



ESTRATEGIA MARINA
DEMARCACIÓN MARINA NORATLÁNTICA
PARTE IV. DESCRIPTORES DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL
DESCRIPTOR 8: CONTAMINANTES Y SUS EFECTOS
EVALUACIÓN INICIAL Y BUEN ESTADO AMBIENTAL



Madrid, 2012



ESTRATEGIAS MARINAS: EVALUACIÓN INICIAL, BUEN ESTADO AMBIENTAL Y OBJETIVOS AMBIENTALES

AUTORES DEL DOCUMENTO

Instituto Español de Oceanografía:

- Lucía Viñas
- Juan Bellas
- M^a Victoria Besada
- M^a Ángeles Franco
- José Fumega
- Amelia González-Quijano

CARTOGRAFÍA DIGITAL INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA

Olvido Tello

Asistencia Técnica TRAGSATEC S.A.:

- Carolina Sánchez
- Carmen Díaz
- Colaboración: Nuria Hermida Jiménez y Elena Pastor Garcia, en el marco del proyecto IDEO (Infraestructura de Datos Espaciales) del IEO, han participado en la elaboración, corrección y actualización de capas GIS que fueron utilizadas en la elaboración de la cartografía para los diferentes descriptores.

COORDINACIÓN INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA

Demetrio de Armas

Juan Bellas

COORDINACIÓN GENERAL MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE (DIVISIÓN PARA LA PROTECCIÓN DEL MAR)

José Luis Buceta Miller

Felipe Martínez Martínez

Ainhoa Pérez Puyol

Sagrario Arrieta Algarra

Jorge Alonso Rodríguez

Ana Ruiz Sierra

Javier Pantoja Trigueros

Mónica Moraleda Altares

Víctor Escobar Paredes



MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE

Edita:

© Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

NIPO: 280-12-175-8



DESCRIPTOR 8: CONTAMINANTES

Índice

8.1. INTRODUCCIÓN AL DESCRIPTOR 8	1
8.1.1. Interpretación del descriptor	1
8.1.1.1 Criterios e indicadores aplicados.....	1
8.1.1.2. Ámbito y limitaciones.....	2
8.1.1.3. Escala espacial y temporal.....	2
8.1.2. Fuentes de información.....	3
8.2. EVALUACIÓN DEL ESTADO AMBIENTAL ACTUAL	7
8.2.1. Conceptos clave.....	7
8.2.2. Elementos de evaluación.....	7
8.2.2.1. Matrices	8
8.2.2.1.1. Agua	8
8.2.2.1.2. Sedimento	9
8.2.2.1.3. Biota	9
8.2.2.2. Concentración de contaminantes	11
8.2.2.2.1. Metales pesados	12
8.2.2.2.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	12
8.2.2.2.3. Compuestos organoclorados	13
8.2.2.2.4. Compuestos organobromados.....	13
8.2.2.3. Efectos de los contaminantes	14
8.2.2.3.1. Biomarcadores	16
8.2.2.3.2. Bioensayos de toxicidad.....	21
8.2.3. Determinación de los niveles de referencia.....	22
8.2.3.1. Concentraciones de contaminantes.....	22
8.2.3.2. Efectos de los contaminantes.....	25
8.2.4. Evaluación del estado actual	26
8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes.....	26
8.2.4.1.1. Metales pesados	29
8.2.4.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	38
8.2.4.1.3. Compuestos organoclorados	47
8.2.4.1.4. Compuestos organobromados.....	52
8.2.4.1.5. Información complementaria existente.....	56
8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes	57
8.2.5.1. Biomarcadores	57
8.2.5.2. Imposex	62
8.2.5.3. Scope for Growth (SFG).....	63
8.2.5.4. Bioensayos de toxicidad.....	64
8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo.....	66



8.2.7. Lagunas de información y conocimiento.....	68
8.2.8. Evaluación integrada a nivel de criterio y descriptor. Conclusiones.....	69
8.3. DEFINICIÓN DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL.....	73
8.3.1. Interpretación del BEA en relación con los criterios del Descriptor 8	73
8.3.2. Ámbito y limitaciones	73
8.3.3. Definición del BEA. Metodología y fundamento	73
8.4. ANEXOS	75
Anexo I. Glosario de términos y acrónimos.....	75
Anexo II. Referencias	77



8.1. INTRODUCCIÓN AL DESCRIPTOR 8

8.1.1. Interpretación del descriptor

El descriptor 8 está referido a la evaluación de las concentraciones de contaminantes químicos en el medio marino, determinando si éstas se encuentran en niveles tales que no llegan a producir efectos biológicos significativos.

8.1.1.1 Criterios e indicadores aplicados

Una gran variedad de contaminantes acceden al medio marino de forma directa (efluentes de depuradoras, vertidos accidentales de barcos, etc.) o indirecta (ríos, escorrentías superficiales, deposición atmosférica, etc.), pero sólo un número reducido de ellos está siendo evaluado de forma sistemática. En este caso se encuentran, desde hace décadas, los contaminantes persistentes, como metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs/HAPs) y compuestos organoclorados (OCs), cuya distribución y tendencias temporales están siendo objeto de estudio a través de programas internacionales de seguimiento y vigilancia ambiental en el ámbito atlántico (OSPAR). Por ello se dispone de series de datos adecuadas para realizar un estudio de la evolución de la contaminación por estos compuestos a lo largo de la costa atlántica española. Sin embargo, la información no está todavía integrada y sistematizada para otros grupos de contaminantes, que están siendo incluidos en redes de seguimiento a través de nuevas directivas europeas, como la Directiva Marco de Agua (DMA). Sin embargo, la información disponible a través de la DMA, está referida a la concentración de contaminantes en agua que, como se comentará más adelante, no se considera la matriz más adecuada para el seguimiento de la contaminación marina. De hecho, en los programas de vigilancia ambiental marina se utiliza el mejillón como organismo bioindicador de la contaminación presente en la columna de agua, al tratarse de un organismo sésil, filtrador y con gran capacidad de bioacumulación de los contaminantes presentes en el medio marino. El uso del mejillón en estos programas de seguimiento permite revelar los patrones geográficos e identificar las tendencias temporales en la fracción biodisponible de los contaminantes.

De forma complementaria se utilizan los sedimentos, ya que muchos contaminantes tienden a asociarse al material en suspensión y se depositan finalmente en el fondo marino. De esta forma, una fracción significativa de los contaminantes es transferida a



los sedimentos, que no sólo actúan como reservorio para los contaminantes, sino que sirven como fuente de tóxicos para la fauna marina.

8.1.1.2. Ámbito y limitaciones

Este descriptor abarca las presiones ejercidas por la contaminación química en los ecosistemas marinos. Otros tipos de contaminación y efectos serán cubiertos por otros descriptores del buen estado ambiental.

Los datos disponibles para este descriptor están circunscritos fundamentalmente a la franja costera (primeras 20 millas de la costa), al tratarse de la zona más próxima a los focos de contaminación, con una gran relevancia a nivel ecológico, económico y ambiental. Por tanto, las conclusiones que se extraigan de este descriptor no pueden extrapolarse al conjunto de la demarcación, ya que para eso sería necesario ampliar la cobertura espacial y realizar un seguimiento también en zonas más alejadas del litoral. Esto constituye una de las principales limitaciones de la información de la que se dispone hasta el momento para hacer una evaluación global de la demarcación, aunque es importante señalar que se centran en el área más vulnerable.

Las series temporales disponibles, se reducen a un pequeño grupo de contaminantes y matrices ambientales, concretamente a los contaminantes persistentes identificados como más relevantes en el medio marino, que están incluidos en los programas internacionales de seguimiento de la contaminación marina. Se espera que esta lista de sustancias se vaya incrementando a medida que en los diversos ámbitos internacionales se identifiquen nuevos compuestos que constituyan un problema potencial de contaminación en el medio marino europeo, y que estén disponibles las metodologías analíticas y los programas de control de calidad necesarios para su seguimiento.

8.1.1.3. Escala espacial y temporal

La escala espacial y temporal de los indicadores de este descriptor depende del grupo de contaminantes/efectos biológicos y de la matriz ambiental considerada. Los datos obtenidos en el ámbito de los programas de seguimiento son de periodicidad anual para el estudio de las tendencias temporales y con una periodicidad mayor si se requieren para caracterizar de forma más precisa su distribución espacial. Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de la información corresponde a la franja costera, y no se dispone de datos suficientes para realizar una evaluación adecuada de



la región oceánica y de los ambientes profundos, que representan la mayor parte de la superficie total de esta demarcación.

8.1.2. Fuentes de información

Convenios internacionales

La Convención OSPAR es el instrumento legal, actualmente en vigor, encargado de coordinar la cooperación internacional del medio marino en el Atlántico Noreste. El trabajo de esta Convención se gestiona a través de la Comisión OSPAR, formada por representantes de 15 países firmantes, y la Comisión Europea, representando a la Unión Europea.

Desde esta Comisión se pretende realizar una adecuada gestión marina para lo que es indispensable tener un conocimiento científico de lo que ocurre en el mar. Para ello, la Comisión OSPAR requiere, entre otras cosas, la cooperación de las Partes Contratantes en los programas de seguimiento de la contaminación, en el desarrollo de métodos de control de calidad y de herramientas de evaluación, para llevar a cabo la investigación que se considere necesaria para aumentar el conocimiento y comprensión del medio marino.

Dentro de la Comisión OSPAR el *Joint Assessment and Monitoring Programme* (JAMP) es el que fija las bases sobre las que las diferentes Partes Contratantes trabajan juntas para cumplir estas obligaciones. Actualmente el programa está en su fase 2010-2014. La anterior fase 2003-2010 tuvo como punto final el informe *Quality Status Report 2010* (OSPAR QSR 2010) que supuso una evaluación integral del medio marino.

La parte esencial de las actividades de seguimiento ambiental marino dentro del JAMP se enmarcan en el *Co-ordinated Environmental Monitoring Programme* (CEMP). El CEMP está, en el momento actual, orientado al seguimiento de las concentraciones y los efectos de ciertos contaminantes, así como de los niveles de nutrientes en el medio marino. El CEMP también incluye un programa pre-CEMP en el que figuran los componentes que se incluirán en el CEMP en un futuro inmediato. En la Tabla 8.1 se muestran los componentes del CEMP y pre-CEMP que pueden ser de aplicación para este descriptor.

Tabla 8.1. Componentes del CEMP (Co-ordinated Environmental Monitoring Programme) y Pre-CEMP.



Programa	Componentes	Matriz
CEMP	Metales (Cd, Hg, Pb)	Sedimento y biota
	PAHs (Hidrocarburos aromáticos policíclicos)	Sedimento y biota
	PCBs (bifenilos policlorados)	Sedimento y biota
	BDEs (éteres de bifenilos bromados)	Sedimento y biota
	Efectos del TBT (Tributil estaño)	Gasterópodos
	TBT	Sedimento
Pre-CEMP	PCBs planares	Biota
	PAHs alquilados	Sedimento y biota
	TBT	Biota
	PFOs(Perfluorooctano sulfonatos)	Sedimento, biota y agua.
	Dioxinas y furanos	Sedimento y biota
	Efectos biológicos específicos de PAHs y metales	
	Efectos biológicos generales	

Fuentes de información y programas de seguimiento

En este informe se va a utilizar la información disponible en los programas regionales de vigilancia y seguimiento ambiental, que aportan datos periódicos, con garantías de calidad analítica, y acordes con las particularidades del medio marino. En concreto, se dispone de datos de las concentraciones de varios grupos de contaminantes persistentes (metales pesados, compuestos organoclorados, compuestos organobromados e hidrocarburos aromáticos policíclicos) en sedimento superficial, mejillón y merluza (excepto PAHs), además de la información de diferentes efectos biológicos, que han sido generados siguiendo las directrices del JAMP en el marco de los requerimientos del Convenio OSPAR, del que España es país signatario. En el caso del mejillón y del sedimento, se dispone de largas series temporales para varios grupos de contaminantes, que abarcan en muchos casos más de una década y una amplia cobertura espacial, lo que permite una evaluación más completa. Sin embargo, los datos disponibles hasta la fecha para merluza son escasos y no permiten hacer una evaluación sobre los mismos en esta demarcación. Este también es el caso de los BDEs, que se han incorporado recientemente a los programas de vigilancia, y cuyas series



temporales solo cubren los últimos años, no permitiendo realizar estudios de tendencias.

Siguiendo las recomendaciones del programa CEMP y pre-CEMP de OSPAR, y del grupo de expertos del grupo WGBEC del ICES (ICES, 2011a), también se han evaluado los efectos biológicos asociados a la contaminación química. Los efectos biológicos estudiados en estas campañas de seguimiento de la contaminación incluyen tanto respuestas a niveles bajos de organización biológica (alteraciones bioquímicas) como respuestas a nivel de individuo (bioensayos y efectos en el balance energético), permitiendo establecer si los organismos han estado expuestos a sustancias tóxicas, y si existen alteraciones tempranas que, potencialmente, pueden dar lugar a efectos perjudiciales sobre los organismos.

Para la evaluación del estado actual de la demarcación se han utilizado fundamentalmente los datos obtenidos para dar cumplimiento al programa de vigilancia ambiental (OSPAR, 2008b). La información disponible es la siguiente:

- Datos de concentraciones de contaminantes y respuestas biológicas en mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*), correspondientes al muestreo con mayor cobertura espacial, llevado a cabo en el año 2010 en la franja costera de esta demarcación. Para los cálculos de las tendencias temporales de metales pesados, PAHs y contaminantes organoclorados, se tendrán en cuenta los datos de la última década (2000-2010). En el caso de los BDEs solamente se dispone de datos para el período 2008-2010.
- Datos de concentraciones de contaminantes en sedimentos superficiales de la plataforma continental (hasta 500 m de profundidad) muestreados en 2010. Además, en el caso de las rías de Vigo y Pontevedra se han tomado muestras anualmente en el período 2000-2010, con el objetivo de detectar las tendencias de la contaminación.

Estos resultados han sido generados por el Instituto Español de Oceanografía bajo el estricto sistema de control de calidad necesario para cumplir los requisitos del programa CEMP de OSPAR. Es por ello que, siempre que se ha dispuesto de estos datos, se han utilizado en la evaluación, ya que, además de su contrastada calidad, en la mayoría de los casos presentan una gran cobertura espacial y han generado series históricas de gran relevancia. Buena parte de los datos de concentración de contaminantes aquí citados han sido utilizados como base para la evaluación de la costa atlántica española contenidas en el QSR 2010 de OSPAR (OSPAR, 2010).

Además, existen datos y evaluaciones de aguas costeras, enviadas por España como respuesta a los requerimientos establecidos por la DMA, que también se han tenido en



cuenta en casos relevantes. Los datos no sistematizados, que se han obtenido en estudios puntuales y en ámbitos geográficos particulares, no se van a considerar en la evaluación del estado actual del medio marino, pero sí se describirán los aspectos más destacables y se evaluará su importancia de cara a los diseños futuros de los programas nacionales e internacionales de seguimiento de la contaminación marina.



8.2. EVALUACIÓN DEL ESTADO AMBIENTAL ACTUAL

8.2.1. Conceptos clave

El descriptor 8 está formulado en la DMEM como: “Las concentraciones de contaminantes se encuentran en niveles que no dan lugar a efectos de contaminación”.

Contaminación se define en la Directiva 2008/56/CE como la introducción directa o indirecta en el medio marino, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o energías, incluidas las fuentes sonoras submarinas de origen humano, que provoquen o puedan provocar efectos nocivos, como perjuicios a los recursos vivos y a los ecosistemas marinos —incluida la pérdida de biodiversidad—, riesgos para la salud humana, obstáculos a las actividades marítimas, especialmente a la pesca, al turismo, a las actividades de ocio y demás usos legítimos del mar, una alteración de la calidad de las aguas marinas que limite su utilización y una reducción de su valor recreativo, o, en términos generales, un menoscabo del uso sostenible de los bienes y servicios marinos.

Contaminante se define en la DMA (Directiva 2000/60/CE) como cualquier sustancia que pueda causar contaminación, en particular las sustancias enumeradas en el anexo VIII de la citada Directiva.

8.2.2. Elementos de evaluación

Como se ha mencionado anteriormente, el descriptor 8 incluye dos criterios de buen estado ambiental: la concentración de contaminantes (8.1.) y los efectos de los contaminantes (8.2.).

Concentración de contaminantes

La demarcación noratlántica está afectada por diversas actividades humanas, que constituyen fuentes de contaminación química, y que pueden dar lugar a la disminución de la calidad ambiental de las aguas costeras. De los diferentes contaminantes que entran en el medio marino, se seleccionarán aquellos que están siendo considerados en el marco del Convenio OSPAR. La base para el conocimiento de las concentraciones ambientales de estos contaminantes y, por lo tanto, para evaluar



el progreso hacia el buen estado ambiental, los constituyen los programas de seguimiento de la contaminación marina, en los que se realizan medidas repetidas en localizaciones clave, para las que existe un larga serie temporal de datos.

Efectos de los contaminantes

Se evaluarán los efectos de la contaminación sobre los componentes de los ecosistemas de interés, teniendo en cuenta los procesos biológicos seleccionados y los grupos taxonómicos donde una relación causa/efecto ha sido establecida y necesita ser vigilada (indicador 8.2.1). Se determinará la frecuencia, el origen (siempre y cuando sea posible), la extensión de los eventos que originan contaminación aguda significativa (p.ej. vertidos de petróleo), y el impacto sobre la biota físicamente afectada por este tipo de contaminación (indicador 8.2.2).

La evaluación del impacto de los contaminantes en los organismos requiere la consideración de efectos a diferentes niveles de organización biológica. Los métodos seleccionados para la evaluación están entre los recomendados por los grupos de trabajo del ICES como métodos adecuados para su uso en los programas de seguimiento de la contaminación marina.

8.2.2.1. Matrices

Cuando se trata de evaluar la contaminación marina hay tres matrices que pueden ser objeto de estudio: agua, sedimento y biota.

8.2.2.1.1. Agua

La mayoría de los contaminantes se encuentran en el agua de mar en cantidades muy pequeñas por lo que su cuantificación analítica es compleja y costosa. Además, las concentraciones en el agua, especialmente en zonas costeras, son variables con el tiempo ya que dependen de las mareas, las corrientes, los vientos o los vertidos intermitentes. Por otra parte, la información que proporciona el análisis en el agua refleja solamente la contaminación existente en el momento de recogida de la muestra que puede haber variado a las pocas horas o a los pocos días. Por lo tanto, esta no es la matriz utilizada en los programas de vigilancia de la contaminación marina. De todos modos, como la DMA requiere el análisis de contaminantes en agua para la evaluación de las aguas costeras, se incluirá, de forma puntual, en esta evaluación.



8.2.2.1.2. Sedimento

Los sedimentos son preferibles a las muestras de agua como matriz para el seguimiento de la calidad ambiental, ya que las concentraciones de contaminantes en los mismos son mucho mayores y menos variables en el tiempo y en el espacio, reflejando de modo integrado el estado de contaminación de una zona. La mayoría de los compuestos químicos de origen antropogénico que son introducidos en el ambiente marino se acumulan en la matriz sedimentaria, pero éstos no sólo actúan como reservorio para los contaminantes, sino que sirven como fuente de tóxicos para la fauna marina. Por estos motivos, esta matriz es objeto de estudio en los programas de vigilancia y control de la contaminación marina.

Normalmente se recomienda analizar la fracción inferior a 2 mm en estudios de distribución espacial. La razón es que esta fracción, también llamada fracción total, incluye prácticamente el sedimento al que sólo se le han eliminado los materiales sólidos de mayor tamaño y, por tanto, da idea del contenido real de contaminante por unidad de peso de sedimento. Por este motivo se considera que las concentraciones de contaminantes en la fracción total son un dato significativo y útil desde el punto de vista ecológico y ecotoxicológico, mientras que los datos de concentraciones en fracciones específicas tienen una interpretación mucho menos directa, y bastante más compleja. Por todo lo expuesto anteriormente, todas las concentraciones de los diferentes contaminantes en sedimentos están referidos a la fracción total.

8.2.2.1.3. Biota

Cuando una sustancia no puede ser metabolizada, o se metaboliza de forma lenta, tenderá a acumularse en los tejidos de los seres vivos alcanzando concentraciones superiores a las que encontramos en el ambiente. En el caso particular de los organismos acuáticos, la fuente de tóxico suele ser el agua. En este caso, se define como factor de *bioconcentración*¹ ($FBC = C_{organismo}/C_{agua}$) a la concentración de tóxico (en equilibrio) alcanzada en el organismo, dividido por la concentración presente en el agua. Muchos organismos marinos acumulan contaminantes en sus tejidos a niveles muy superiores a los presentes en el agua que los rodea, sin que existan efectos tóxicos aparentes. Esta característica ofrece ventajas evidentes para el desarrollo de los programas de seguimiento de la contaminación marina. Las concentraciones tisulares están por encima de los límites de detección de las técnicas de química

¹ *Bioconcentración* es, según esta terminología, un caso particular de bioacumulación en el cual, el origen del tóxico es el agua. Se utiliza el término *bioacumulación* cuando el origen del contaminante no está identificado.



analítica (es deseable que los niveles tisulares sean 2 o 3 órdenes de magnitud superiores a los del agua), son más estables en el tiempo (pueden indicar eventos pasados de contaminación), y reflejan únicamente la fracción biodisponible de la cantidad total de contaminante presente en el medio.

Sin embargo, no todas las moléculas de contaminantes presentes en el ambiente son acumuladas por los organismos. Se define *biodisponibilidad* como la fracción de un compuesto presente en el ambiente que puede ser incorporada por el organismo. Uno de los organismos más empleados en todo el mundo como herramienta biológica en los programas de seguimiento de la contaminación, para revelar patrones geográficos y para identificar tendencias temporales en la contaminación costera, es el mejillón. Se trata de organismos ubicuos, abundantes y sedentarios que poseen un ciclo de vida relativamente largo. Resisten condiciones de hipoxia, estrés ambiental y contaminación. Son grandes filtradores que, aparentemente, carecen de un buen sistema de mono-oxigenasas, por lo que acumulan altas concentraciones de contaminantes. Además son consumidos por organismos de niveles tróficos superiores.

Por todo esto, desde principios de los 90, el IEO utiliza el mejillón silvestre como indicador de la contaminación ya que permite identificar variaciones en los contaminantes químicos a lo largo de la costa, y contribuye a la observación de las tendencias de la contaminación costera. Con el mismo objetivo, y siguiendo las directrices del JAMP, también se han empezado a llevar a cabo estudios en una especie demersal, la merluza (*Merluccius merluccius*), sin embargo, la información disponible hasta la fecha es muy escasa por lo que no se analiza en esta evaluación inicial.

En el caso del mejillón, dado que el muestreo se efectúa una vez al año y su objetivo es minimizar la variabilidad natural, se diseñó una estrategia de muestreo con una serie de variables que se cumplen a lo largo de los años: recogida en marea baja, amplio rango de tallas de mejillón, número suficiente de individuos de todos los tamaños, puntos de muestreo fijos a lo largo de los años y muestreo siempre en la misma época del año (octubre-noviembre), ya que se ha observado que las concentraciones de contaminantes varían a lo largo del año coincidiendo con las variaciones del ciclo biológico. Siguiendo las directrices OSPAR-JAMP, la época seleccionada para el muestreo se corresponde con el periodo en el que estos organismos se encuentran en un estado fisiológico más estable (OSPAR, 1999).



8.2.2.2. Concentración de contaminantes

Los parámetros seleccionados para la evaluación del estado actual en la demarcación noratlántica se muestran en la Tabla 8.2. Se han seleccionado dos matrices ambientales (sedimentos superficiales y mejillón silvestre) que han sido evaluadas de manera estandarizada en los programas de vigilancia ambiental que ha venido realizando hasta la fecha el IEO. Estos parámetros y matrices son también los más utilizados dentro de los programas nacionales de vigilancia ambiental existentes en Europa, y están recomendados por el programa regional CEMP (OSPAR).

Tabla 8.2. Contaminantes incluidos en los programas de vigilancia ambiental de la demarcación noratlántica, con calidad analítica debidamente contrastada a través de ejercicios de intercomparación internacionales.

Contaminantes	Parámetros	Matriz
Metales pesados	Hg, Cd y Pb	Sedimento superficial Biota (mejillón silvestre)
PAHs	13 PAHs individuales	Sedimento superficial Biota (mejillón silvestre)
PCBs	7 congéneres individuales	Sedimento superficial Biota (mejillón silvestre)
Pesticidas organoclorados	op'- DDT, pp'-DDT y sus metabolitos (DDTs): pp'- DDE y pp'-DDD,) γ -hexaclorociclohexano (γ -HCH), α -hexaclorociclohexano (α -HCH), Hexaclorobenceno	Sedimento superficial Biota (mejillón silvestre)
PBDEs	9 congéneres individuales	Sedimento superficial Biota (mejillón silvestre)

Asimismo, se ha constatado la presencia de otros contaminantes que no están incluidos en los programas de vigilancia, por lo que no se utilizarán en la evaluación, pero sí para describir los datos disponibles en la sección de información complementaria y para definir su importancia en el apartado correspondiente de lagunas o líneas de interés futuras.



