, 55, 187, 188, 193, 195, 196
- Prístino, 28, 37, 38, 39, 43, 44, 47, 63, 113, 114, 128
- Ratio, 56, 57, 58, 193, 196
- SIM, 86, 88, 238
- SQG, 29, 32, 238
- Testigo, 1, 2, 5, 6, 9, 10, 27, 28, 37, 43- 45, 49, 63, 69, 111, 113-123, 127- 131, 134- 137, 140-158, 176, 217
- TU, 31, 238