En el caso de los niveles de contaminantes en agua costera se utilizará la información disponible remitida por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. para el cumplimiento de la DMA.

8.2.2.2.1. Metales pesados

Los metales forman parte de la corteza terrestre de forma natural y se encuentran presentes en los océanos, ríos y suelos. Sin embargo, el continuo incremento del contenido de metales pesados en los estuarios y en las zonas costeras, y por consiguiente en los organismos que en ellas habitan, puede atribuirse al uso por el hombre de grandes cantidades de estos elementos y a la descarga de los residuos generados por la manipulación de los mismos al mar.

Algunos metales como Fe, Cu, Zn o Mn son esenciales e imprescindibles para el organismo, pero cuando su nivel supera determinada concentración resultan tóxicos. Así, el cobre es un constituyente esencial de la hemocianina de la sangre de algunos moluscos; el hierro forma parte de la hemoglobina de otros, y el vanadio interviene en el mecanismo respiratorio de muchos animales acuáticos.

Existen otros elementos de los que no se tiene conocimiento de su necesidad para ninguna función metabólica y son tóxicos incluso a concentraciones muy bajas (Hg, Pb, Cd o As). Al ser elementos no biodegradables tienden a acumularse en el medio ambiente asociados a la materia orgánica e inorgánica. Una de las consecuencias más graves de esta persistencia es su acumulación a través de la cadena trófica. Los más preocupantes, tanto para el ecosistema marino como para la salud humana, por su toxicidad son (de mayor a menor): Hg, Cd y Pb, que son los que van a estudiarse con más detalle en esta evaluación inicial por ser los metales obligatorios dentro del CEMP.

8.2.2.2.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son compuestos formados por dos o más anillos aromáticos fusionados. Al igual que los metales pueden tener un origen natural, pero su presencia en el medio marino se debe, fundamentalmente, a las actividades antropogénicas; sobre todo a las relacionadas con la combustión de cualquier tipo de materia orgánica y/o el transporte y utilización de combustibles fósiles.

La mayoría de los PAHs son tóxicos y algunos están reconocidos como agentes mutagénicos, carcinogénicos y/o teratogénicos. Debido a sus características



hidrofóbicas se asocian generalmente a partículas de sedimento o a los tejidos orgánicos de los organismos. Éstos, sobre todo en el caso de los organismos más complejos presentan una alta capacidad de metabolizar estos compuestos, por lo que no está recomendada la determinación del contenido de PAHs en peces.

En base a en la disponibilidad de los datos procedentes de los programas de vigilancia de la contaminación marina, en esta evaluación se estudian los siguientes 13 PAHs individuales: Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Fluo), Pireno (Pir), Benzo[a]antraceno (BaA), Criseno (Cris), Benzo[e]pireno (BeP), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[k]fluoranteno (BkF), Benzo[a]pireno (BaP), Benzo[g,h,i]perileno (BghiP), Dibenzo[a,h]antraceno (dBahA) e Indeno[1,2,3-cd]pireno (IP). Es necesario tener en cuenta que no existen criterios de evaluación (BACs, EACs, ERL, etc) para todas las matrices y compuestos estudiados, por lo que en algunos casos las representaciones gráficas se han tenido que limitar a aquellos compuestos para los que se dispone de estos criterios.

8.2.2.2.3. Compuestos organoclorados

Entre los contaminantes orgánicos persistentes se encuentran los bifenilos policlorados (PCBs) y los pesticidas organoclorados, que son compuestos sintéticos muy utilizados en la industria y en la agricultura. Se caracterizan por su persistencia y toxicidad, y debido a su baja solubilidad en el agua, alto carácter lipofílico y considerable resistencia a la degradación se bioacumulan a lo largo de la cadena trófica, causando efectos adversos o tóxicos en organismos marinos expuestos a estas sustancias, tales como alteraciones en el sistema inmunológico o procesos cancerígenos. Su principal vía de transporte es la atmosférica y a pesar de las restricciones de uso existentes (Convenio Estocolmo) se siguen encontrando en los distintos compartimentos ambientales.

Para la evaluación del estado actual de la demarcación noratlántica se consideran los datos disponibles de los 7CBS ICES (CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 y CB180) cuya suma se representa por ΣPCB_7 , el lindano (γHCH) y el p,p'DDE, ya que para estos compuestos existen criterios de evaluación BAC/EAC .

8.2.2.2.4. Compuestos organobromados

Los retardantes de llama bromados (BFR), son un grupo heterogéneo de sustancias químicas, cuyos puntos en común son que todos ellos contienen bromo y son utilizados para retardar la combustibilidad y reducir la inflamabilidad de artículos de oficina y del hogar (incluyendo ordenadores, alfombras o telas), así como en productos



de aislamiento, rellenos y tapizados de las partes internas de los vehículos (De Wit, 2002). Comercialmente se usan aproximadamente 80 tipos diferentes de retardantes de llama bromados, pero los más utilizados son los éteres de bifenilos polibromados (PBDEs), que han atraído la mayor atención debido a su potencial de persistencia en el medio ambiente.

Se cree que estos compuestos son liberados al aire cuando están siendo manufacturados, durante su vida útil y en pequeñas cantidades desde los vertederos (por escorrentías) y también por emisiones por incineración (Alaee *et al.*, 2003).

Se conoce poco sobre el impacto de los PBDEs en los organismos vivos, sin embargo estudios recientes muestran que algunos PBDEs pueden inhibir el crecimiento en colonias de algas y plancton así como reducir la reproducción del zooplancton (Darnerud, 2003).

Varios estudios muestran concentraciones considerables en la parte alta de la cadena trófica lo que indica el potencial de estos compuestos químicos para acumularse a través de la cadena alimenticia (Wolkers *et al.*, 2004).

Igual que en los bifenilos policlorados, existen 209 congéneres de PBDEs pero sólo unos pocos de ellos son usados en mezclas comerciales. Nueve de estos (BDE28, BDE47, BDE66, BDE85, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154 y DBE183) fueron seleccionados teniendo en cuenta su ocurrencia en el medio ambiente y su toxicidad, para ser determinados rutinariamente como parte del programa CEMP de OSPAR. La suma de los 9 se representa como Σ PBDE9. Los congéneres BDE47, BDE99 y BDE100 son los dominantes en todos los perfiles de matrices medioambientales siendo detectados en un amplio rango de muestras marinas, habiendo evidencias de sus efectos tóxicos a bajas concentraciones.

8.2.2.3. Efectos de los contaminantes

La entrada de sustancias contaminantes en el mar y su distribución por los compartimentos ambientales dentro del sistema (agua, sedimento y biota) puede dar lugar a un cambio en el ambiente. Si este cambio es detectado y considerado como dañino, decimos que se trata de contaminación. Por lo tanto, para determinar si el nivel de sustancias medido causa contaminación se requiere el estudio de sus efectos biológicos. Los efectos biológicos derivados de la exposición a estas sustancias tóxicas pueden manifestarse como efectos agudos o crónicos y abarcan desde alteraciones bioquímicas del metabolismo, daños celulares y/o lesiones histológicas, hasta la



mortalidad de los individuos. Actualmente, las evidencias de relaciones directas entre la exposición a contaminantes y sus efectos en los organismos en condiciones de campo son bastante limitadas. La influencia en la toxicidad de diversos factores ambientales, o las interacciones entre tóxicos presentes en las matrices marinas, limitan el entendimiento de los efectos biológicos observados (Law *et al.*, 2010). Estos efectos pueden ser detectados a diferentes niveles de organización biológica: a nivel celular o molecular, a nivel de individuo, o mediante cambios en la población o la comunidad. Existe una variedad de respuestas biológicas y técnicas disponibles que pueden ser utilizadas para establecer el vínculo entre la exposición a sustancias tóxicas y los efectos en los organismos. Las respuestas biológicas en los niveles de organización más bajos (molecular y celular) pueden ser sensibles y específicas para tóxicos particulares. Son medidas de exposición, pero el significado biológico de estas respuestas en cuanto a la estructura y función de la población o del ecosistema no está claro. En el otro extremo tenemos respuestas en los niveles de organización más altos, como los cambios en la abundancia poblacional o en la biodiversidad, que son relevantes directamente en términos de los efectos ecológicos, pero no siempre pueden probar que las diferencias entre sitios se deban a contaminantes o a factores ecológicos naturales. Es decir, conforme ascendemos en el nivel de organización ganamos relevancia ecológica pero perdemos especificidad, rapidez y facilidad de estandarización como técnica rutinaria de vigilancia ambiental y viceversa. En cualquier caso, es deseable que los efectos biológicos a medir cumplan tres condiciones fundamentales: que sean lo bastante sensibles para proporcionar una alarma temprana, que tengan relevancia ecológica (que indiquen efectos en el crecimiento, la reproducción o la supervivencia de las poblaciones), y que sean de estandarización sencilla, rápidos y de coste limitado (Calow, 1993).

Para la evaluación del estado actual en la demarcación noratlántica se han seleccionado una serie de respuestas biológicas que han sido utilizadas en diversas campañas para el estudio de los efectos de la contaminación química (Tabla 8.3). Estas respuestas biológicas presentan, por lo general, una mayor validación en estudios de campo, y son ampliamente utilizadas en los programas nacionales de vigilancia ambiental existentes en Europa, estando recomendadas en los programas regionales de MED POL y OSPAR/CEMP. Tanto las especies indicadoras como las variables seleccionadas varían de unas demarcaciones a otras en función de las singularidades biogeográficas y de las recomendaciones de los convenios regionales.

Tabla 8.3. Respuestas biológicas seleccionadas para la evaluación del estado actual en la demarcación noratlántica.



Respuesta	Especie	Nº áreas estudiadas	Año de estudio	Criterios de valoración	
Actividad EROD	<i>Lepidorhombus boscii</i>	7	2005	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
	<i>Callynomyus lyra</i>	6	2005	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
Actividad AChE	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	40	2010	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
Actividad GST	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	40	2010	NO	-
Actividad GPx	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	40	2010	NO	-
Scope for Growth	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	40	2007-2010	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
Imposex	<i>Nucella lapillus</i>	10	2005-2006	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
	<i>Nassarius reticulatus</i>	30	2005-2006	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
Bioensayos embrio-larvarios	<i>Paracentrotus lividus</i>	40	2000-2010	SI	Adaptados de ICES/OSPAR
Bioensayos con anfípodos	<i>Corophium sp.</i>	23	2010	SI	Adaptados de ICES/OSPAR

8.2.2.3.1. Biomarcadores

Los efectos de la contaminación se pueden manifestar a nivel celular y molecular alterando una serie de parámetros citológicos y moleculares que denominamos *biomarcadores*². Un buen biomarcador debe presentar una respuesta cuantitativa, proporcional al grado de contaminación y debe ser sensible, es decir, la respuesta debe manifestarse a partir de niveles relativamente bajos (ambientalmente realistas) de contaminación. Además, en algunos biomarcadores la respuesta es específica, por lo que permite identificar el tipo de contaminante.

² En sentido amplio, *biomarcador* es sinónimo de *bioindicador*, y abarca cualquier respuesta a la contaminación registrable a cualquier nivel de organización. Sin embargo, se considera conveniente restringir aquí el uso de este término a las respuestas a nivel celular y molecular, y para ello utilizaremos una de las definiciones más aceptadas de biomarcador: "...medida en los niveles molecular, bioquímico o celular, que indica que el organismo ha estado expuesto a sustancias tóxicas o la magnitud de la respuesta del organismo a estas sustancias" (McCarthy y Shugart 1990).



Durante los últimos años, sobre todo a partir de mediados de los años 80, un amplio rango de biomarcadores han sido propuestos como herramientas sensibles, “de alarma temprana”, para determinar los efectos biológicos en la evaluación de la contaminación marina. Algunos de ellos han sido considerados por el ICES como suficientemente robustos para ser incorporados en los programas de seguimiento de la contaminación marina (ICES, 2011b). Sin embargo, hay que remontarse a los años 40 y 50 para encontrar las bases del empleo de los biomarcadores en toxicología (Hart *et al.*, 1963).

Gran parte de los biomarcadores empleados en ecotoxicología están implicados en la *biotransformación* de xenobióticos, que podemos definir como el “...conjunto de rutas metabólicas dentro del organismo por medio de las cuales los tejidos reducen o alteran la toxicidad de un contaminante” (Landis y Yu, 1998). La biotransformación de un xenobiótico puede tener dos fases: (i) Un primer paso de degradación, que suele consistir en una oxidación, que va a convertir al xenobiótico en un metabolito oxidado, más reactivo, mediante la adición de grupos funcionales reactivos (normalmente –OH), a través de reacciones de oxidación, reducción o hidrólisis. (ii) En un segundo paso de conjugación con un metabolito endógeno, mediante enlaces covalentes, el metabolito oxidado va a formar un conjugado polar, excretable a través de la orina o de la bilis (Timbrell, 2000).

Entre los principales biomarcadores que han sido considerados adecuados para ser aplicados al seguimiento de la contaminación marina, y cuyo uso está más extendido, tenemos las oxigenasas de función mixta (MFO), la glutatión-S-transferasa, las defensas antioxidantes, y la acetilcolinesterasa (AChE).

Etoxiresorufina-O-desetilasa (EROD)

Las oxigenasas de función mixta son enzimas que participan en la degradación de contaminantes orgánicos hidrófobos. Catalizan la hidroxilación de estos tóxicos mediante una reacción redox compleja en la que intervienen el oxígeno, el NADPH y el citocromo p450 (hemoproteína situada en la membrana de los microsomas). En presencia de estos contaminantes se produce un aumento de la actividad de estas enzimas. El mecanismo de inducción consiste en el aumento de la síntesis de citocromo p450 (por interacción del tóxico con un receptor citosólico que activa la transcripción del gen que codifica esta proteína).

La etoxiresorufina-O-desetilasa (EROD), una oxigenasa de función mixta, es posiblemente el biomarcador más ampliamente utilizado. Se trata de una enzima dependiente del sistema citocromo p450 IA1, que está implicada en la primera fase del



metabolismo de contaminantes orgánicos como los PAHs, los PCBs planares, los dibenzo-furanos o las dioxinas. Su uso ha ido en aumento desde los trabajos pioneros de Payne *et al.* en los años 70, en los que sugirieron por primera vez el uso de la inducción del citocromo p450 IA1 en hígado de peces en la evaluación de los efectos de los contaminantes químicos (Payne y Penrose, 1975; Payne, 1976). En múltiples trabajos se ha demostrado la existencia de una correlación entre el aumento de la actividad de la EROD en hígado de peces con contaminación por este tipo de compuestos. Así la actividad EROD en peces está considerada por el ICES como un biomarcador robusto en contaminación marina, y ha sido adoptado como método de referencia durante los últimos años en diferentes programas nacionales para el seguimiento de la contaminación.

Glutación-S-transferasa (GST)

Con respecto a las enzimas de la fase II de la biotransformación, las glutación-S-transferasas (GST) son cuantitativamente las más ubicuas, encontrándose en prácticamente todos los organismos investigados (presentes en 71 de 72 especies/estadios animales de 9 fila según Stenersen *et al.*, 1987). La facilidad con la que son cuantificadas ha permitido un estudio exhaustivo de las mismas, siendo las más utilizadas como biomarcadores en contaminación marina dentro de este grupo de enzimas, como muestra la revisión de Lee *et al.* (1988). Están implicadas en la desintoxicación de xenobióticos como PAHs, PCBs y metales pesados, tanto en peces como invertebrados, además de jugar un importante papel en la protección contra el estrés oxidativo.

Una de las ventajas de la GST es que su actividad no varía significativamente bajo la influencia de parámetros ambientales, la estacionalidad, el sexo o la edad de los organismos (Vidal-Liñán *et al.*, 2010). Se trata de una característica muy importante para un biomarcador, y es una ventaja con respecto, por ejemplo, a la actividad de las oxigenasas de función mixta, que están influenciadas por la estacionalidad, lo cual dificulta la interpretación de las variaciones en los niveles de estas encimas. Además, en los estudios realizados se han observado patrones consistentes en la inducción de la GST, con correlaciones significativas positivas entre la actividad GST y la presencia de metales o contaminantes orgánicos como los PAHs, los PCBs, y los DDTs.

Glutación peroxidasa (GPx)



La GPx protege a las células de los efectos de los oxiradicales manteniendo las especies reactivas del oxígeno en niveles relativamente bajos y atenuando los daños que produce su reactividad (Livingstone *et al.*, 1990). Cataliza la reducción del peróxido de hidrógeno a agua y los peróxidos orgánicos a sus correspondientes alcoholes estables por oxidación del glutatión reducido (GSH) a su forma oxidada (GSSG). La actividad de la GPx en organismos acuáticos, incluidos los bivalvos, es utilizada como un indicador del estrés oxidativo causado por la exposición a contaminantes (p. ej. Regoli, 1998, Orbea *et al.*, 2002).

Acetilcolinesterasa (AChE)

La acetilcolinesterasa (AChE) es un biomarcador muy empleado en todo el mundo. Su principal papel biológico es la regulación de la transmisión del impulso nervioso por hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina. Esto es esencial para un control neuronal efectivo. Sin embargo, en presencia de ciertos contaminantes como los compuestos organofosforados y los carbamatos, que son utilizados como insecticidas, la actividad de la AChE se puede ver inhibida, dando lugar a una alteración del impulso nervioso.

El mecanismo de inhibición de las colinesterasas por compuestos organofosforados fue establecido en por Mazur y Bodansky (1946). Posteriormente, Weiss (1958) propone la medida de los niveles de AChE en peces como herramienta para detectar la presencia de compuestos organofosforados en agua, y Galgani *et al.* (1992) utilizan, por primera vez, la actividad de la AChE (en músculo de limanda) como biomarcador en contaminación marina, encontrando un gradiente de contaminación desde la costa hacia mar abierto.

Imposex

Otra respuesta biológica ampliamente utilizada como indicador de la calidad ambiental del medio marino es el Imposex, o la superimposición de caracteres sexuales masculinos, principalmente pene y vaso deferente, en hembras de gasterópodos. Smith (1971) descubre este fenómeno en hembras del gasterópodo *Nassarius obsoletus*, que en un principio relaciona con la edad y el parasitismo, y posteriormente vincula con la contaminación por tributilestaño (TBT) (Smith, 1981), un potente biocida utilizado en las pinturas anti-incrustantes que se aplican en los cascos de los barcos y en otras estructuras sumergidas desde los años 1960. Desde entonces, el Imposex causado por TBT en gasterópodos prosobranquios ha sido muy estudiado, sobre todo en poblaciones cercanas a puertos y zonas de tráfico marítimo intenso. Se ha concluido



que puede ser irreversible para algunas especies y, en casos severos, puede dar lugar a la esterilidad y a la muerte de las hembras afectadas, originando un declive de las poblaciones de gasterópodos. Se ha correlacionado con la concentración de TBT acumulado en los tejidos de los gasterópodos, comenzando a aparecer, aproximadamente, a partir de 0,5 ng/L de TBT en agua y a partir de 20 ng/g ps en el tejido del organismo. Cabe resaltar que, frente al carácter genérico de la toxicidad ocasionada por la mayoría de los contaminantes, el Imposex es causado específicamente por el TBT.

Los problemas ambientales relacionados con su persistencia ambiental y sus efectos nocivos en los ecosistemas marinos dieron lugar a diferentes regulaciones y prohibiciones del TBT en muchos países, que desembocaron en la resolución adoptada por la Organización Marítima Internacional (Resolución A. 895 21, 25/11/1999), seguida de la implementación del Reglamento 782/2003 por el Parlamento Europeo, según la cual se prohíbe el uso del TBT en pinturas anti-incrustantes desde el 1 de enero de 2003. Aunque es de esperar que los efectos del TBT disminuyan después de la prohibición de este compuesto en pinturas anti-incrustantes, la larga vida media del TBT y las altas concentraciones ambientales registradas, sugieren que estos compuestos pueden continuar representando una amenaza para los ecosistemas costeros aún después de la prohibición de su utilización. La necesidad de evaluar la eficacia de la nueva legislación mundial ha llevado a la Comisión OSPAR a incluir, de forma obligatoria, el uso del Imposex en los programas de vigilancia ambiental, para lo cual se han desarrollado directrices detalladas. Se recomienda su seguimiento en los gasterópodos *Nucella lapillus* y *Nassarius reticulatus*.

Scope for Growth (SFG)

El *Scope for Growth* (SFG) es un índice desarrollado por Warren y Davis (1967) que representa la energía que un organismo dispone para su crecimiento y reproducción, y resulta de realizar, bajo condiciones estandarizadas de laboratorio, el balance entre la energía adquirida tras la absorción del alimento ingerido y la energía utilizada en los procesos de respiración y excreción. Se calcula utilizando la expresión: $SFG = A - (R + U)$, donde A es la tasa de asimilación, R la respiración, y U la tasa de excreción.

Debido a que la presencia de contaminantes en el medio marino altera dicho balance energético, a finales de los años 70, Bayne *et al.* (1979) propusieron este índice como indicador de estrés tóxico en la evaluación de la contaminación marina. Esta metodología ha sido aplicada con éxito en programas de seguimiento de la contaminación marina y, en combinación con el análisis de contaminantes en



mejillones, ha permitido identificar regiones y sitios alterados por la presencia de contaminantes, cuantificar el grado de estrés subletal de los animales, y proporcionar una interpretación ecotoxicológica cuantitativa de los efectos sobre el crecimiento provocados por la acumulación de contaminantes como PAHs, PCBs, pesticidas organoclorados o metales en los organismos estudiados (p. ej. Widdows *et al.*, 2002; Widdows y Staff, 2006). Una de las ventajas fundamentales del SFG es que permite identificar qué procesos implicados en el balance energético se ven afectados por los contaminantes, lo que permite entender mejor los mecanismos de acción de los tóxicos ambientales. Además, los valores de SFG de los bivalvos se correlacionan con las medidas de biodiversidad de las comunidades bentónicas donde habitan (Crowe *et al.*, 2004; Beiras *et al.*, 2012) por lo que el SFG puede ser considerado un buen indicador de la contaminación, no sólo a nivel individual, sino también a nivel poblacional.

8.2.2.3.2. Bioensayos de toxicidad

En estudios realizados con la ostra americana, *Crassostrea virginica*, Prytherch (1924) fue el primero en asociar los problemas en el cultivo de este bivalvo a la contaminación, realizando varios trabajos sobre los efectos de contaminantes en el desarrollo de sus larvas. Posteriormente Wilson (1951) introduce el concepto de la “calidad biológica” del agua de mar, al observar que las larvas pluteus de erizo de mar (*Echinus esculentus*) se desarrollaban con normalidad en agua oceánica, pero no en agua costera cercana a la localidad de Plymouth. Más tarde Woelke (1972) propone los embriones y larvas de ostra para estudiar los efectos de los contaminantes en muestras de agua del medio natural. Esta aproximación ecotoxicológica, es decir, la exposición de una serie de individuos estándar de una población, a muestras ambientales en condiciones controladas, midiendo una variable biológica respuesta, se conoce como *bioensayo*. Los bioensayos permiten establecer relaciones entre las concentraciones ambientales de los contaminantes y la respuesta que provocan en los organismos, y pueden ser utilizados para demostrar la presencia de sustancias tóxicas, aunque éstas no puedan ser identificadas.

Existen principalmente dos tipos de bioensayos para evaluar los efectos tóxicos de los compuestos químicos asociados a las muestras ambientales: bioensayos en fase líquida y bioensayos en fase sólida. Los bioensayos en fase líquida pueden consistir en pruebas realizadas con muestras de agua recogidas en los sitios de estudio, pero son más comunes aquellos bioensayos cuya matriz experimental es el agua intersticial extraída del sedimento, o una fase acuosa obtenida mezclando el sedimento con agua control



no contaminada, es decir mediante elutriación y subsiguiente decantación. Los bioensayos en fase sólida complementan a los anteriores al utilizar el sedimento íntegro, sin manipulación para la obtención de agua intersticial o elutriados.

Para que los bioensayos ofrezcan una protección ambiental eficaz, es necesario que los organismos utilizados muestren una sensibilidad suficiente para la detección de contaminantes a concentraciones relativamente bajas. Además, las respuestas biológicas registradas en el bioensayo han de tener relevancia ecológica, es decir, deben afectar a la supervivencia, al crecimiento o a la reproducción de los individuos, y las especies empleadas deben ser importantes bien por su abundancia, por desempeñar un papel clave en la estructura del ecosistema o por su valor comercial.

Dentro de los bioensayos considerados como suficientemente robustos para ser incorporados en los programas de seguimiento de la contaminación marina, los más utilizados son los bioensayos embrio-larvarios con bivalvos o erizo de mar, en los que se registra el crecimiento de las larvas pluteus de 4 brazos (fase líquida), y el bioensayo de supervivencia de anfípodos (fase sólida).

8.2.3. Determinación de los niveles de referencia

8.2.3.1. Concentraciones de contaminantes

La evaluación de los datos de concentración de contaminantes requiere el uso de niveles de referencia, tanto para identificar las zonas con baja influencia antropogénica con concentraciones cercanas a los niveles basales como para aquellas en las que las concentraciones pueden causar efectos adversos en el ecosistema. Se establecen así dos valores de transición T_0 y T_1 , donde:

- Valores $<T_0$ indican que la concentración de la sustancia peligrosa es próxima a cero o inferior a los niveles basales.
- Valores entre T_0 y T_1 indican que la concentración de la sustancia evaluada presenta pocos o ningún riesgo para el medio ambiente y las especies que lo habitan, a nivel de población o comunidad. Por tanto su estado es todavía aceptable aunque presenta una desviación significativa respecto a los niveles basales.
- Valores $> T_1$ significan que la concentración de la sustancia peligrosa puede suponer un riesgo para el medio ambiente y las especies que allí habitan.



Es necesario pues establecer estos dos valores umbrales. Por un lado es importante conocer las concentraciones naturales de los contaminantes presentes de forma natural en el medio marino (metales y PAHs) para poder realizar una buena estimación del nivel de contaminación por un elemento determinado. Los niveles naturales están relacionados con la naturaleza química o geoquímica de las áreas estudiadas. Sin embargo es muy difícil determinar el nivel de fondo, concentración natural o concentración base, ya que hoy en día es prácticamente imposible encontrar lugares que no hayan sido afectados por actividades humanas. Actualmente no existen valores que se hayan aceptado universalmente, e incluso no hay consenso a la hora de aplicar las mejores metodologías para determinarlos.

En este sentido, como umbral T_0 , se utilizarán los *BAC (Background Assessment Criteria)* definidos dentro de los grupos de trabajo de ICES/OSPAR (Tabla 8.4.). Se trata de herramientas estadísticas de evaluación que permiten identificar aquellos valores que se encuentren cerca de concentraciones basales (las que existirían en zonas prístinas, alejadas de los focos de contaminación) (OSPAR, 2008a).

Por otra parte, para el caso del valor umbral T_1 existen diversas aproximaciones. Por un lado, la Directiva 2000/60/EC establece criterios de calidad para evaluar las concentraciones de contaminantes en aguas continentales y costeras, las *normas de calidad ambiental (NCA, o Environmental Quality Standards, EQS)* (Directiva 2008/105/CE). En el caso de concentraciones de contaminantes en sedimentos y biota, las normas de calidad utilizadas, cuando fue posible, se corresponden a los *criterios de evaluación ambiental (Environmental Assessment Criteria, EAC)*, consensuados por expertos en el ámbito de los grupos de trabajo ICES y OSPAR (Tabla 8.4.). Estos EACs se definen como herramientas de evaluación que representan la concentración de contaminante en sedimento o biota por debajo de la cual no son esperables efectos crónicos a las especies marinas, incluidas las más sensibles. En este sentido están relacionadas con las NCAs, aplicadas a concentración en agua de la Directiva 2008/105/CE. Aunque se espera que las concentraciones de contaminantes inferiores a los EACs no den lugar a efectos biológicos inaceptables, es necesario recordar que su uso en casos puntuales requiere un juicio de experto. Además, estos EACs no tienen en cuenta efectos específicos a largo plazo, tales como carcinogenicidad, genotoxicidad y/o disrupción reproductiva debido a desajustes hormonales, y tampoco tienen en cuenta la toxicidad combinada de los contaminantes (Webster *et al.*, 2009).

Durante la preparación de la evaluación para el QSR 2010 se constató que no se habían definido EACs para todas las matrices/contaminantes y/o que en algunos casos no eran utilizables. En estos casos, en la evaluación se recurrió a otros criterios ambientales que también se han utilizado en la presente evaluación.



Tabla 8.4. Criterios seleccionados como niveles basales y valores de referencia para la evaluación de las muestras de sedimento y mejillón. Unidades: mg/kg p.s. para metales, µg/kg p.s. para PAHs y µg/kg p.h. para PCBs.

	Contaminante	MEJILLÓN		SEDIMENTO	
		OSPAR BAC	OSPAR EAC	QSR 2010 BAC Spain	US EPA ERL
Metales	Mercurio	0,09	2,5*	0,091	0,15
	Cadmio	0,96	5,0*	0,129	1,2
	Plomo	1,3	7,5*	22,4	46,7
PAHs	Fenantreno	12,6	1700	7,3	240
	Antraceno	2,7	290	1,8	85
	Fluoranteno	11,2	110	14,4	600
	Pireno	10,1	100	11,3	665
	Benzo[a]antraceno	3,6	80	7,1	261
	Criseno	21,8	-	8,0	384
	Benzo[e]pireno	-	-	-	-
	Benzo[b]fluoranteno	-	-	-	-
	Benzo[k]fluoranteno	-	260	-	-
	Benzo[a]pireno	2,1	600	8,2	430
	Benzo[ghi]perileno	7,2	110	6,9	85
	Dibenzo[a,h]antraceno	-	-	-	-
PCBs	Indeno[123-c,d]pireno	5,5	-	8,3	240
	CB28	0,15	0,64	-	-
	CB52	0,15	1,08	-	-
	CB101	0,14	1,20	-	-
	CB105	0,15	-	-	-
	CB118	0,12	0,24	-	-
	CB138	0,12	3,16	-	-
	CB153	0,12	16,0	-	-
	CB156	0,12	-	-	-
	CB180	0,12	4,80	-	-
	Σ7PCB			0.46	11,50**
OCPs	γ-HCH			0.13	3.0
	p,p'-DDE			0,09	2,2

* Límite para consumo humano Reglamento CE 1881/2006

** Valor normalizado al 2.5% de TOC (Carbono Orgánico Total)



Otro grupo de criterios ambientales disponibles son los *ERL (Effects Range Low)* (Tabla 8.4). Se trata de criterios de calidad de sedimentos desarrollados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) con el objetivo de proteger a los organismos de los efectos adversos de los contaminantes. El ERL se define como el percentil 10 de los datos de concentración en sedimentos asociados con efectos biológicos. Las concentraciones inferiores a los ERL raramente causan efectos biológicos y, aunque no son equivalentes a los EACs, suponen una solución provisional mientras no se dispone de EACs para los contaminantes utilizados en este informe.

Para realizar la evaluación de las concentraciones de metales en biota no existen EACs definidos en OSPAR, ni alternativas definidas en base a criterios toxicológicos que puedan ser utilizadas. En este caso, y sabiendo que se trata de una solución de compromiso, se optará, al igual que se hizo en el QSR 2010, por comparar las concentraciones de contaminantes con los valores máximos permitidos en productos de la pesca para proteger la salud humana, definidos en el Reglamento (CE) nº1881/2006 (y posteriores enmiendas y modificaciones).

8.2.3.2. Efectos de los contaminantes

OSPAR (OSPAR, 2007a), en cooperación con el ICES (ICES, 2011b), ha establecido criterios de evaluación para una serie de técnicas de efectos biológicos. Dentro de estos criterios, el *rango de respuesta basal (RRB)* corresponde a valores iguales o inferiores al percentil 90, derivado a partir de la respuestas en organismos que habitan sitios limpios o mínimamente impactados por contaminantes químicos. El *rango de respuesta elevado (RRE)* es la respuesta esperada en organismos que habitan sitios donde el impacto de contaminantes químicos es posible [$>RRB$ y $<RRB \times 10$]. El *rango de respuesta alto (RRA)* se define como la respuesta esperada en organismos que habitan sitios donde el impacto de contaminantes es probable [$>RRB \times 10$]. Los niveles de respuesta establecidos para las diferentes respuestas biológicas evaluadas se muestran en la Tabla 8.5. Estos criterios deben considerarse provisionales y necesitarán ser revisados cuando existan más datos disponibles.

Una de las técnicas en mayor estado de desarrollo es la medida del imposex, causado por tributilestaño (TBT) en gasterópodos marinos. OSPAR ha establecido un *objetivo de calidad ecológico (Ecological Quality Objective, EcoQO)* según el cual, el nivel promedio de imposex en una muestra de al menos 10 hembras de gasterópodo, debe ser consistente con la exposición a concentraciones de TBT inferiores a EAC para este



compuesto (OSPAR, 2007b). Los EcoQO establecidos para la evaluación del imposex en hembras de gasterópodos se muestran en la Tabla 8.5.

Tabla 8.5. Criterios de evaluación para las respuestas biológicas seleccionadas (ICES 2011b).

Respuesta	Especie	Rango de Respuesta Basal (RRB)	Rango de Respuesta Elevado (RRE)
EROD pmol/min/mg prot microsomal	<i>Lepidorhombus boscii</i>	13	
	<i>Callyonimus lyra</i>	202	
AChE nmol/min/mg prot microsomal	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	15	10
Imposex VDSI	<i>Nassarius reticulatus</i>	<0,3*	
	<i>Nucella lapillus</i>	<2*	
Scope for Growth J/hr/g p.s.	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	5	-2
Bioensayos de toxicidad <i>P. lividus</i> : % crecimiento	<i>Paracentrotus lividus</i>	30	50
<i>Corophium</i> : % mortalidad	<i>Corophium</i> sp.	30	60

*EcoQO (OSPAR, 2007b).

8.2.4. Evaluación del estado actual

8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes

Como se ha señalado en el apartado 8.2.2, la evaluación del estado ambiental actual de la demarcación noratlántica se basará en las concentraciones de los contaminantes determinados en el Programa CEMP del Convenio OSPAR, ya que son los que se evalúan de manera estandarizada y los más utilizados en los programas de vigilancia nacionales e internacionales.

El programa de seguimiento de la contaminación que lleva a cabo en el IEO en esta demarcación, en el marco del Convenio OSPAR, incluye estudios de distribución



espacial y estudios de tendencias temporales de los contaminantes. Los estudios de distribución espacial permiten establecer valores de referencia o “niveles basales” de los contaminantes en las zonas de estudio, aunque para ello es necesario recoger muestras en zonas prístinas, para todos los contaminantes. En la interpretación de los datos se tendrán en cuenta las características geoquímicas naturales de cada zona. Para la evaluación inicial se emplearán los datos obtenidos en el último estudio de distribución espacial de contaminantes en mejillón silvestre y en sedimentos superficiales, realizado en el año 2010 a lo largo de la franja costera de la demarcación noratlántica. En el muestreo de mejillón se han seleccionado 40 estaciones localizadas tanto cerca de zonas de gran actividad industrial, grandes ciudades, pequeñas poblaciones e incluso en zonas no contaminadas, alejadas de focos de contaminación.

En el caso de los sedimentos y con la intención de que la cobertura fuera la más completa posible, situando las estaciones en transectos, con una densidad de muestreo mayor en las zonas que se conoce que pueden presentar gradientes de contaminación.

El principal objetivo de los estudios de tendencias temporales de contaminantes es obtener series históricas para determinar si las medidas que se han tomado para reducir los niveles de contaminantes son eficaces. Estos estudios se suelen realizar en zonas de “especial interés o atención”, donde se ha detectado contaminación a partir de un estudio de distribución espacial realizado previamente. Los muestreos tienen una periodicidad anual y, en general, son necesarias series de datos de un mínimo de 5 años consecutivos para obtener información estadísticamente significativa sobre tendencias temporales en las concentraciones de contaminantes.

Para obtener las tendencias temporales en mejillón de los diferentes puntos de muestreo se ha llevado a cabo un estudio estadístico con los datos de contaminantes de la serie histórica del IEO desde el año 2000 hasta el 2010.

Para el estudio de tendencias temporales en sedimentos se han seleccionado dos zonas en la ría de Vigo, y una en la ría de Pontevedra. Se trata de estaciones homogéneas en cuanto a la granulometría del sedimento (fango, con porcentajes de tamaño de partícula inferior a 63 micras superiores al 80 %) y del contenido en carbono orgánico. Para evaluar las tendencias temporales en los diferentes puntos de muestreo, como en el caso del mejillón, se ha llevado a cabo un estudio estadístico con los datos obtenidos desde el año 2000 hasta el 2010.

Como se ha mencionado anteriormente, los programas de seguimiento de la contaminación marina están basados en análisis de contaminantes en sedimentos y en biota. La evaluación de los niveles de contaminantes en agua se ha llevado a cabo en



base a las evaluaciones de las Comunidades Autónomas para el cumplimiento de la DMA. El criterio de clasificación se basa en el cumplimiento íntegro de las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas a nivel Europeo. En base a la información disponible en general, el estado químico de las masas de agua costeras de la demarcación parece no presentar problemas excepto en zonas puntuales y para algunos contaminantes específicos. La mayoría de las masas de agua costeras de Galicia presentan, en general, un “estado bueno” o “mejor”, aunque algunas incumplen el estado químico debido a los valores de plomo, mercurio o PAHs (<http://www.planhidroxicogc.com/web/documentacion>). Las masas de agua de transición de Asturias se encuentran en su mayoría en buen estado químico, mientras que todas las masas de agua costera de esta comunidad muestran un buen estado químico y únicamente una de ellas presenta un estado ecológico moderado (http://www.asturias.es/medioambiente/publicaciones/ficheros/PERFIL_AMBIENTAL_ASTURIAS_2009_Final.pdf). En base a la información disponible, se puede decir que, en general, las aguas costeras de Cantabria presentan un buen estado en el sentido que establece la DMA. Únicamente dos masas de agua no alcanzan el buen estado ecológico exigido en esta directiva. Sin embargo, esto no es debido a que presenten una mala calidad general en toda la masa de agua, sino que, debido al limitado número de datos disponibles, ha sido necesario realizar generalizaciones que han dado lugar al empeoramiento de la calidad en las valoraciones realizadas a nivel de masa de agua (http://dma.medioambientecantabria.es/estudios/ma_superficiales/costas/caracterizacion%20costa/Caracterizacion_costas.pdf). El estudio llevado a cabo por AZTI-Tecnalia para la Agencia Vasca del Agua (2010) (http://www.uragentzia.euskadi.net/u81-0003/es/contenidos/informe_estudio/red_costa/es_red_agua/2010.html) y en el informe de la propia Agencia (http://www.uragentzia.euskadi.net/u81-0003/es/contenidos/estadistica/agua_masas_estad/es_agua_mas/agua_masas_estad_o.html) se señala que 3 de las 4 masas de agua costeras presentan un buen estado ecológico y que la zona costera entre Matxitxako y Getaria, y la plataforma continental de la costa vasca, presentan un muy buen estado ecológico. La evolución del estado ecológico global en los estuarios y en el litoral del País Vasco desde el año 1995 al 2010, presenta una evolución positiva fundamentalmente debido al saneamiento realizado en las cuencas y zonas costeras. En cuanto al estado químico, ha sido evaluado como bueno en el período 2007-2010 en las cuatro zonas estudiadas.

En general, toda la zona costera de la demarcación muestra un número elevado de presiones debido a la presencia de grandes centros industriales, tráfico marítimo o grandes núcleos de población, que emiten al agua o a la atmósfera diferentes sustancias contaminantes. Sin embargo, el incremento de los tratamientos de depuración de aguas residuales domésticas e industriales, la mejora de los procesos de



producción industrial que conlleva una disminución de los aportes desde las fuentes contaminantes, la gradual disminución y actualmente prohibición del uso de la gasolina con plomo (en el caso concreto de este elemento), han dado lugar a la disminución de las concentraciones ambientales de algunos contaminantes.

8.2.4.1.1. Metales pesados

Metales en mejillón

Distribución espacial

Las concentraciones de mercurio en mejillón oscilan entre 0,055 y 0,623 mg/kg p.s., con un valor medio de 0,156 mg/kg p.s. En la Figura 8.1 se puede observar que los niveles más elevados de Hg se han encontrado, en general, en las estaciones de la costa Cantábrica, confirmando los resultados obtenidos anteriormente (Besada *et al.*, 2011b). La presencia de residuos de antiguas minas de mercurio en las proximidades de la costa Asturiana (Fernández-Martínez *et al.*, 2005; Loredó *et al.*, 2005) puede ejercer un impacto sobre el medio ambiente marino de toda esta región ya que en esa zona es donde se han encontrado los valores más altos. Al comparar los valores de Hg obtenidos con los criterios de evaluación seleccionados se observa que el 32,5% de las zonas estudiadas presentan una concentración inferior al BAC, y el 67,5% presenta concentraciones comprendidas entre este valor y el límite establecido para consumo humano (2,5 mg/kg. p.s.) (Figura 8.4). Ninguna muestra ha superado este límite.

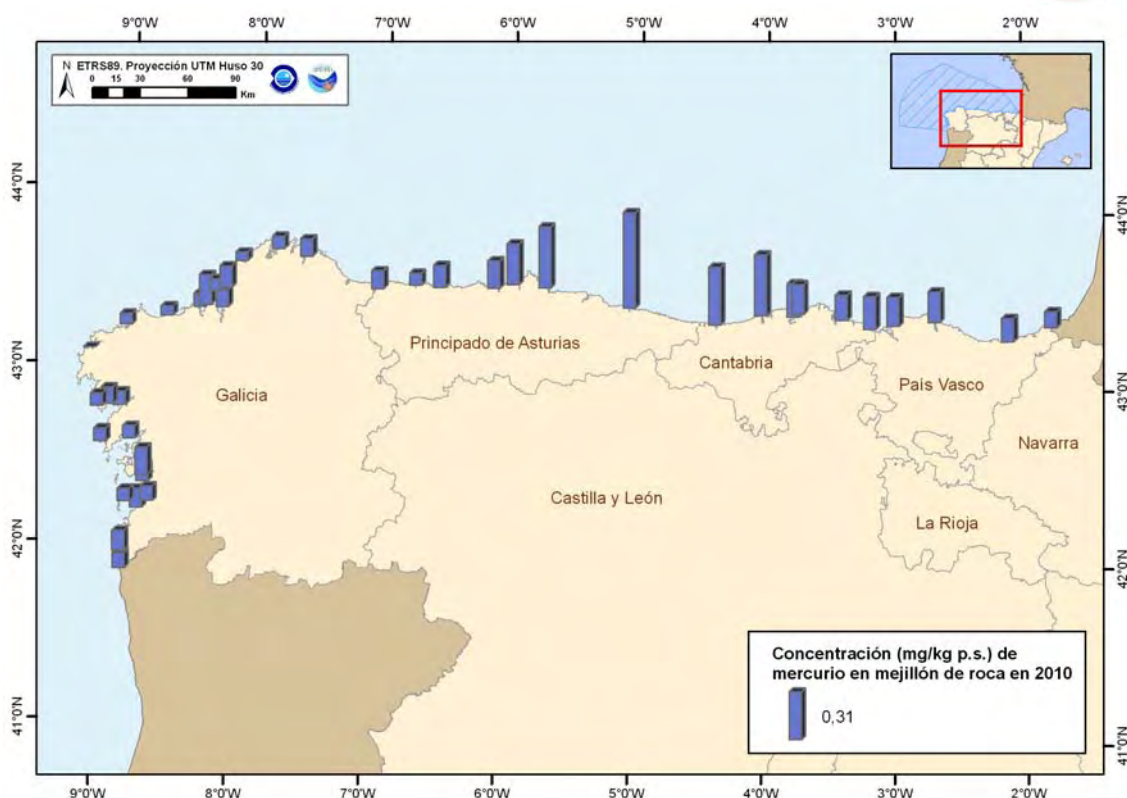


Figura 8.1. Distribución de la concentración de Hg (mg/kg p.s.) en mejillón de roca a lo largo de la costa de la demarcación noratlántica (2010).

La concentración media de cadmio en mejillón es de 0,726 mg/kg p.s., con un rango que oscila entre 0.357 y 2.010 mg/kg p.s. Sin tener en cuenta los valores extremos, la distribución de cadmio es bastante uniforme a lo largo de la costa analizada. Sin embargo, el grupo de estaciones situadas en el extremo más occidental de la zona estudiada, la costa gallega, presenta las concentraciones más elevadas de este elemento. Estas áreas se podrían considerar “a priori” como zonas limpias, ya que se encuentran alejadas de focos importantes de contaminación como grandes núcleos urbanos, puertos, zonas industriales o desembocaduras de grandes ríos. Sin embargo, se ha observado que la distribución espacial de cadmio está fuertemente asociada a la de los nutrientes inorgánicos, ya que el Cd es incorporado y utilizado por el fitoplancton y, por lo tanto, el ciclo biogeoquímico de este metal está controlado por los procesos de regeneración de la materia orgánica. De hecho, las concentraciones de este metal en tejido de mejillón están directamente relacionadas con la intensidad de los afloramientos costeros, que presentan una mayor incidencia en las Rías Bajas. Esta peculiaridad de algunas zonas ha sido remarcada en el QSR 2010 (OSPAR, 2009).

El 80% de los valores obtenidos de Cd en este organismo indicador han sido inferiores al BAC, mientras que el 20% están comprendidos entre este valor y el límite de consumo humano (5,0 mg/kg. p.s.) que no es superado por ninguna de las muestras analizadas.

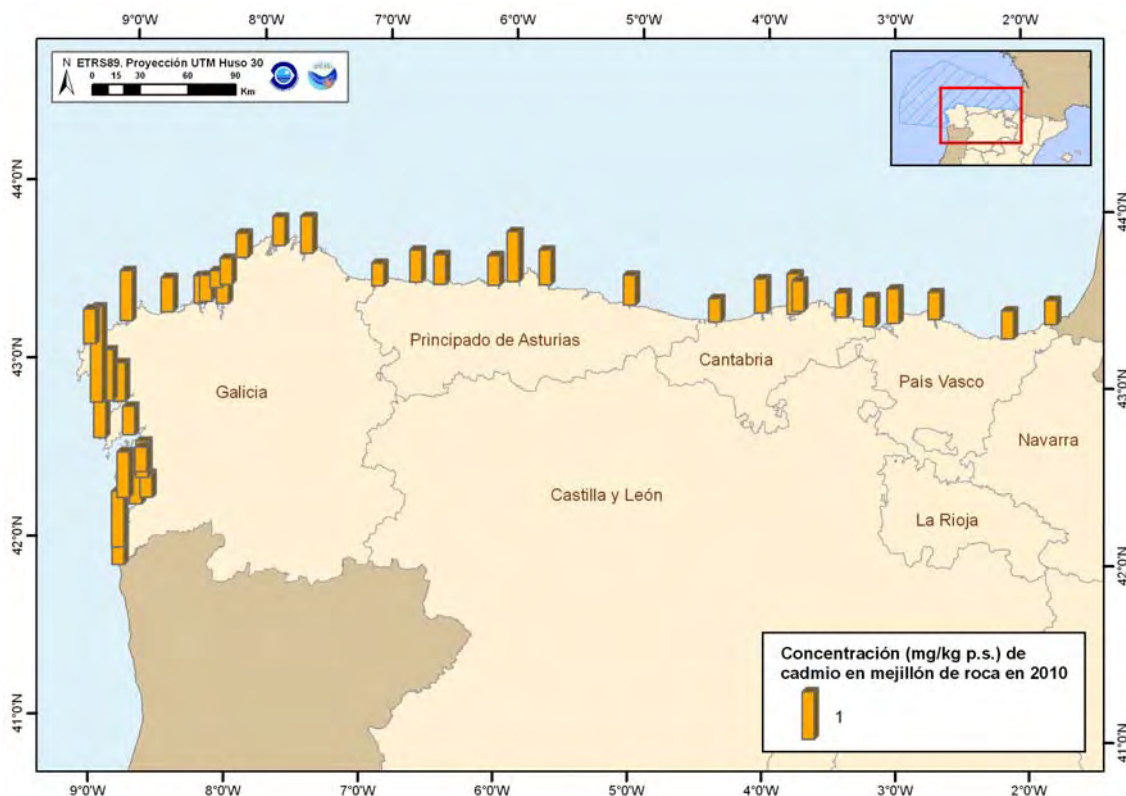


Figura 8.2. Distribución de la concentración de Cd (mg/kg p.s.) en mejillón de roca a lo largo de la costa de la demarcación noratlántica (2010).

La concentración media de plomo en la zona costera de la demarcación es de 3,36 mg/kg p.s., con un rango que varía entre 0,652 y 28,13 mg/kg p.s. Dos zonas, Avilés y Suances presentan concentraciones mucho más elevadas que el resto de la costa estudiada. El entorno de la Ría de Avilés ha estado afectado durante años por una actividad industrial y portuaria muy importante. Los vertidos urbanos y sobre todo industriales, además del intenso tráfico portuario, han provocado una degradación del entorno que se refleja en las elevadas concentraciones ambientales de contaminantes. Con respecto a Suances, el punto de muestreo está próximo a la desembocadura de los ríos Saja y Besaya, que están sujetos a intensos aportes industriales y urbanos a los que está sometida la cuenca fluvial de ambos ríos. La extracción de importantes cantidades de zinc y plomo realizada durante años en la mina de Reocín (cerrada desde

el año 2003) también ha provocado una importante concentración de metales en esta zona (Irabien et al., 2008). En Galicia, los valores más elevados se han observado en las proximidades de las ciudades de A Coruña (3,29 mg/kg p.s.) y Vigo (2,66 mg/kg p.s.).

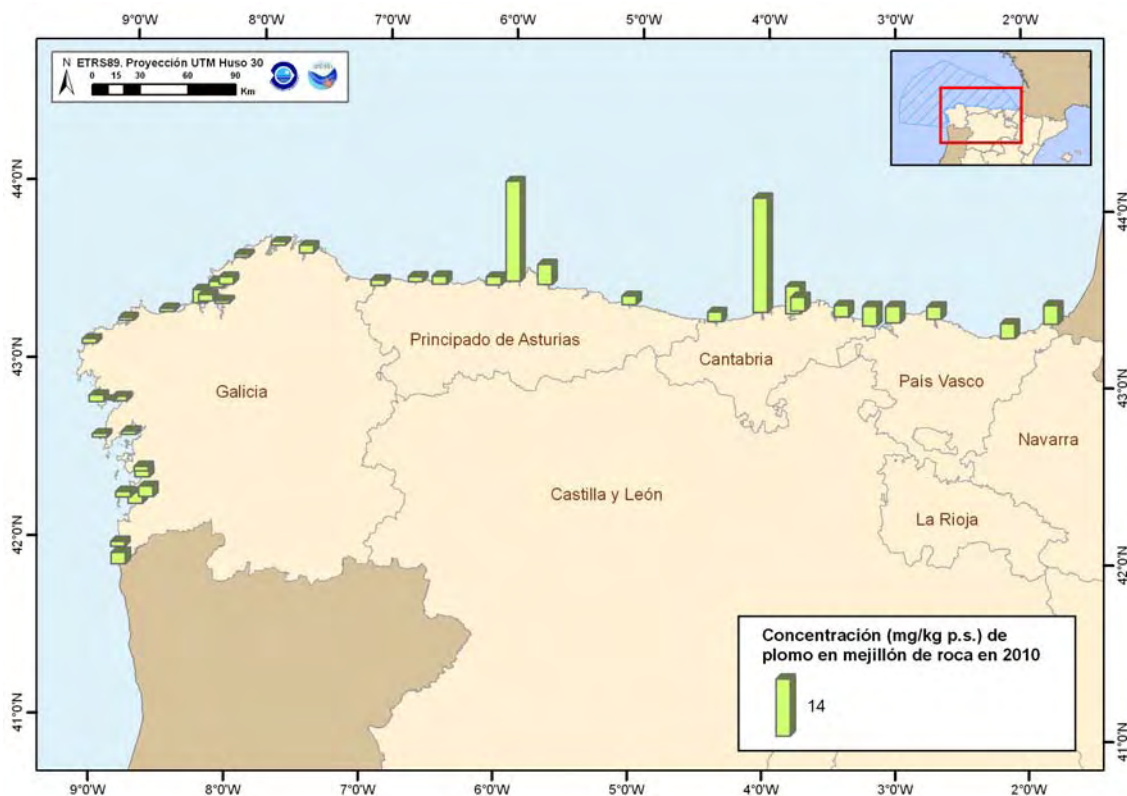


Figura 8.3. Distribución de la concentración de Pb (mg/kg p.s.) en mejillón de roca a lo largo de la costa de la demarcación noratlántica (2010).

El 30,8% de las concentraciones obtenidas son inferiores al BAC y el 64,1% están comprendidas entre este valor y el límite de consumo humano (7,5 mg/kg. p.s). Los mejillones de roca próximos a Avilés y Suances han superado este límite, pero es necesario señalar que estos bivalvos silvestres no son comercializados. Estos niveles de metales observados son confirmados por diversos estudios realizados por otros grupos de investigación (Franco *et al.*, 2002; Bartolomé *et al.*, 2010a; Bartolomé *et al.*, 2010b; Borja *et al.*, 2004).

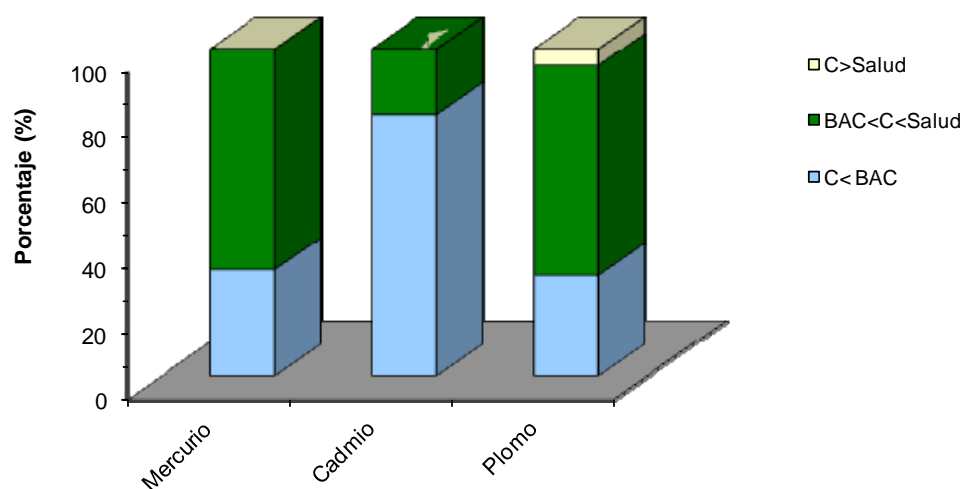


Figura 8.4. Distribución de concentración (C) de Hg, Cd y Pb en mejillón (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial 2010) según los criterios de evaluación propuestos.

Tendencias temporales

En general, como se ha señalado en el QSR 2010, durante la última década se ha producido un descenso generalizado en las concentraciones de muchos contaminantes en toda el área OSPAR. Sin embargo, actualmente es más difícil detectar cambios significativos asociados a las tendencias. Este proceso también se ha observado en las concentraciones de metales en los mejillones de esta demarcación (Besada *et al.*, 2002; Besada *et al.*, 2008, Besada *et al.*, 2011a).

Hay que señalar que los mejillones de roca de la Ría de Pontevedra, han presentado niveles elevados de mercurio debido a los vertidos de un complejo cloro-álcali y fábrica de pasta de papel. Aunque esta actividad industrial ha dado lugar a un fenómeno de contaminación crónica por este elemento, la tendencia decreciente significativa de este contaminante en los últimos muestreos (0,182 mg/kg p.s. en 2010) parece indicar que las medidas correctoras tomadas han sido efectivas.

En más del 80% de las áreas estudiadas no se detectan tendencias claras para estos tres metales seleccionados, mientras que en el 15% de las mismas se ha observado una tendencia decreciente significativa en las concentraciones de Pb y Cd, y en el 7% se han observado disminuciones significativas en las concentraciones de Hg. Por otra parte, no se han registrado tendencias crecientes significativas en las concentraciones de Cd en ninguna zona costera de la demarcación noratlántica. Mientras que en ciertas



zonas puntuales, se ha observado una tendencia creciente en las concentraciones de Hg y el Pb, que debe ser vigilada para observar su evolución; aunque se espera que las presiones de contaminantes en la zona objeto de estudio continúen disminuyendo los próximos años cuando estén en pleno funcionamiento las diferentes fases de saneamiento y que la depuración de las aguas residuales sea totalmente efectiva.

Metales en sedimentos superficiales

Distribución espacial

En general, como se puede observar en la Figura 8.5, al aumentar la distancia a los focos de contaminación se observa una reducción en los niveles de metales en los sedimentos, correspondiendo los valores mínimos a las estaciones más exteriores.

Los niveles de mercurio obtenidos en los sedimentos de la costa Cantábrica (0,788-0,020 mg/kg p.s.) son superiores a los de la costa Gallega (0,052-0,004 mg/kg p.s.). Generalmente, los puntos que presentan las concentraciones máximas de Hg en sedimento son los mismos que presentan los niveles más altos en tejido de mejillón. El 62,5% de las concentraciones medidas son inferiores al BAC, y el 9,4% están comprendidas entre este valor y el ERL (0,15 mg/kg. p.s.) (Figura 8.8.). El 28,1% de las estaciones estudiadas, toda ellas localizadas en la costa Cantábrica, han superado el ERL para el Hg.

La economía asturiana se basó, durante décadas, fundamentalmente en la siderurgia, ya que es una de las zonas con más abundancia de hulla. Durante años los residuos generados por esta industria eran arrojados a los acantilados cercanos a Cabo Peñas, lo que ha generado importantes problemas medioambientales. El vertido al mar de residuos fue práctica habitual, en el pasado, en diferentes regiones originando focos de contaminación de primera magnitud

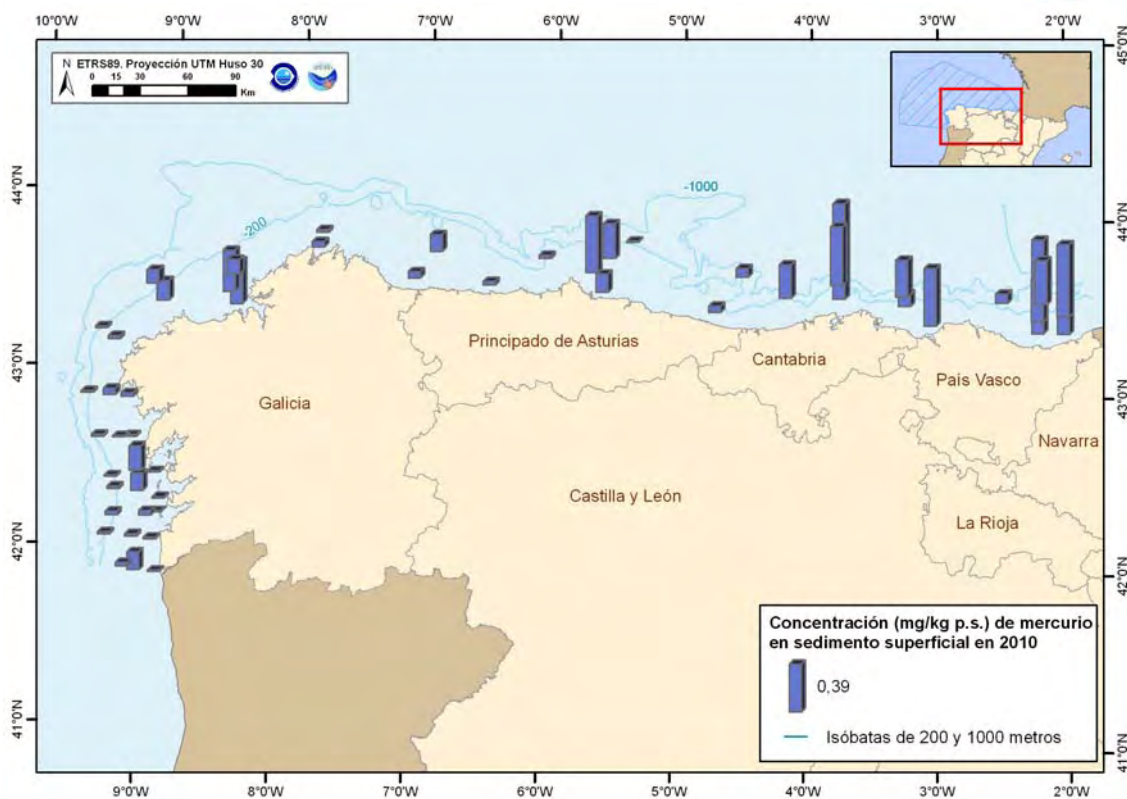


Figura 8.5 Distribución de la concentración de Hg (mg/kg p.s.) en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).

En la Figura 8.6, se representa la distribución espacial de Cd en sedimentos de la zona costera de esta demarcación (valor medio 0,094 mg/kg p.s.). Los valores de la zona más occidental son más bajos y homogéneos, mientras que las concentraciones máximas se han obtenido en el extremo más oriental del área de estudio. Para este elemento, el 79,4% de las estaciones presenta valores inferiores al BAC y ninguna supera el ERL.

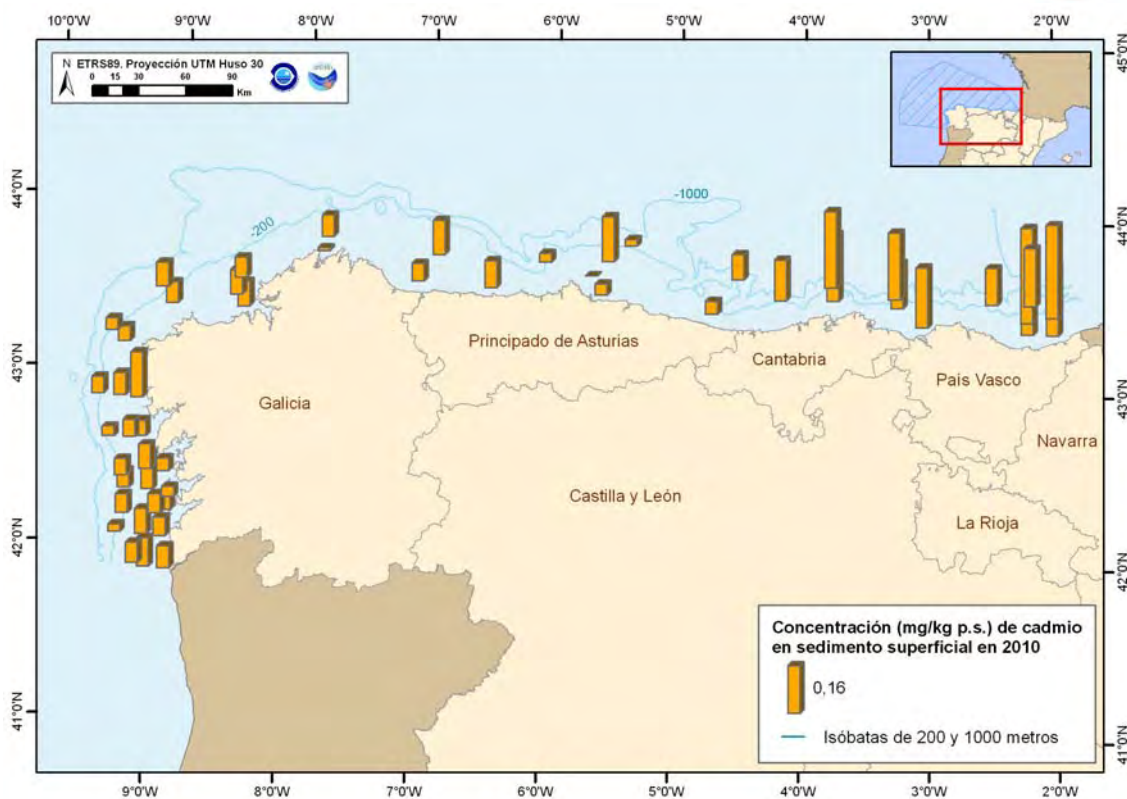


Figura 8.6 Distribución de la concentración de Cd (mg/kg p.s.) en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).

En el caso del Pb, los valores obtenidos son bastante homogéneos en las estaciones más profundas y se observa un gradiente importante desde la costa a las aguas profundas de la plataforma (Figura 8.7). El valor medio de toda la zona es 28,98 mg/kg. p.s. y los valores más elevados también se corresponden a la zona más oriental de la demarcación. Aproximadamente la mitad (53,1 %) de las zonas presentan valores inferiores al BAC y el 29,7% están entre este valor y el del ERL, que es superado por el 17,2 % de las estaciones analizadas, todas ellas situadas en la zona cantábrica de la demarcación.

Los valores máximos corresponden a las zonas de Asturias y País Vasco (Avilés, Gijón o Bilbao). El desarrollo industrial de esta región ha estado vinculado a una actividad minera importante, así como a grandes complejos industriales, todos ellos causantes de un impacto ambiental relevante. En la plataforma los niveles más elevados se encuentran asociados a puntos de vertido de material dragado, emisarios submarinos y la antigua zona de vertidos de escorias de Altos Hornos de Vizcaya. Según estudios realizados por Borja *et al.*, 2008 la mayor parte de la fracción metálica no es biodisponible.

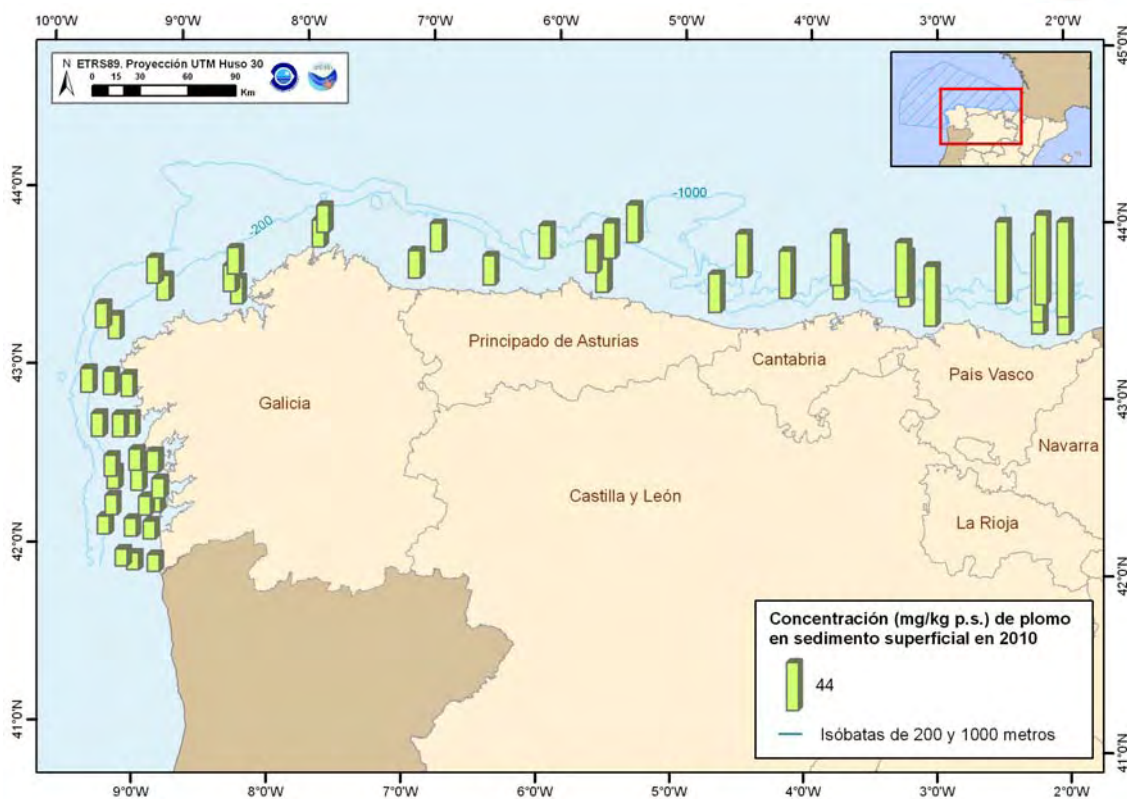


Figura 8.7. Distribución de la concentración de Pb (mg/kg p.s.) en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).

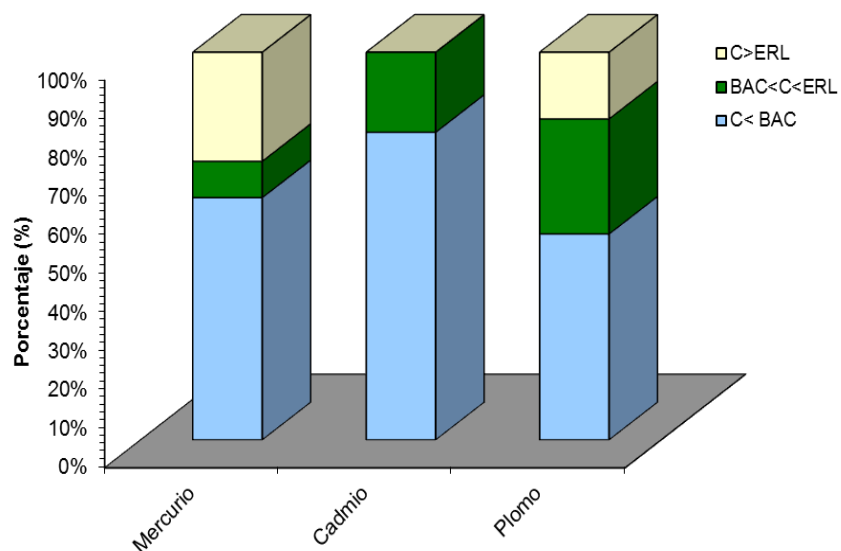


Figura 8.8. Distribución de concentración (C) de Hg, Cd y Pb en sedimentos superficiales (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial 2010) según los criterios de evaluación propuestos.



La distribución de las concentraciones de metales en sedimentos han sido estudiadas en diferentes trabajos puntuales, centrados en áreas localizadas principalmente en las rías gallegas o en zonas costeras próximas a los grandes núcleos industriales y urbanos de la costa Cantábrica (Rodríguez *et al.*, 2006; Prego *et al.*, 2008; Borja *et al.*, 2008; Rubio *et al.*, 2010; Quelle *et al.* 2011). Sin embargo, la comparación entre los resultados de estos estudios no es directa, debido a las diferentes fracciones granulométricas analizadas.

Tendencias temporales

Para el Hg, en la Ría de Vigo, se ha obtenido una tendencia decreciente en única estación. El ERL se ha superado en todas las ocasiones y el rango de concentraciones ha variado entre 0,651 y 0,156 mg/kg p.s., En general, se han observado tendencias decrecientes significativas para el Cd durante la última década, para todas las estaciones estudiadas. El rango de valores máximo y mínimo del estudio es 0,965-0 181 mg/kg p.s., y en ningún caso se ha superado el ERL. Los niveles de Pb superan el ERL en todas las estaciones y años de estudio (497-62,7 mg/kg p.s.) y únicamente se detectan tendencias decrecientes en dos estaciones.

En la Ría de Pontevedra, no se han detectado tendencias claras para ninguno de los tres metales. El ERL del Hg es superado en todas las ocasiones (1,56-0,775 mg/kg p.s.). Los elevados niveles de Hg en los sedimentos de esta ría son debidos a los vertidos llevados a cabo durante muchos años por el complejo cloro-álcali y fábrica de pasta de papel existente en la misma. El valor máximo de Pb (79,2 mg/kg p.s.) es similar al valor mínimo detectado en el interior de la Ría de Vigo; sin embargo, la media de todas las estaciones supera el ERL. Los valores de Cd oscilan entre 1,66 y 0,804 mg/kg p.s.

Es importante señalar que, aunque las tendencias no sean en la mayoría de los casos significativas, las que se obtienen son decrecientes, lo que implica una disminución de los niveles de contaminación debido a las diversas medidas llevadas a cabo en estos años.

8.2.4.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

PAHs en mejillón

Distribución espacial

El rango de valores de concentración para la suma de los trece PAHs analizados en este programa de vigilancia se sitúa entre 40-3000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., con un valor promedio en torno a 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Los puntos que presentan menores concentraciones de PAHs se encuentran, en general, en las zonas más alejadas de los núcleos urbanos (Punta Insua, Muxía o Corrubedo) y, principalmente, en la costa gallega, mientras que los valores más altos se encuentran en aquellos puntos más cercanos a ciudades y núcleos industriales (A Coruña, Vigo, Bilbao, Santander) tal y como se puede apreciar en la Figura 8.9.

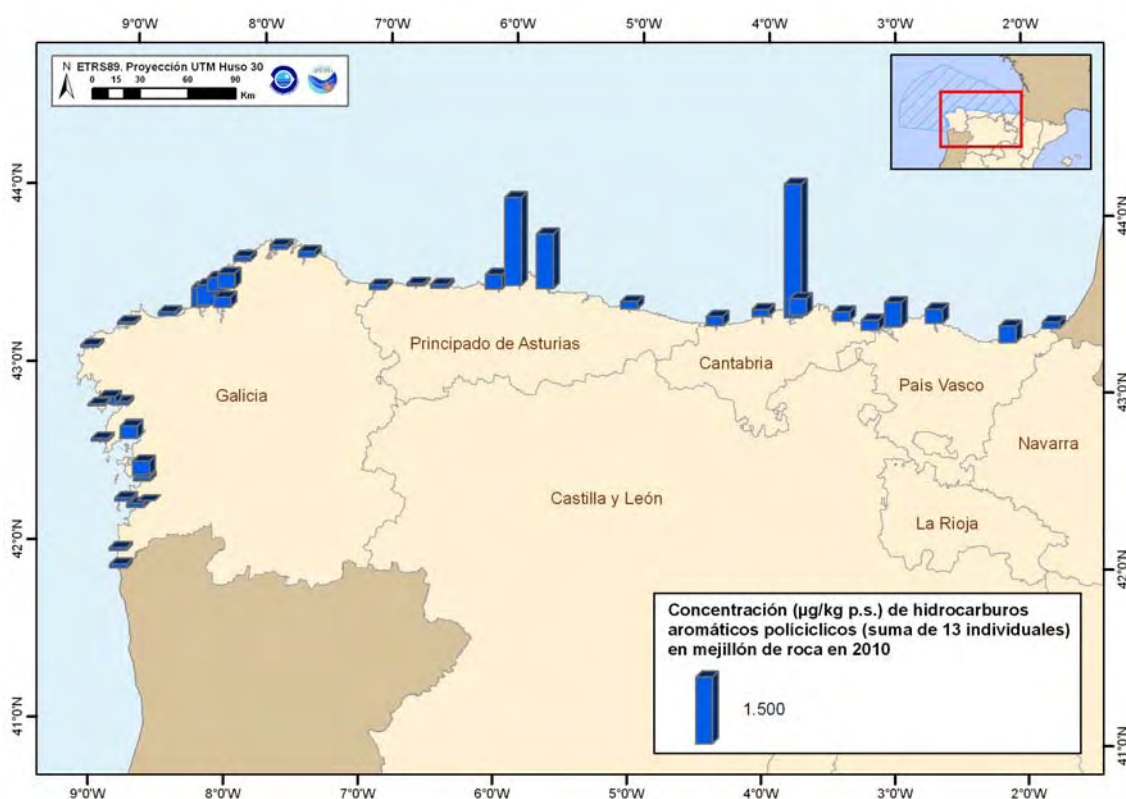


Figura 8.9. Distribución de la concentración total (suma de 13 PAHs individuales) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en mejillón de roca a lo largo de la costa de la demarcación noratlántica (2010).

Se observa el mismo tipo de distribución para los PAHs individuales (Figura 8.10), con los niveles más elevados en aquellas zonas sujetas a mayores impactos antropogénicos. Los PAHs mayoritarios en las muestras de mejillón silvestre son, por este orden: fluoranteno, pireno, fenantreno, criseno, benzo[e]pireno y benzo[b]fluoranteno. Es decir, existe una mayor contribución de los PAHs de menor peso molecular y mayor solubilidad en agua, ya que son a los que están más expuestos los mejillones debido a su capacidad de filtración.

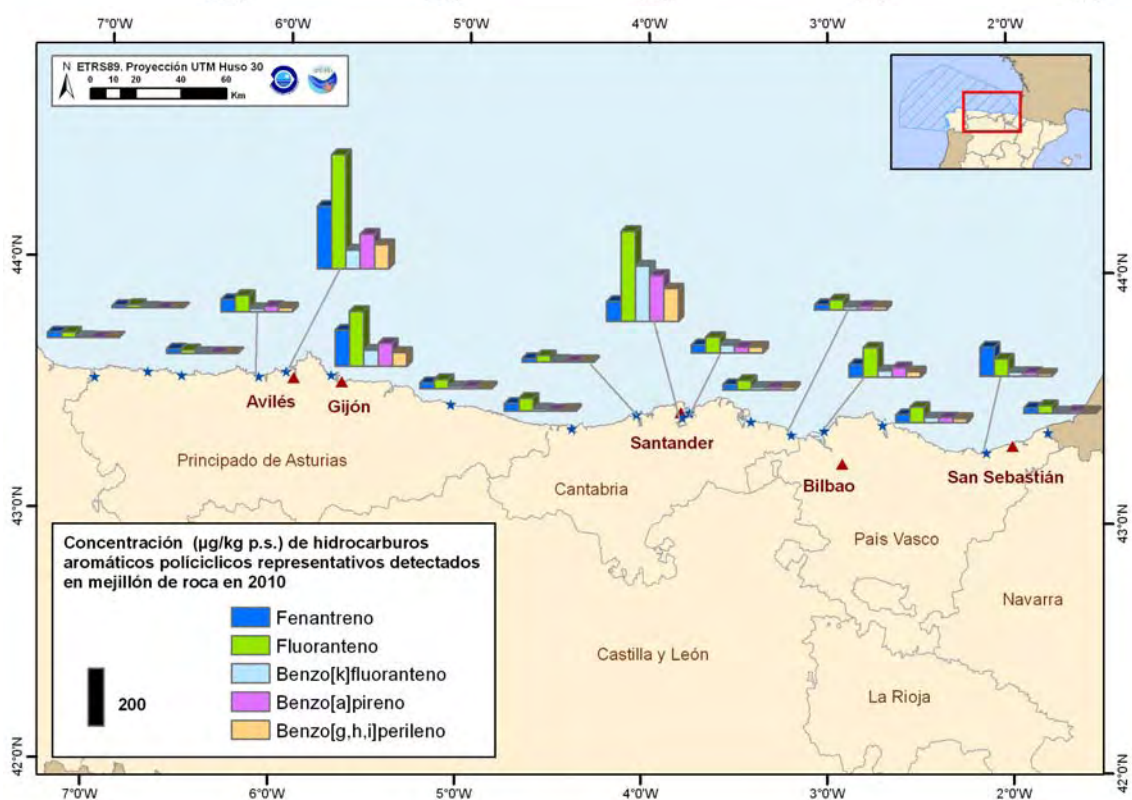
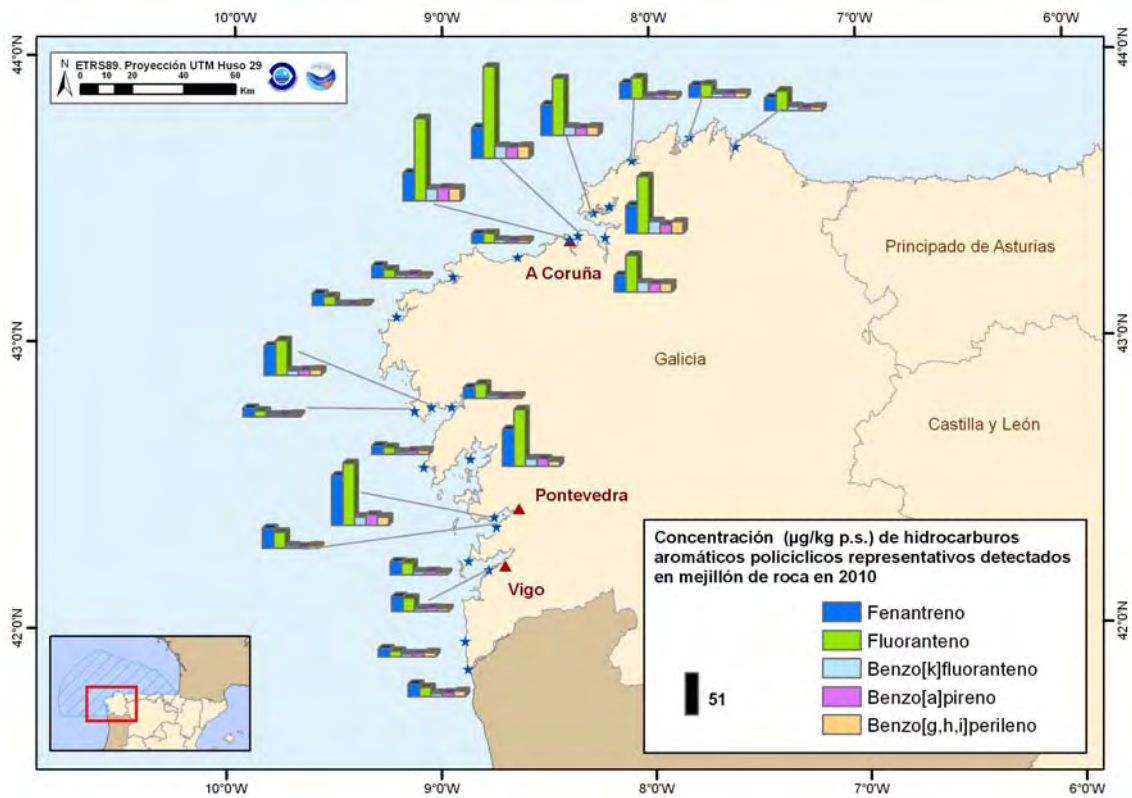




Figura 8.10. Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en mejillón de roca a lo largo de la costa de la demarcación noratlántica (2010).

Si se comparan los niveles de los PAHs individuales en mejillón con los criterios de evaluación disponibles (Tabla 8.4), se observa que el 15.5% de las concentraciones de fenantreno son inferiores al BAC, y el 84.6% restante se sitúan en niveles superiores al BAC pero inferiores al EAC. En el caso del antraceno el porcentaje de valores inferiores al BAC sube hasta el 77% y de nuevo en ningún caso se supera el EAC. Para fluoranteno, pireno y benzo[a]antraceno se observan valores inferiores al BAC en un 20% de los casos, el 70-75% presentan valores entre el BAC y el EAC, y en menos del 8% de los casos se observan valores superiores al EAC. Las estaciones que superan el EAC son aquellas próximas a zonas urbanas e industriales tales como Gijón, Avilés o Santander. En el caso del benzo[a]pireno, considerado uno de los PAHs más tóxicos y con un efecto cancerígeno probado, en ningún caso se supera el EAC, aunque solo en el 13% de las muestras las concentraciones se puede considerar de referencia o inferior al BAC. Por último, el benzo[g,h,i]perileno supera el EAC en un 3% de los casos pero en el 60% de las muestras presenta valores inferiores al BAC.

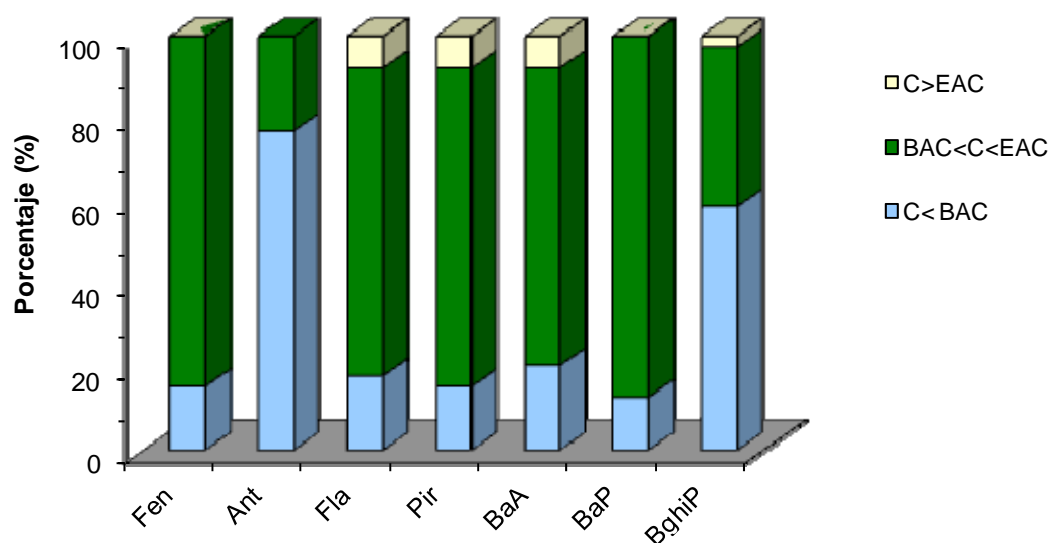


Figura 8.11. Distribución de concentración (C) de fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP) y benzo[g,h,i]perileno (BghiP) en mejillón (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial 2010) según los criterios de evaluación propuestos.

Tendencias temporales



Es importante destacar que durante el período de este estudio, concretamente en 2002, tuvo lugar en esta demarcación el accidente del petrolero *Prestige*, cargado con 77000 toneladas de fuel que, durante semanas, ocasionó la llegada de sucesivas mareas negras a la costa. El impacto de este vertido fue mayor en la zona oeste de la demarcación, sobre todo en el área de A Costa da Morte. El muestreo de 2002 se había realizado pocos días antes del accidente y, por tanto, esas muestras no están afectadas por el vertido. Sin embargo, aunque las concentraciones ambientales de PAHs alcanzaron niveles cercanos a los observados antes del accidente a partir de los 5-6 meses posteriores al vertido, durante el otoño de 2003 se produjo una resuspensión de hidrocarburos asociados a los sedimentos en algunas áreas afectadas.

Todas estas variaciones afectan al estudio de tendencias de la última década en esta demarcación y, en general, en más del 80% de las estaciones no es posible observar una tendencia significativa para ninguno de los PAHs individuales. El 20% restante se distribuye según el compuesto concreto en tendencias negativas y positivas, siendo en general más abundantes estas últimas, aunque la mayoría de las tendencias presentan una baja significación estadística.

La evaluación llevada a cabo con motivo del QSR 2010 mostraba también una amplia mayoría de estaciones en las que no era posible observar ninguna tendencia y un pequeño número en el que las tendencias observadas eran decrecientes.

PAHs en sedimentos superficiales

Distribución espacial

En general, los estudios de contaminación por PAHs en sedimentos superficiales en esta demarcación a lo largo de la última década se han centrado en zonas muy específicas, en momentos concretos y, en muchos casos, relacionados con el seguimiento del vertido del buque *Prestige* (Salas *et al.*, 2006; Morales-Caselles *et al.*, 2007; Morales-Caselles *et al.*, 2008). Solamente en algunos casos se han publicado trabajos de mayor cobertura espacial y temporal (Franco *et al.*, 2006; Viñas *et al.*, 2010), aunque también relacionados con el programa de seguimiento del impacto del *Prestige*.

Para dar una imagen que represente la situación actual en la demarcación, se presenta la evaluación basada en los resultados de la campaña de recogida de sedimentos superficiales en la plataforma continental de la demarcación en 2010, que aparecen reflejados en los mapas de las Figuras 8.12 y 8.13 (mapas de suma de trece PAHs y de

PAHs individuales). Este muestreo abarca solamente las 20 primeras millas desde costa, pero son estas normalmente las que sufren los mayores impactos.

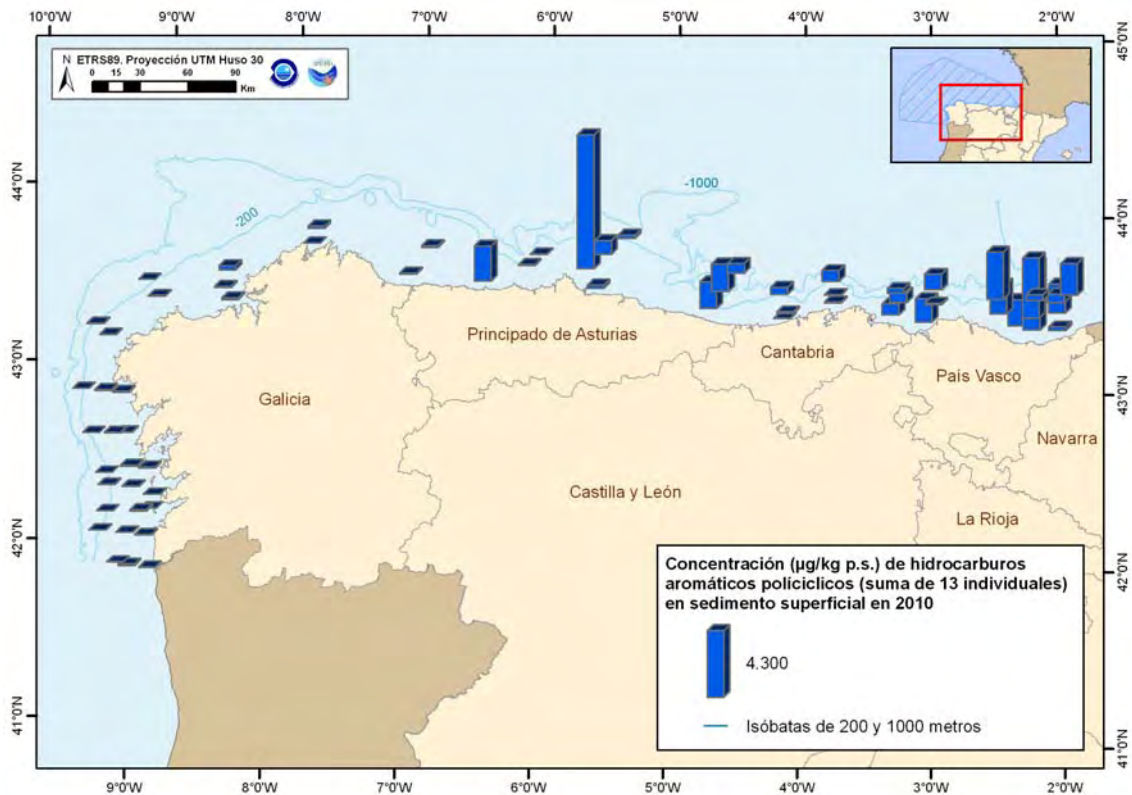


Figura 8.12. Distribución de la concentración total (suma de 13 PAHs individuales) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).

En general, se observa que las mayores concentraciones de PAHs se encuentran, como era de esperar, en los puntos más próximos a la costa, situados más cerca de las presiones antrópicas. El rango de concentraciones varía desde pocos $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ hasta más de $8500 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ La costa cantábrica presenta las mayores concentraciones ($25\text{--}8644 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$), mientras que la costa gallega presenta concentraciones mucho más bajas, con un máximo de $271 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ Esta acumulación de PAHs en los sedimentos en el Cantábrico, sobre todo en la parte interna del Golfo de Vizcaya, puede ser debida a los aportes de los núcleos urbanos e industriales en esta zona, pero también es necesario destacar que la menor granulometría del sedimento en esta zona favorece la acumulación de mayores concentraciones de hidrocarburos. Es de destacar también una estación en las cercanías del Cabo Peñas que presenta las concentraciones más elevadas de toda la costa.



La distribución de los PAHs individuales sigue el mismo patrón que la de la suma de 13 PAHs (Figura 8.13). En este caso, los PAHs más abundantes son, por este orden, fluoranteno, pireno, fenantreno y benzo[b]fluoranteno.

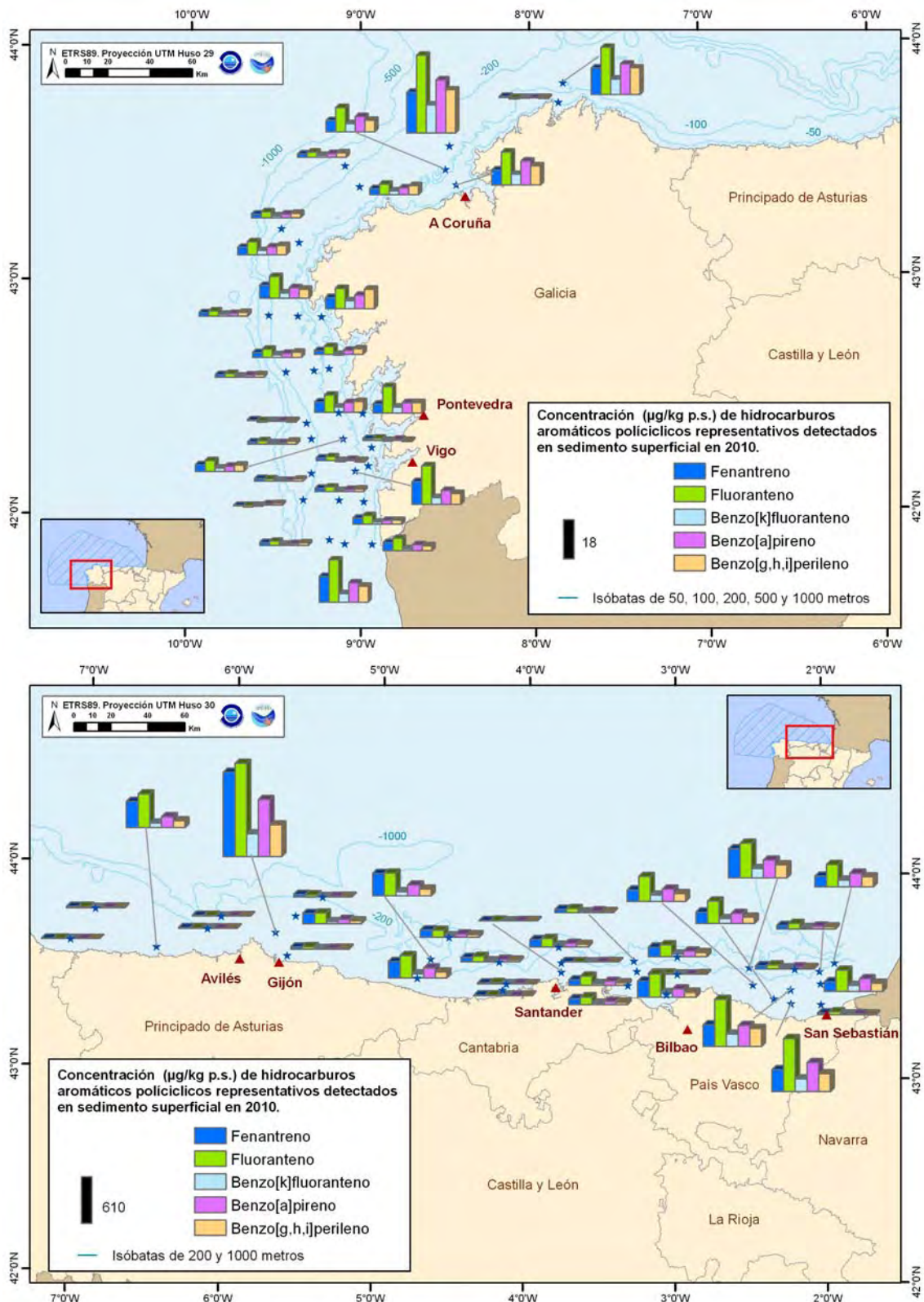


Figura 8.13. Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) en en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).



La proporción de cada hidrocarburo individual en el sedimento y, sobre todo, las relaciones isoméricas de ciertos compuestos, pueden dar idea del origen de estos contaminantes (Yunker *et al.*, 2002; Stout *et al.*, 2004). La evaluación de diferentes índices isoméricos ($\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$, $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Pir})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cris})$ y $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$) permite indentificar, en la mayoría de los casos, un origen pirolítico de los PAHs, siendo muy escasa o inexistente la huella petrogénica.

Aproximadamente el 50% de las muestras presentan valores inferiores al BAC para todos los PAHs, mientras que el 15% presentan valores superiores a los ERLs para benzo[g,h,i]perileno, un 8-10% para fenantreno y antraceno, en torno al 5% para fluoranteno, benzo[a]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno, y menos de un 1,5% para criseno, pireno y benzo[a]pireno.

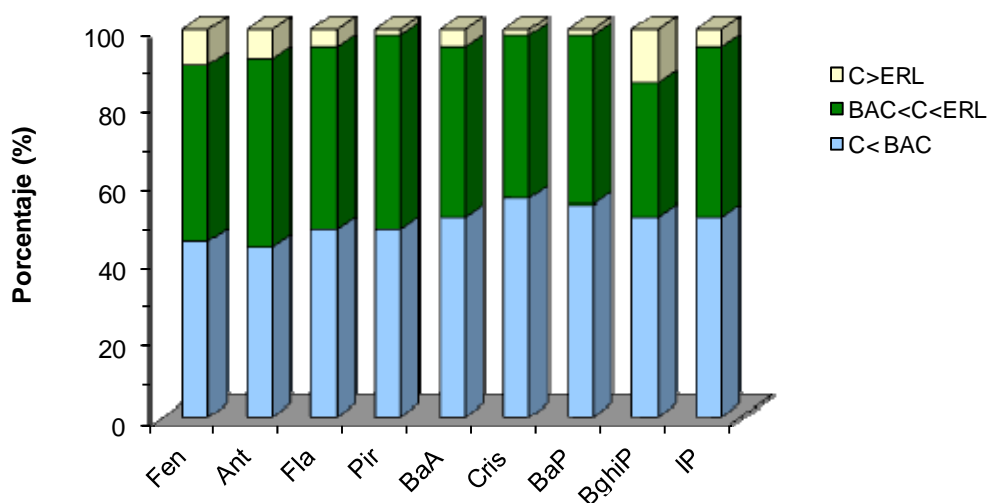


Figura 8.14. Distribución de concentración (C) de fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP) y benzo[g,h,i]perileno (BghiP) en sedimentos superficiales (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial 2010 según los criterios de evaluación propuestos).

Tendencias temporales

Los estudios de PAHs en sedimentos superficiales llevados a cabo a lo largo de varias campañas con motivo del seguimiento del impacto del accidente del *Prestige*, han revelado que las variaciones interanuales en las concentraciones son más difíciles de observar para la zona de la plataforma (Franco *et al.*, 2006), tal y como se esperaba, debido a que la sedimentación generalmente es menos importante. Por tanto, aunque no se observan tendencias estadísticamente significativas, sí es posible observar una



cierta tendencia decreciente en la mayor parte de la plataforma. En la zona más cercana a la ciudad y puerto de Vigo se observa cierta tendencia creciente y en la zona de Pontevedra cierta tendencia decreciente.

8.2.4.1.3. Compuestos organoclorados

Compuestos organoclorados en mejillón

Distribución espacial

El amplio rango de las concentraciones de PCBs observado en la zona costera de esta demarcación refleja la actividad urbana y/o industrial existente en dichas zonas, como ya se ha constatado en otros estudios para este tipo de contaminantes (González-Quijano *et al.*, 2006; Diamond *et al.*, 2010). Las concentraciones más elevadas de la suma de los 7 CBs recomendados por el ICES (Σ PCB7) se encuentran en Bilbao (49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.) y Orio (37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), en la costa cantábrica (Figura 8.15), y en Ferrol (20-24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), en la costa gallega (Figura 8.15). Los niveles más bajos se obtienen en Navia (0.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.) y Luarca (0.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), ambas zonas alejadas de focos de contaminación.

Los CBs de baja cloración (CB28 y CB52), que son los más volátiles, presentan la mayor proporción de concentraciones inferiores al BAC en la costa de esta demarcación. Los CBs que superan el EAC son el CB101 en el 18% de las zonas, y el CB138 en el 28% de las zonas, generalmente próximas a grandes núcleos urbanos como Vigo, Coruña, Ferrol, Santander, Bilbao y Orio. Las mayores concentraciones en ambos congéneres corresponden a Bilbao y Orio, donde se supera entre 3 y 5 veces el EAC.

El CB118 solo presenta valores por debajo del BAC en 2 sitios (Pontevedra y Navia); sin embargo, se supera el EAC (0,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.) en el 80% de la zona, en la que la mayor parte de las concentraciones (70%) oscilan entre 0.27 y 0.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. Si además, se tienen en cuenta los datos anuales disponibles durante el período 1991-2010, solamente en algún caso puntual de los últimos años, se obtuvieron valores inferiores al EAC, por lo que dicho valor no parece estar muy acorde con la realidad de esta zona.

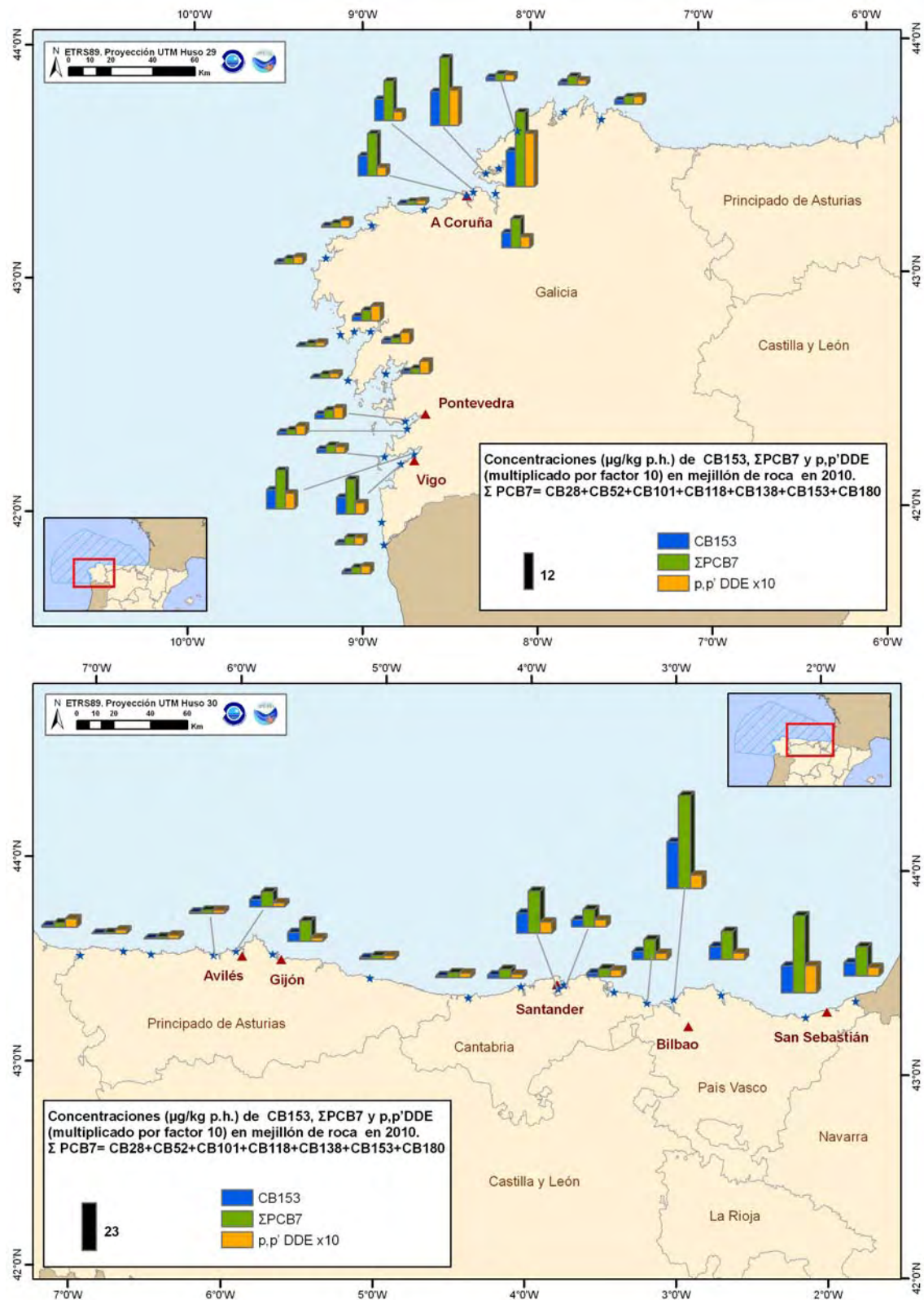


Figura 8.15. Distribución de la concentración ($\mu\text{g/kg p.h.}$) de CB153, ΣPCB7 y p,p'DDE (multiplicado por 10) en mejillón de roca de la demarcación noratlántica (2010).

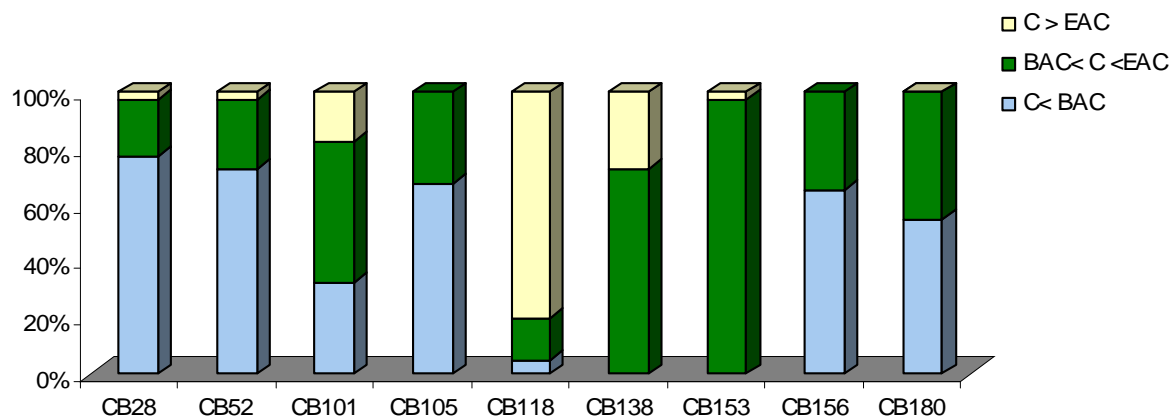


Figura 8.16. Distribución de concentración (C) de CBs individuales en mejillón de roca (2010) según los criterios de clasificación BAC/EAC propuestos por OSPAR (QSR 2010).

Las concentraciones de los pesticidas clorados en la costa de la demarcación noratlántica presentan unos valores muy bajos, especialmente el HCB, con valores inferiores al límite de detección en el 45% de las zonas y concentraciones que varían entre 0,010 y 0,078 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$ en el resto de las estaciones. Solamente Suances presenta una concentración superior a este rango (0,93 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$). El αHCH y el γHCH presentan un rango de concentraciones entre 0,010 a 0,086 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$, y el aldrín entre 0,010 y 0,19 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$, correspondiendo los mayores valores a la zona oriental de la demarcación (Santander, Bilbao, Mundaka y Orio). En cuanto a los DDTs y sus metabolitos, el p,p'DDE es el mayoritario (0,13-1,7 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$), y las concentraciones máximas se obtuvieron en Ferrol y Orio. El resto de metabolitos, como el p,p'DDD (0,038-0,79 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$) o el p,p'DDT (0,028-0,26 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$), presentan niveles más bajos.

Para estos contaminantes persistentes, no hay valores BAC o EAC actualizados, y si se tienen en cuenta los utilizados por OSPAR en la evaluación del año 2000 (QSR 2000) solamente para el DDE en mejillón se estableció el EAC de 10 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$, valor muy superior a los encontrados en esta demarcación.

Tendencias temporales

Durante el período 2000-2010 se observa una ligera tendencia negativa (Bellas *et al.*, 2011) en la ΣPCB7 ICES en las zonas estudiadas. Esta misma tendencia se observa en el CB118, excepto en Bilbao.



Compuestos organoclorados en sedimentos superficiales

Distribución espacial

Los niveles de PCBs en sedimentos superficiales han sido estudiados por el IEO a lo largo de toda la costa de Galicia y Cantábrico, siendo los datos más recientes los obtenidos durante 2010 en 54 puntos que abarcan diferentes áreas, algunas bajo influencia de los principales núcleos industriales y urbanos de esta demarcación (Figura 8.17).

Las concentraciones de PCBs mas altas se encontraron en la zona más interior del Golfo de Vizcaya, con valores entre 13 y 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. para la ΣPCB7 . El resto de áreas muestran valores que oscilan entre 0,031 y 5,23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. exceptuando la ría de Vigo, en donde los valores van desde 11,6 a 104 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. y un área enfrente de Gijón-Avilés (22,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.).

Comparando con los valores de referencia establecidos para la ΣPCB7 , ya que no existen para los CBs individuales en el caso del sedimento, vemos que un 7,4% de los datos está por debajo del BAC, mientras que el porcentaje más alto, un 59,3% está entre el BAC y el ERL. El 33,3% de los puntos estudiados superan en valor ERL (Figura 8.18).

En relación con los pesticidas clorados, las concentraciones encontradas en los sedimentos superficiales de la costa noratlántica presentan unos valores bajos. Sin embargo el p,p'-DDE tiene una incidencia todavía alta con un rango entre 0,012 y 3,866 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., hallándose los valores más altos en el interior de la Ría de Vigo, si bien sólo un 1,59% de las concentraciones de p,p'-DDE superan el ERL. En el caso del lindano el 89,8% de los casos los valores están por debajo de ERL y solo un 10,2% superan este valor.

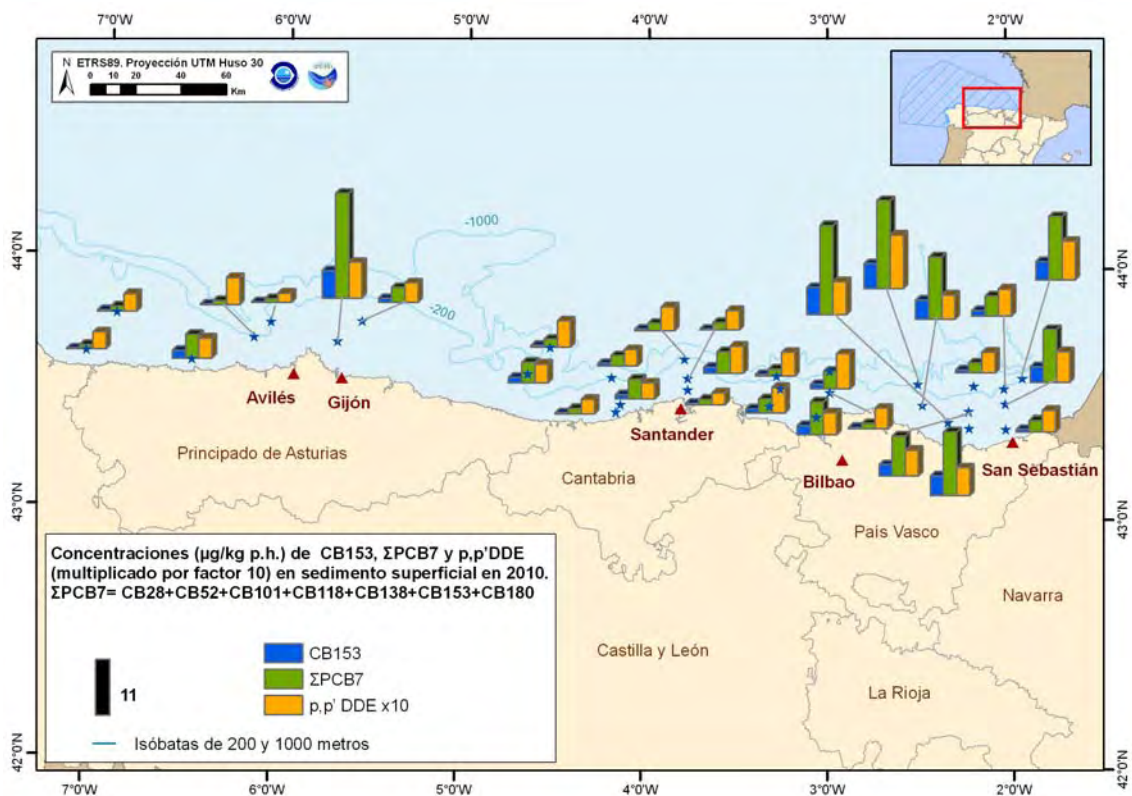
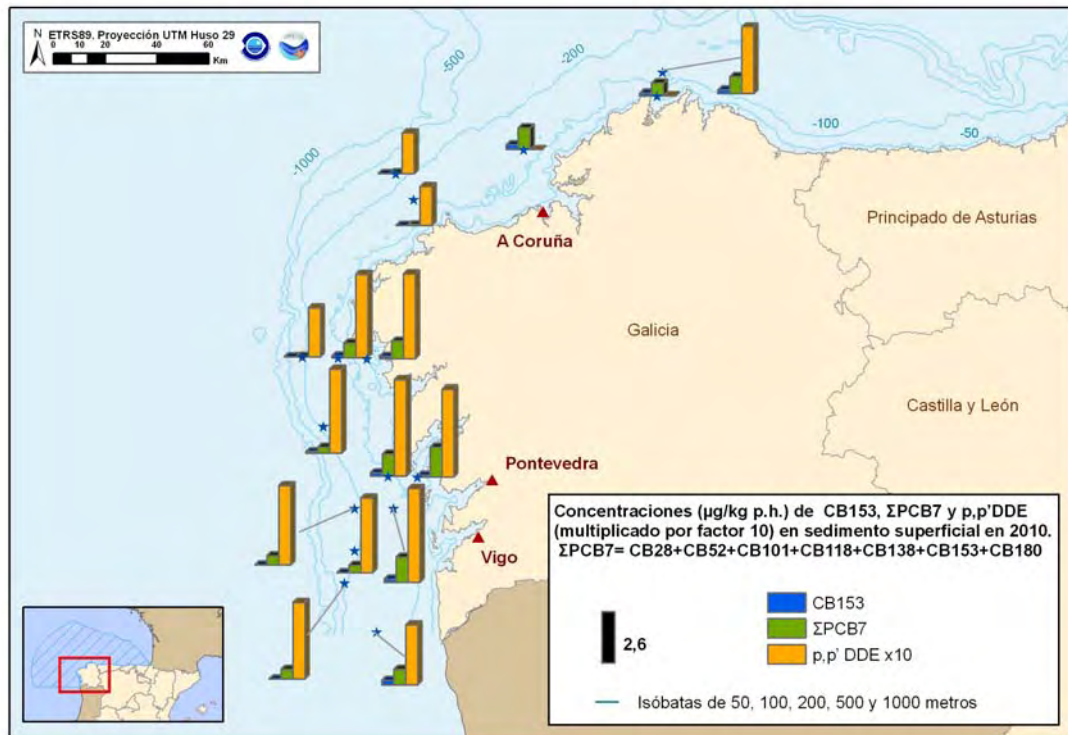


Figura 8.17. Distribución de la concentración ($\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$) de CB153, ΣPCB7 y p,p'DDE (multiplicado por factor 10) en sedimentos superficiales de la demarcación noratlántica (2010).

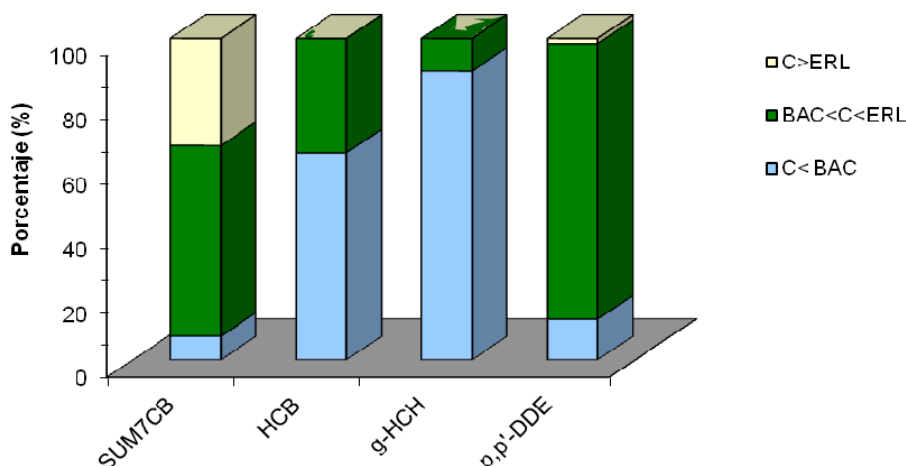


Figura 8.18. Distribución de concentración (C) de CBs individuales en sedimentos superficiales (2010) según los criterios de clasificación BAC/EAC propuestos por OSPAR (QSR 2010).

Tendencias temporales

Durante el período 2000-2010 se han estudiado las tendencias temporales de los PCBs en sedimentos superficiales de las Rías de Vigo y Pontevedra. Si bien el estudio de los datos parece indicar que existe un ligero aumento de las concentraciones en todos los puntos estudiados, sobre todo en algunas estaciones como Vigo, estas tendencias no son estadísticamente significativas.

En el caso de los pesticidas clorados no existe tendencia significativa si bien se nota un ligero decrecimiento de las concentraciones en la mayoría de los puntos estudiados.

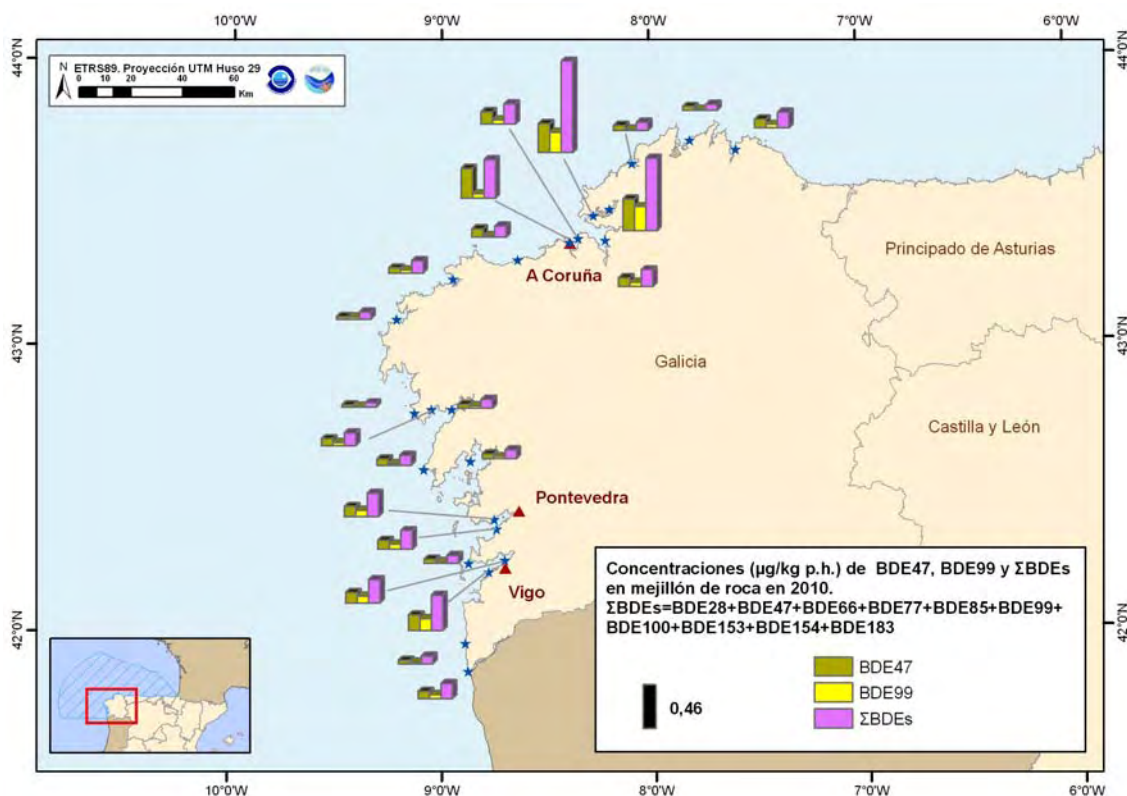
8.2.4.1.4. Compuestos organobromados

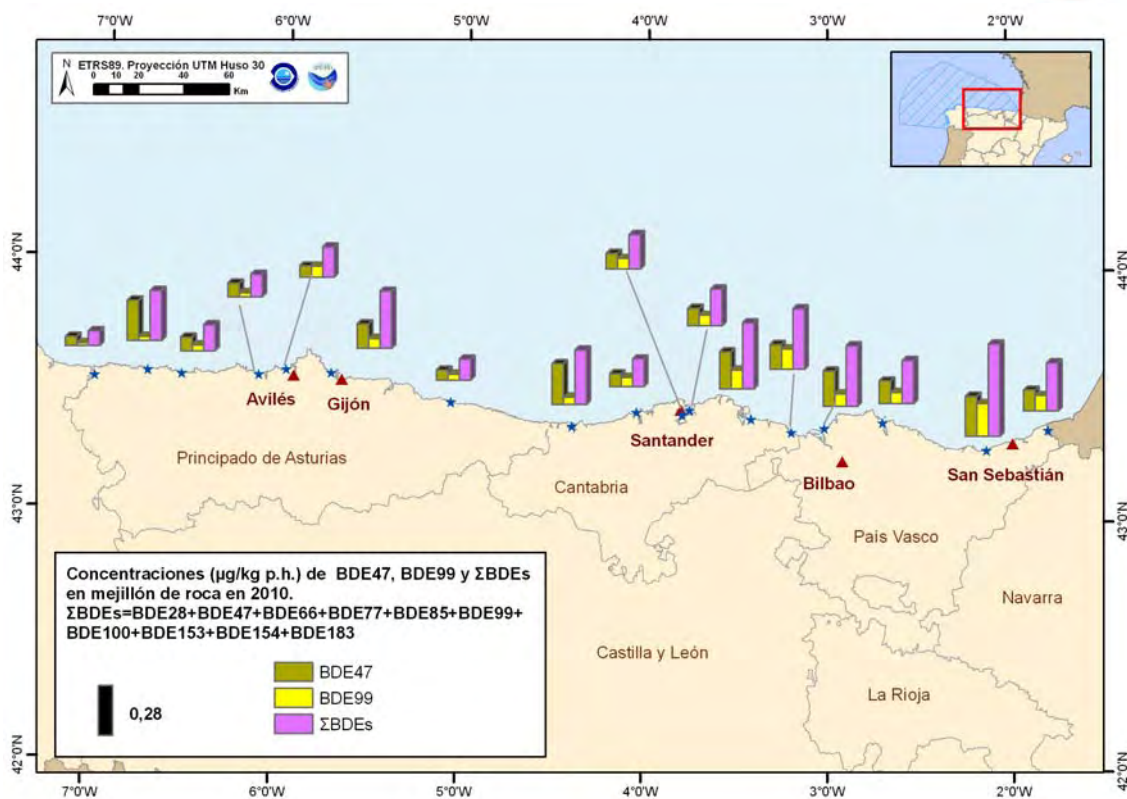
BDEs en mejillón

Distribución espacial

A lo largo de toda la costa noratlántica española, las concentraciones de BDEs en mejillón representadas como la suma de los 9 congéneres individuales, oscilan entre 0,052 y 0,741 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h., con un valor medio de 0,229 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. La máxima concentración se encontró en Ferrol. En la Figura 8.19 se puede observar que los niveles más elevados de ΣPBDE9 se han encontrado, en general, en zonas con alto

impacto antropogénico como Vigo, A Coruña, Ferrol, Bilbao. De forma individualizada se observa que el BDE47 es el más abundante en todas las muestras, seguido del BDE99, lo que confirma lo descrito en otros estudios. Desafortunadamente no existen todavía criterios de evaluación para este tipo de compuestos por lo que no es posible valorar su incidencia en términos ecológicos. Sin embargo, a la vista de otros estudios similares en otras zonas, se puede afirmar que los encontrados en la esta demarcación son valores bajos en general.





Figuras 8.19. Distribución de la concentración de BDE47, BDE99 y ΣBDEs ($\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$) en mejillón de roca de la demarcación noratlántica (2010).

Tendencias temporales

Dado que los estudios de estos compuestos en nuestras costas son muy recientes no existe información suficiente que nos permita evaluar las tendencias temporales.

BDEs en sedimentos superficiales

Distribución espacial

Al igual que para los otros contaminantes descritos se presenta la evaluación basada en los resultados de la campaña de recogida de sedimentos superficiales en la plataforma continental de la demarcación en 2010.

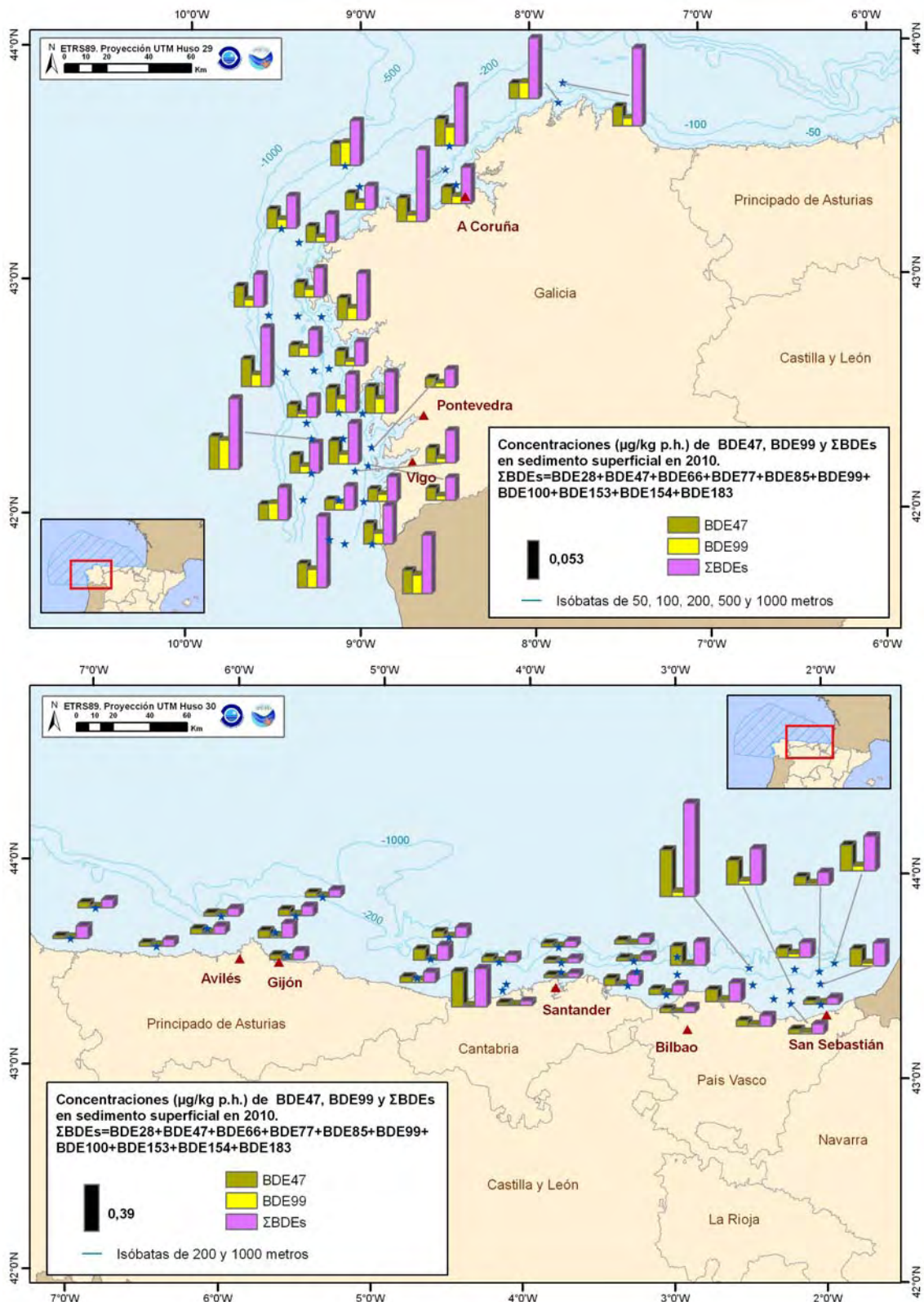


Figura 8.20. Mapa de Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$) de BDE47, BDE99 y ΣBDEs en sedimento superficial en 2010.



En general, se observa que las concentraciones de BDEs presentan valores bajos cuyo rango, para la suma de BDEs, varía entre 0,025 y 0,787 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. y con un valor medio en toda la costa de 0,092 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. El máximo se encuentra en la zona interior del Golfo de Vizcaya, debido posiblemente a que ésta es una zona de acumulación en general de contaminantes.

Tendencias temporales

Dado que los estudios de estos compuestos en nuestras costas son muy recientes no existe información suficiente que nos permita evaluar las tendencias temporales.

8.2.4.1.5. Información complementaria existente

Existen datos de la presencia de otros contaminantes en las matrices marinas de la demarcación noratlántica pero, en la mayoría de los casos, se trata de estudios que no abarcan toda la zona costera de la demarcación, y suelen tener una limitada cobertura espacial y temporal.

A efectos de esta evaluación se han considerado, debido a la amplia cobertura espacial que presentan, únicamente los estudios de contenido en tributilestaño (TBT) en sedimentos y biota marinos.

Tributilestaño en biota y sedimentos superficiales

En los estudios de Ruiz y colaboradores (Ruiz *et al.*, 2005; Ruiz *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2010) se han determinado compuestos organoestánicos (tributilestaño, TBT; dibutilestaño, DBT y monobutilestaño, MBT) en tejido de gasterópodos desde 1996. En general, en estos trabajos se indica que, a raíz de la prohibición primero parcial y luego total del TBT establecida mediante las Directivas 1989/677/EC y 2002/62/EC, las concentraciones de TBT en el medio marino han decrecido a lo largo de los últimos años. Asimismo, se observa un cambio en el patrón de distribución de los compuestos organoestánicos debido a la degradación de estos productos en el medio ambiente.

Desde 1996 estos autores han realizado 3 estudios con los gasterópodos *Nucella lapillus* y *Nassarius reticulatus* recogidos en zonas cercanas a instalaciones portuarias desde 1996, en 18 puntos de la costa gallega. En la mayoría de los casos se observa una reducción significativa de los niveles de TBT, sin embargo este mismo efecto no es observable para DBT, debido probablemente, según estos autores, a la difusión pasiva desde los sedimentos históricamente contaminados.



Otros estudios realizados en la costa cantábrica por Couceiro y colaboradores (Couceiro *et al.*, 2009) con el objetivo de determinar la concentración de compuestos organoestánicos en *N. reticulatus* en zonas cercanas a instalaciones portuarias, muestra valores similares aunque ligeramente inferiores a los detectados en la costa de Galicia.

No es posible realizar comparaciones con los criterios de evaluación propuestos en OSPAR debido a que éstos se establecen únicamente para mejillón/ostra. De todos modos, el efecto biológico unívocamente relacionado con la presencia de TBT en el medio marino es el imposex y, por tanto, la evaluación de la presencia de dicho efecto en la demarcación puede servir directamente para señalar las zonas de la misma que están sufriendo un efecto biológico debido a este contaminante.

Para evaluar la zona del País Vasco se dispone además de algunos estudios específicos en los que se midió el contenido de compuestos organoestánicos en gasterópodos (*Nassarius nitidus* y *Nassarius reticulatus*) recogidos en 2007 en zonas cercanas a instalaciones portuarias (Rodríguez *et al.*, 2009a; Rodríguez *et al.*, 2009b). Los niveles de TBT medido variaron entre 13 y 294 ng/g p.s. en el caso de *N. nitidus* y entre 4-405 ng/g p.s. en el caso de *N. reticulatus*.

Mucho más escasa es la información sobre contenido de compuestos organoestánicos en sedimentos marinos, un estudio recientemente publicado (Rodríguez *et al.*, 2010) presenta resultados de TBT en sedimentos superficiales de zonas cercanas a instalaciones portuarias del País Vasco. La suma de compuestos organoestánicos se situó en el rango 1-3460 ng/g p.s., expresados como Sn. Aparentemente y según los mismos autores se observa un decrecimiento de las concentraciones de TBT en algunas zonas. No existen criterios de evaluación en OSPAR para el contenido en TBT y otros compuestos organoestánicos en sedimento.

8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes

8.2.5.1. Biomarcadores

8.2.5.1.1. Etoxiresorufina-O-desetilasa (EROD)

En la campaña *Demersales 2003*, realizada por el IEO en la demarcación noratlántica, se midió la actividad EROD en gallo (*Lepidorhombus boscii*) y en dragoncillo (*Callionymus lyra*) (Martínez-Gómez *et al.*, 2006). Ambas especies presentan rangos de



distribución diferentes (*L. boscii*: plataforma continental media y externa; *C. lyra*: plataforma continental interna), lo que permite obtener información de diferentes ambientes costeros. Se encontraron diferencias importantes en las actividades enzimáticas de ambas especies, con una actividad EROD sensiblemente superior en *C. lyra* (58-494 pmol/min/mg prot) a la encontrada en *L. boscii* (6,7-16,4 pmol/min/mg prot) (Figura 8.21). En general, la actividad EROD en *L. boscii* fue superior en la costa Cantábrica que en la costa Gallega, mientras que la actividad EROD en *C. lyra* fue mayor en Galicia (sobre todo en Finisterre). Aunque este estudio fue realizado 6 meses después del derrame de petróleo causado por el *Prestige*, las elevadas actividades enzimáticas de EROD observadas en *L. boscii* en la costa Cantábrica parecen estar más asociadas a la contaminación crónica causada por fuentes terrestres en esta zona que a la marea negra del *Prestige*, mientras que las elevadas actividades enzimáticas en *C. lyra* detectadas en la costa de Finisterre pueden ser atribuibles a la exposición a hidrocarburos del *Prestige*.

En un estudio realizado 5 meses más tarde en la misma área se midió de nuevo la actividad EROD en *L. boscii* y también en faneca (*Trisopterus luscus*) (Fernandes *et al.*, 2008). En este estudio, la actividad EROD en *L. boscii* fue menor que la registrada en el estudio anterior para la costa Cantábrica, mientras que los valores encontrados en la costa Gallega fueron similares. Las diferencias observadas podrían atribuirse, al menos en parte, a una menor exposición a los contaminantes procedentes del fuel derramado por el *Prestige*. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que los muestreos se realizaron en épocas diferentes (primavera y otoño), correspondientes a fases diferentes del ciclo gonadal de la especie, por lo que una parte de esas diferencias se puede atribuir a la variabilidad estacional de la actividad EROD.

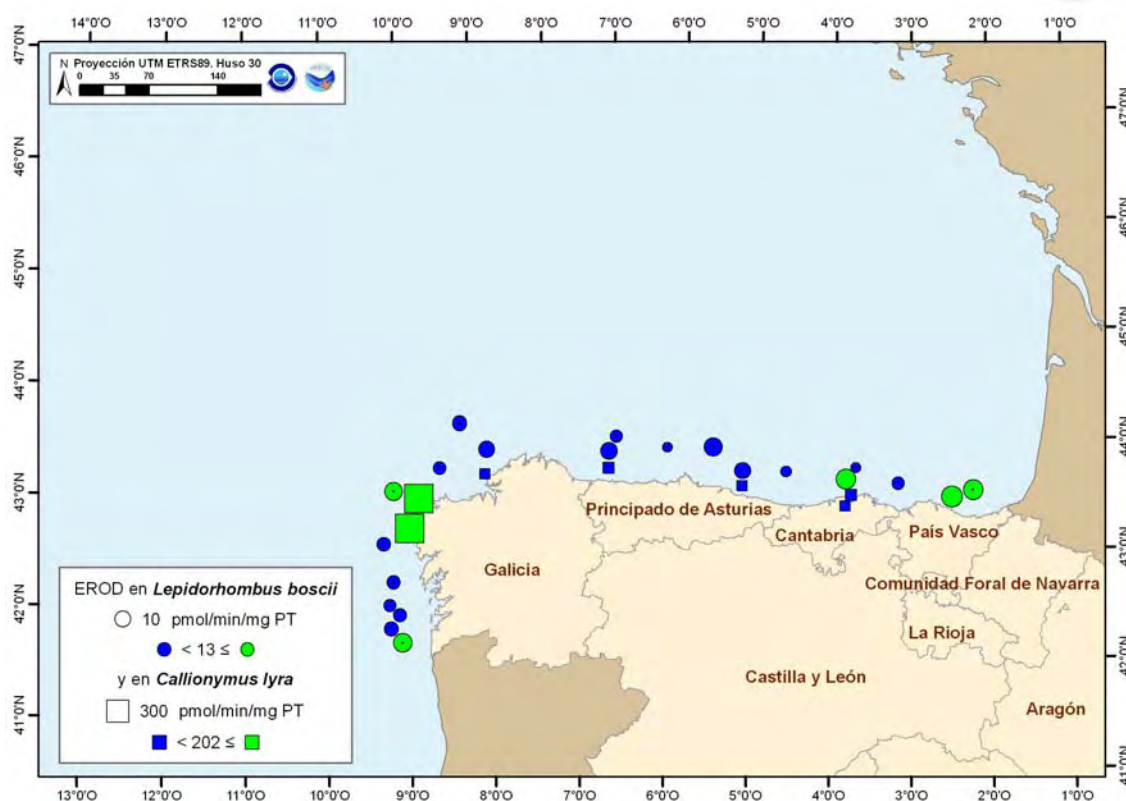


Figura 8.21. Actividad EROD (pmol/min/mg prot) en hígado de *Lepidorhombus boscii* y *Callionymus lyra* de la demarcación noratlántica. Azul: Actividad EROD < nivel basal; verde: actividad EROD > nivel basal (Nivel basal según ICES, 2011b).

8.2.5.1.2. Glutación-S-transferasa (GST)

La actividad GST en mejillón se ha utilizado en la campaña realizada por el IEO y la Universidad de Vigo en el año 2010 en la demarcación noratlántica, dentro del plan nacional de seguimiento de la contaminación marina. En general los puntos con los valores más altos de GST se corresponden con aquellos más cercanos a zonas más industrializadas, pero hasta la fecha no ha sido propuesto ningún valor como nivel basal por parte de organismos internacionales como en el caso de otros biomarcadores. Los resultados muestran una mayor estimulación de la GST en Gijón y Avilés, donde se superan los 100 nmol/min/mg prot. que contrastan con los valores obtenidos en A Guarda, Ribadeo y Fuenterrabía donde no superan los 40 nmol/min/mg prot (Figura 8.22).



Figura 8.22. Actividad GST (nmol/min/mg prot) en branquias de mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) de la demarcación noratlántica.

8.2.5.1.3. Glutatión Peroxidasa (GPx)

En la campaña realizada por el IEO y la Universidad de Vigo en el año 2010 en la demarcación noratlántica, dentro del plan nacional de seguimiento de la contaminación marina, se midió la actividad GPx en mejillón recogido en diferentes puntos de la costa. Las concentraciones más altas las encontramos en puntos localizados en las rías gallegas seguidos de Bilbao y Asturias (Luarca), alcanzándose el valor más alto en Santa María de Oia (Sur de Galicia) (64,5 nmol/min/mg prot) y el más bajo en Navia (2,6 nmol/min/mg prot).



Figura 8.23. Actividad GPx (nmol/min/mg prot) en branquias de mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) de la demarcación noratlántica.

8.2.5.1.4. Acetilcolinesterasa (AChE)

La actividad AChE en mejillón se ha utilizado en la campaña realizada por el IEO y la Universidad de Vigo en el año 2010 en la demarcación noratlántica, dentro del plan nacional de seguimiento de la contaminación marina. Los resultados muestran una inhibición de la AChE en un 30% de las estaciones muestreadas (Figura 8.24). En general, los valores más bajos detectados corresponden al norte de Galicia y a la costa Asturiana, indicando una mayor exposición a compuestos neurotóxicos. Los mejillones recogidos en Ribadesella presentan la mayor inhibición de la actividad AChE (5,8 nmol/min/mg prot), seguidos por los recogidos en Punta Insua, Castrourdiales y Ferrol-Palma, con actividades inferiores a 9 nmol/min/mg prot.

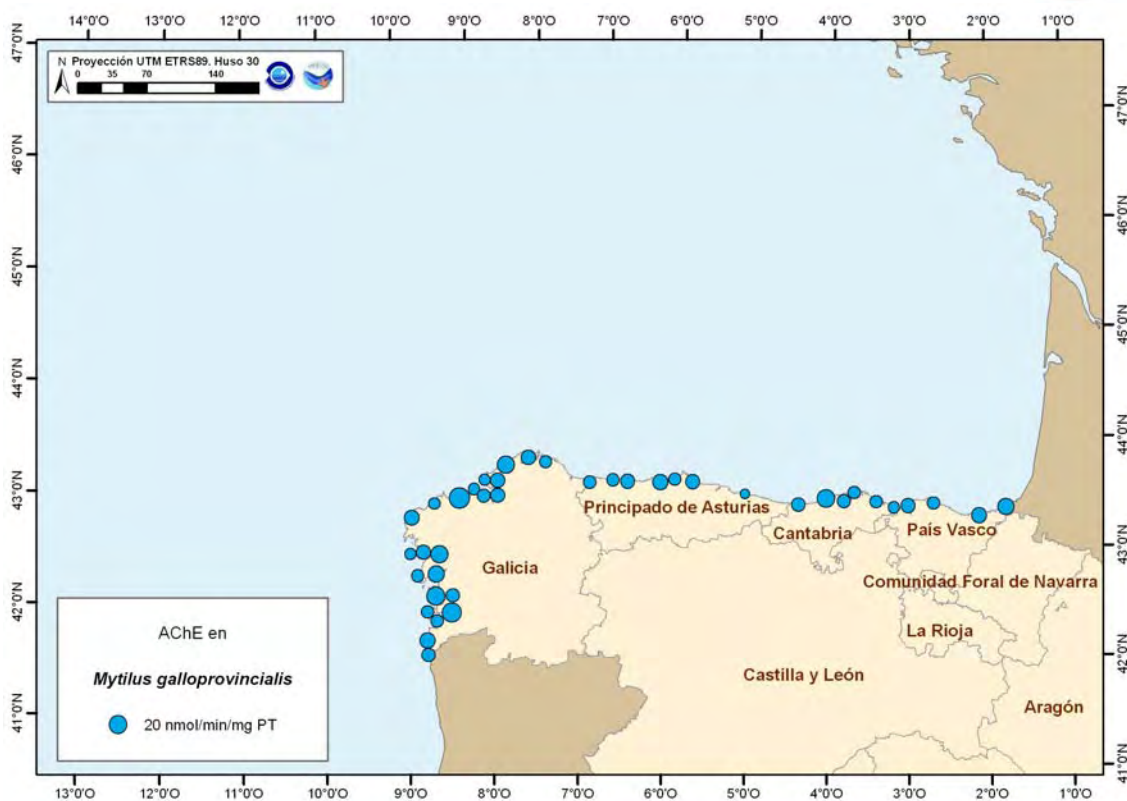


Figura 8.24. Actividad AChE (nmol/min/mg prot) en branquias de mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) de la demarcación noratlántica.

8.2.5.2. Imposex

Las campañas de evaluación del Imposex en gasterópodos realizadas entre 2005 y 2006 por la Universidad de A Coruña en la demarcación noratlántica, muestran evidencias de Imposex en toda la costa Gallega y Cantábrica, aunque ninguna de las poblaciones estudiadas se considera en riesgo de extinción. De hecho, únicamente 1 de las 32 poblaciones de *N. reticulatus*, y 3 de las 10 poblaciones de *N. lapillus* estudiadas, mostraron niveles de VDSI (índice de la secuencia del vaso deferente) inferiores al EcoQO establecido por la Comisión OSPAR (OSPAR, 2007b). Las campañas realizadas entre 2008 y 2009 indican que 1 de las 28 poblaciones de *N. reticulatus*, y 4 de las 9 poblaciones de *N. lapillus* estudiadas, mostraron niveles de VDSI inferiores al EcoQO establecido por la Comisión OSPAR (OSPAR, 2007b) (Figura 8.25).

Al comparar las campañas de muestreo de los años 2005-2006 y 2008-2009, se observa, en general, una disminución del VDSI en el 84 % de las poblaciones de gasterópodos estudiadas (31 de 37), mientras que solo ha aumentado en 2 poblaciones. Además, los estudios realizados por la Universidad de A Coruña desde los

años 90, indican que el nivel de Imposex ha disminuido en Galicia durante los últimos años (Ruiz *et al.*, 1998), y es de esperar que esta tendencia continúe después de la prohibición del uso del TBT en pinturas antiincrustantes.



Figura 8.25. Imposex (VDSI) en *Nucella lapillus* (círculos) y en *Nassarius reticulatus* (cuadrados) de la demarcación noratlántica. Verde: VDSI < EcoQO; rojo: VDSI > EcoQO (EcoQO según OSPAR, 2007b).

8.2.5.3. Scope for Growth (SFG)

La aplicación del SFG al programa nacional de seguimiento de la contaminación marina llevado a cabo por el IEO se ha ejecutado, siguiendo las indicaciones de Widdows y Staff (2006), en 40 puntos costeros de la demarcación noratlántica. En la Figura 8.26 se detallan los valores de SFG estimados para mejillones procedentes de las 40 estaciones y estandarizados a un mejillón de 1 g de peso seco de carne. Los valores de SFG por encima de 35 J/individ st/h indican un estado saludable de acuerdo con los criterios de valoración establecidos por Widdows *et al.* (2002), mientras que los valores de SFG por debajo de 10 J/individ st/h corresponden a zonas con un nivel de estrés alto. Los datos comprendidos entre ambos niveles indican un nivel moderado de estrés. Como se



observa, más de la mitad de estaciones (23) presentan, de acuerdo con este índice, un estado saludable, a las que podemos sumar 8 estaciones más con valores próximos a 35 J/individ st/h. Es destacable también la ausencia de puntos con valores de SFG inferiores a 10 J/individ st/h, lo que implica que ninguna de las poblaciones de mejillón muestreadas presenta un alto nivel de estrés fisiológico. Las poblaciones moderadamente estresadas corresponden a la zona de las rías de Coruña y Ferrol, y a la bahía de Santander.



Figura 8.26. *Scope for Growth* en mejillón *Mytilus galloprovincialis* de la demarcación noratlántica. Azul: estado saludable; verde: estrés moderado; rojo: estrés elevado (nivel de estrés según Widdows *et al.* 2002).

8.2.5.4. Bioensayos de toxicidad

8.2.5.4.1. Bioensayo embrio-larvario con erizo de mar

Las muestras de sedimentos recogidas durante 2010 en 36 puntos costeros a lo largo de la demarcación noratlántica, en el marco del programa nacional de seguimiento de la contaminación marina, no presentan toxicidad según los resultados obtenidos de la aplicación del bioensayo embrio-larvario del erizo de mar, *Paracentrotus lividus* (Figura

8.27). Todos estos puntos se consideran de buena calidad ecotoxicológica, según los criterios desarrollados por Durán y Beiras (2010).

Sin embargo, es en la zona interna de las Rías Gallegas donde estos bioensayos se han aplicado con mayor intensidad. Los estudios realizados por la Universidad de Vigo desde el año 1997 indican que, en general, la calidad ecotoxicológica de las rías es buena, salvo en ciertas áreas, localizadas en su parte interna, donde se han observado casos de toxicidad elevada, debido al impacto del desarrollo urbano e industrial. En particular, la zona del Puerto de Vigo, y las zonas de Lourizán y Placeres, en la Ría de Pontevedra, son las que presentan niveles de toxicidad más elevados. Además, en puntos concretos de las Rías de Ortigueira, O Barqueiro, Viveiro y Ribadeo, también se ha observado toxicidad en los sedimentos estudiados.

8.2.5.4.2. Bioensayo de supervivencia de anfípodos

En cuanto a los bioensayos con anfípodos (*Corophium sp.*), de las 21 estaciones costeras estudiadas en la demarcación noratlántica por la Universidad de Vigo y el IEO, únicamente dos, localizadas en las proximidades del Cabo Peñas (Asturias), mostraron una disminución significativa de la supervivencia, mientras que las 20 estaciones restantes se pueden considerar de buena calidad ecotoxicológica en base a los criterios desarrollados por el ICES (ICES, 2008) para este bioensayo (Figura 8.27).

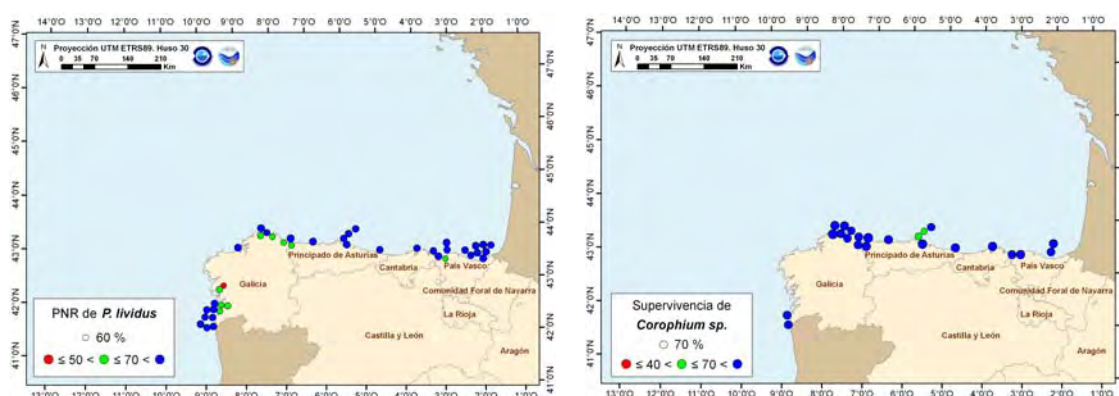


Figura 8.27. A. Crecimiento larvario (PNR) en erizo de mar, *Paracentrotus lividus*, después de la exposición de los embriones a los elutriados de sedimentos recogidos en la demarcación noratlántica durante 48 h. Azul: crecimiento larvario >70% del control; verde: crecimiento larvario 70-50% del control; rojo: crecimiento larvario <50% del control (Durán y Beiras, 2010). B. Supervivencia de anfípodos, *Corophium sp.*, expuestos durante 10 días a sedimentos recogidos en la demarcación noratlántica. Azul: supervivencia >60%; verde: supervivencia 60-40%; rojo: supervivencia <40% (ICES, 2008).



8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo

Frecuencia, origen (en su caso) y **extensión** de los sucesos significativos de contaminación aguda (por ejemplo, manchas de petróleo y de productos petrolíferos) y su **impacto** en la biota **físicamente** afectada por ellos (8.2.2).

Dentro de la demarcación noratlántica, la costa gallega se encuentra en la ruta de petroleros más importante a nivel mundial, la que une el Golfo Pérsico con los grandes puertos de Europa occidental (Rotterdam, Amberes, Hamburgo), por lo que está sometida de forma frecuente al impacto de accidentes de petroleros. Galicia ha recibido ocho de los veinte vertidos cuantitativamente más importantes ocurridos en Europa durante los últimos 50 años, siendo el mayor número de mareas negras sufridas en una misma zona en la historia. A estos episodios, podemos añadir dos vertidos tóxicos (Erkowit y Casón).

El accidente más reciente es el del petrolero *Prestige* que, después de sufrir una fractura por la cuaderna maestra, el 19 de noviembre de 2002 se hundió a 260 km de la costa gallega, a unos 3800 m de profundidad, liberando aproximadamente 63000 toneladas de fuel pesado (Bunker C o M-100). Este accidente representa una de las catástrofes ambientales más grandes en la historia de la navegación europea, con más de 1000 km de costa y una gran variedad de hábitats afectados, desde los niveles supralitoral, intermareal y sublitoral, hasta los ambientes oceánicos y batiales (Penela-Arenaz *et al.*, 2009).

En general, los efectos causados por una marea negra se pueden dividir en tres categorías: efectos letales directos, efectos subletales directos, y efectos indirectos. En esta sección tendremos en cuenta los efectos directos, es decir, los efectos físicos y químicos producidos por el contacto directo con el fuel, aunque no exista incorporación de contaminantes por los organismos. Estos efectos pueden dar lugar a asfixia, hipotermia, recubrimiento o toxicidad aguda del fuel, y pueden afectar a la fisiología, al comportamiento o a la capacidad reproductiva de los organismos, reduciendo la eficacia biológica de las especies y alterando las comunidades.

Sin embargo, es necesario señalar que la evaluación de la recuperación de un ecosistema después de un evento contaminante como un derrame de petróleo conlleva grandes dificultades, más incluso que la propia evaluación del daño inicial. Es



bien sabido que los ecosistemas marinos son ambientes complejos sujetos a muchas causas de cambio ecológico, aparte de la contaminación por petróleo (p. ej. la alteración física del hábitat por actividades humanas, la pesca comercial, el clima, e incluso los efectos nocivos de otros contaminantes). Por lo tanto, debemos tener en cuenta que los procesos de recuperación pueden estar ocurriendo en un escenario ambiental diferente del que existía cuando tuvo lugar el derrame.

Normalmente, el sistema intermareal es la zona más afectada por una marea negra. Los organismos bentónicos son muy propensos a ser recubiertos con fuel y, por lo tanto, a la asfixia y la toxicidad aguda de los componentes del fuel. Generalmente se observan elevadas mortalidades de macroalgas y de invertebrados como celentéreos, crustáceos, equinodermos, o moluscos. El patrón de sucesión después de un derrame de petróleo incluye la desaparición de los herbívoros dominantes y la colonización del sustrato por algas verdes. Estos cambios pueden durar unos 4-5 años, sin embargo, cuando el fuel queda enterrado en el sedimento, pueden continuar siendo una fuente de toxicidad durante muchos años, causando efectos crónicos en el ecosistema (p. ej. Peterson *et al.*, 2003).

Seis meses después del vertido del *Prestige*, se observó un gran aumento del sustrato no colonizado y una gran mortalidad de especies características de la costa gallega, pero hay que tener en cuenta que no solo el petróleo vertido fue el responsable de estos efectos, sino también las operaciones de limpieza (revisado por Penela-Arenaz *et al.*, 2009).

Junto con los organismos bentónicos, las aves marinas son probablemente los animales que sufren el mayor impacto después de una marea negra, debido a que permanecen durante periodos muy largos de tiempo en contacto con la superficie del mar, y a que se congregan en la costa para criar, donde se acumula el fuel. De hecho, los resultados obtenidos indican un impacto inmediato y fuerte del vertido del *Prestige* en las aves marinas. Según el informe de García *et al.* (2003), se recogieron un total de 23181 aves petroleadas en España, Francia y Portugal, aunque algunas estimas indican que el número total de aves afectadas puede estar entre 115.000 y 200.000. Las especies más afectadas fueron el arao común (*Uria aalge*) (51% de las aves recogidas), el alca común (*Alca torda*) (17%), el frailecillo (*Fratercula arctica*) (17%) y el alcatraz común (*Morus bassanus*) (3,4%).

Los efectos del fuel en los mamíferos marinos y en las tortugas incluyen efectos agudos y crónicos, como el recubrimiento del pelaje, que causa hipotermia y asfixia, la ingestión de presas contaminadas, o la alteración de funciones sociales, vitales sobre todo en especies con organización social. Un mes después del derrame se recogieron 27 cetáceos y 16 tortugas varadas y, en los seis meses posteriores se recogieron 124



cetáceos de 11 especies diferentes, 90 tortugas de 2 especies, 4 focas grises y 14 nutrias (3 varadas y 11 con fuel en el pelaje) (Alonso Farré y López Fernández, 2002; López *et al.* 2005). Sin embargo, en muchos casos es difícil encontrar evidencias directas que apunten al fuel como la causa de estos varamientos. Por otra parte, las estimas indican que solo el 14% de los animales muertos en Galicia se encuentran varados en la costa, por lo que se ha estimado que el número total de tortugas y mamíferos marinos afectados por el derrame está entre 700 y 900 individuos.

8.2.7. Lagunas de información y conocimiento

Es necesario reseñar que se dispone de una información limitada, que se centra fundamentalmente en la franja costera. Por tanto, para tener una visión global de todo el espacio que la Directiva de Estrategia Marina requiere evaluar, falta información en zonas de océano abierto y de aguas más profundas. También es necesario incluir otros grupos de contaminantes en los programas de vigilancia ambiental, como los que se establecen en la DMA u otros que pudieran ser relevantes en el ámbito marino. Éstas propuestas y otras mejoras deben realizarse dentro de un marco de colaboración, coordinación y consenso entre los distintos organismos que los desarrollan tanto a nivel regional (Comunidades Autónomas), nacional como internacional, especialmente con los países del entorno, a través de convenios y programas de seguimiento internacionales.

Atendiendo a las recomendaciones del grupo de expertos del estudio de los efectos biológicos de la contaminación marina (WGBEC) y el grupo de expertos del estudio integrado de la contaminación Marina (SGIMC), los programas de vigilancia integrada debieran incluir, como mínimo, diferentes compartimentos del ecosistema para el estudio de las concentraciones de contaminantes y de las respuestas biológicas asociadas (ICES, 2011b).

Los actuales programas de vigilancia, realizados por las CCAA y el IEO en la demarcación noratlántica, cubren los compartimentos de agua, sedimento y biota así como ciertos componentes dentro de cada compartimento (concentraciones contaminantes en agua, sedimento y biota, características del sedimento, respuestas biológicas). En relación a ciertos componentes, tales como los bioensayos con agua y sedimentos o el estudio de las concentraciones de contaminantes y prevalencia de efectos biológicos (p.e. TBT/imposex) en gasterópodos, existen estudios puntuales y no se disponen de datos de programas de control estandarizados.



El seguimiento realizado con mejillones por el IEO cubre la mayor parte de los contaminantes y algunas de las respuestas biológicas recomendadas por los grupos de expertos (ICES/OSPAR). Sin embargo, será necesario incluir, dentro del programa de seguimiento de la contaminación, nuevos grupos de contaminantes tales como el TBT y PAHs alquilados, así como biomarcadores de nivel tisular (histopatología y gametogénesis). Por último, sería recomendable incluir de forma rutinaria, bioensayos con elutriados en el seguimiento de la contaminación realizado con sedimentos.

8.2.8. Evaluación integrada a nivel de criterio y descriptor. Conclusiones.

El desarrollo de un marco de trabajo con el que valorar los datos de contaminantes y los efectos biológicos de manera conjunta es esencial para realizar adecuadamente un seguimiento y una valoración integrada de la calidad ambiental. Dentro del ámbito de ICES /OSPAR se ha propuesto un proceso de integración de los datos, que consta de múltiples etapas (ICES, 2011b). Básicamente, el proceso se inicia con la valoración individual de cada indicador químico y biológico en matrices específicas y en sitios/áreas individuales, comparando el valor obtenido con los valores límites de los criterios de Valoración (T_0 y T_1 en cada caso particular). Las comparaciones iniciales determinan si la combinación del indicador en un sitio determinado está por debajo del T_0 , entre el T_0 y T_1 o por encima del T_1 . Esta integración del estado del indicador particular puede ser después integrado de nuevo sobre un número de niveles superiores: matriz (sedimento, agua, peces, bivalvos, etc), sitio y región, expresándose en diferentes niveles de agregación para representar gráficamente la proporción de los diferentes tipos de indicadores que exceden los niveles de los criterios de valoración. La inclusión de los datos de efectos biológicos en esta metodología de integración añade un valor considerable al sistema para la interpretación de la valoración. En aquellos casos en los que existen datos de seguimiento suficientes, se gana confianza en la interpretación de que la concentración de contaminantes existentes causan o no efectos biológicos, incluyendo aquellos casos en los que las concentraciones de contaminantes superan los EACs o en aquellos casos en los que los datos de ciertos contaminantes están ausentes.

De este modo en la Figura 8.28 se puede ver gráficamente la proporción de estaciones que se encuentran en cada una de las clases en las que se ha clasificado cada determinando (inferior al valor de referencia o rango de respuesta basal (T_0) en color azul, entre el T_0 y T_1 en color verde y superiores al EAC o RRE (T_1) en color amarillo) a



lo largo de la franja costera de la demarcación noratlántica. Siendo de este modo muy fácil observar qué parámetros son los que presentan más problemas en la demarcación.

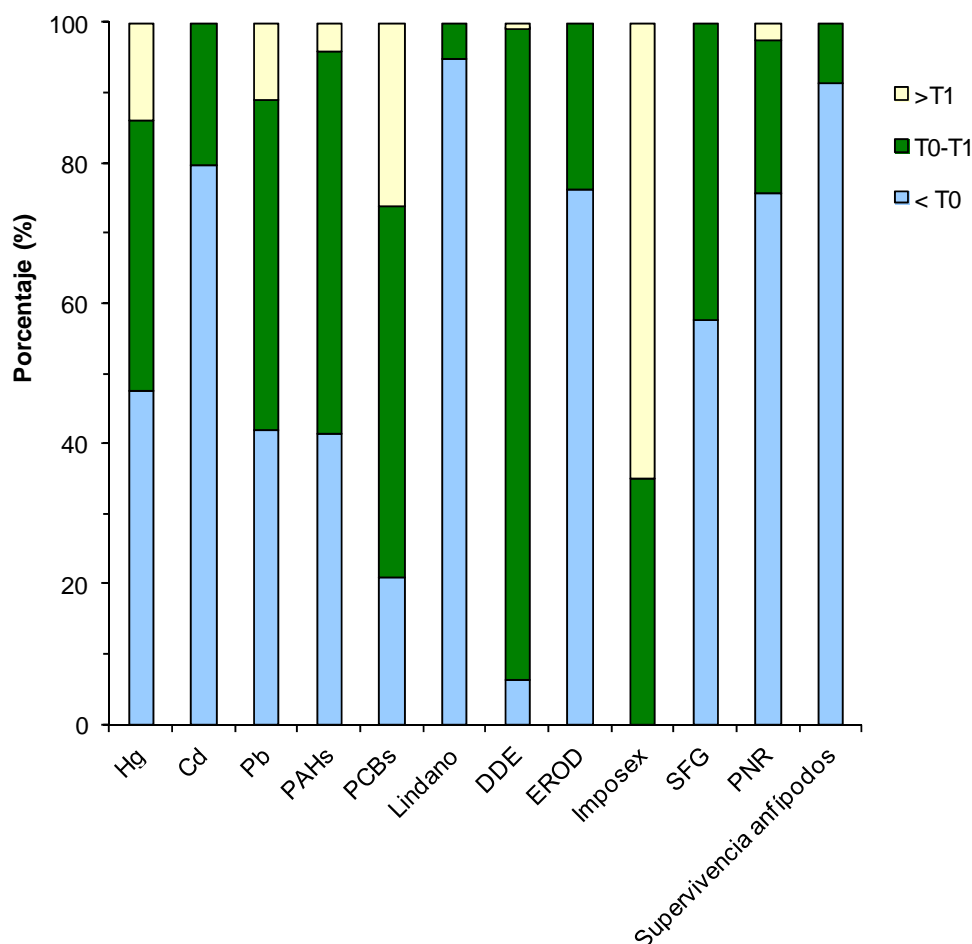


Figura 8.28. Valoración de los datos de contaminantes (valores integrados de las matrices evaluadas) y efectos biológicos disponibles de la franja costera de la demarcación noratlántica según los criterios de evaluación propuestos.

Como se observa en la Figura 8.28, ninguno de los puntos de muestreo de esta demarcación presenta niveles de cadmio o lindano que constituyan un riesgo para el ecosistema. Para el resto de contaminante evaluados, en diferente medida, los niveles detectados pueden producir efectos adversos. Así, los niveles superan los valores T_1 en el 14% de los casos para el mercurio, el 11% para el plomo, el 4% en el caso de los PAHs, el 26% en el caso de los PCBs y el 0.8% para el DDE.



Con respecto a los indicadores de efecto solamente se superan los valores T_1 en el caso del imposex (65%) y el PNR (2.4%).

Posteriormente esta evaluación regional se puede integrar un nivel más, pudiendo presentarse en un gráfico con tres columnas en las que se agrupan, en la primera columna los contaminantes, en la segunda columna los indicadores de exposición y en la tercera los de efectos.

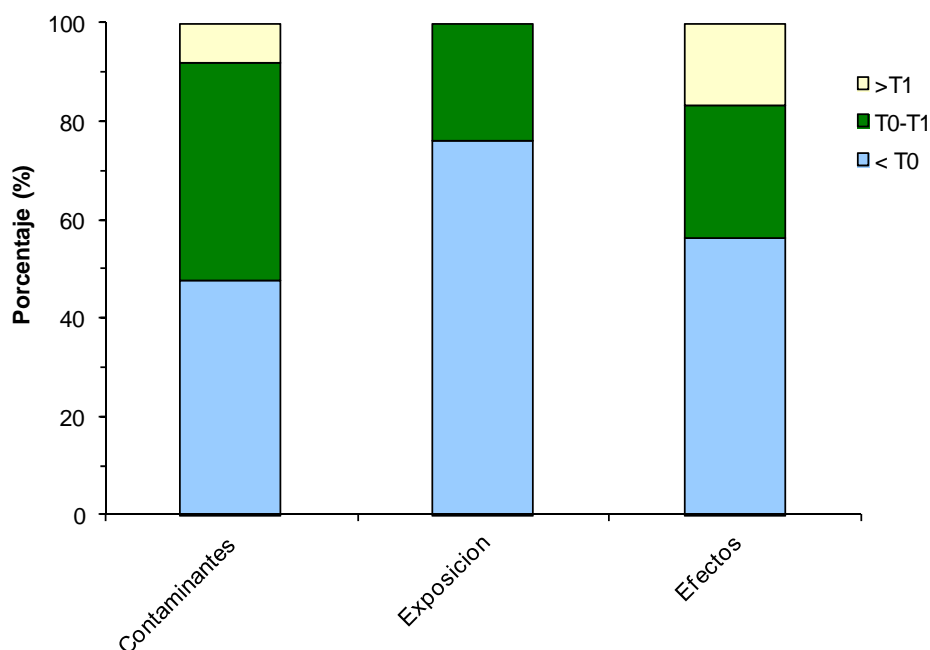


Figura 8.29. Valoración integrada de los indicadores de contaminación, exposición y efectos de la demarcación noratlántica según los criterios de evaluación propuestos.

Como se puede observar en la Figura 8.29 una pequeña proporción de las estaciones superan los criterios propuestos para los contaminantes (8.0%). En el caso de los parámetros de efectos no se supera el T_1 en ningún caso y en el de parámetros de exposición el porcentaje es algo mayor, un 16.9%. Conviene recordar que la totalidad de los puntos de muestreo se sitúan en la franja costera y primeras millas desde la costa y que, en algunos casos los muestreos en los que se ha basado esta evaluación fueron realizados con otros fines diferentes a la evaluación del estado de la demarcación marina.

Es importante asimismo recordar que en el año 2003 buena parte de la zona evaluada de esta demarcación se vio afectada por el derrame del petrolero Prestige. Este vertido se vio reflejado en los diferentes estudios de concentración de hidrocarburos en sedimento y biota pero debido a que los datos aquí presentados corresponden al año



2010 cuando los valores ya habían recuperado sus niveles normales, no es evidente este efecto en la columna de contaminantes. Sin embargo, en la columna de indicadores de exposición que presenta los datos de EROD, recogidos en los meses posteriores al accidente del petrolero, el efecto del mismo puede ser más importante.

En el caso de los efectos, los valores que superan el valor umbral T_1 corresponden mayoritariamente a las medidas de imposex causado por la presencia de TBT. Es de esperar que los niveles de este contaminante desciendan en el medio debido a la prohibición de su uso y que este efecto sea cada vez menos frecuente. Cabe destacar, de todos modos, que los expertos consideran que a pesar de presentar imposex, ninguna de las poblaciones se estima que esté en riesgo de extinción.



8.3. DEFINICIÓN DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL

8.3.1. Interpretación del BEA en relación con los criterios del Descriptor 8

El enunciado de este descriptor lleva asociada intrínsecamente la definición de buen estado ambiental. Sería aquella situación en que las concentraciones de contaminantes no diesen lugar a efectos de la contaminación.

Conceptos muy similares a este se manejan en la DMA en los que se definen NCA para agua y en el ámbito de otros organismos internacionales tales como OSPAR en el que se han definido EACs.

8.3.2. Ámbito y limitaciones

No todas las sustancias contaminantes tienen asociado un NCA o un EAC debido a la falta de estudios ecotoxicológicos o a la escasez de datos disponibles. Además en la práctica es imposible llevar a cabo de forma rutinaria la medida de todas las sustancias químicas susceptibles de causar problemas en el medio marino.

El desarrollo de un monitoring integrado en el que además de las medidas químicas se determine una batería de efectos biológicos puede ayudar a suplir, en buena medida, este problema.

En la mayoría de los casos los estudios se limitan a las primeras 20 millas desde costa y si bien esto, a priori, es una limitación, en la práctica no se espera que sea muy importante debido a que la zona costera es, precisamente, la más afectada por la contaminación y, por tanto, la parte menos estudiada es asimismo la que presenta menores problemas.

8.3.3. Definición del BEA. Metodología y fundamento

El buen estado ambiental (BEA) que se propone para este descriptor se ajusta a los criterios internacionales de calidad ambiental derivados bien de la legislación vigente o de los propuestos a nivel regional por los convenios internacionales. Por tanto, el BEA se cumplirá si no se superan estos valores de referencia en una amplia mayoría de los



casos. Por tanto un área presenta un Buen Estado Ambiental si no supera los niveles establecidos por las autoridades competentes y los organismos regionales en una amplia mayoría de sus muestras y cuando las tendencias temporales sean decrecientes o permanezcan estables (en aquellos casos en que los niveles detectados estén muy cercanos al valor basal).

Se ha sugerido establecer un apropiado umbral de proporciones de indicadores que deberían estar por debajo del T_1 (EACs, ECs, ERLs) para decidir si se cumple o no el BEA para un sitio o región. Teniendo en cuenta que es la primera vez que se realiza este tipo de integración con valores de campo químicos y biológicos, se ha propuesto utilizar un valor umbral inicial del $95\% < T_1$, recomendado por grupos internacionales (ICES, 2011b) y que deberá ser revisado y discutido con posterioridad y a la luz de la estrategia de muestreo seguida en los programas de control de la contaminación marina que se utilicen para la evaluación. Así, si las muestras se sitúan fundamentalmente en áreas de gran impacto y apenas se cubre área que, en principio, puede estar más libre de presión antrópica, este porcentaje es susceptible de ser modificado.

Por tanto, se adoptarán como BEA los niveles que sean de aplicación en los organismos internacionales en los que participe España. En el caso concreto de los contaminantes y los efectos biológicos presentados en este documento, y para esta evaluación se tendrán en cuenta los criterios que han sido usados en OSPAR para la reciente evaluación realizada con motivo del QSR 2010 y que aparecen reflejados en las tablas 8.4 y 8.5.

Con este criterio podemos concluir que, para esta demarcación, con los datos disponibles y dado que se supera el valor T_1 en el 8% de los casos para los contaminantes, en estos momentos y con los datos disponibles no se estaría alcanzando el BEA.

En el caso de los indicadores de exposición no se superan los valores T_1 en ningún caso. En cuanto a los indicadores de efectos solamente en el caso del imposex se estaría incumpliendo y si evaluamos los efectos de forma integrada supondría que se incumple en el 16.9% de los casos y, por tanto, tampoco se estaría alcanzando el BEA.

Con respecto a las tendencias temporales éstas son, en general, no significativas o decrecientes. Sin embargo hay zonas que presentan una tendencia estadísticamente significativa para alguno de los contaminantes estudiados y que deben ser abordadas individualmente.

Es necesario remarcar de nuevo que estos valores no representan la demarcación noratlántica en su conjunto, sino la franja más costera de la misma. Además la



disponibilidad de indicadores de efecto y exposición es limitada, por lo que sería deseable complementarlos en un futuro con otros indicadores que estén aceptados internacionalmente.

8.4. ANEXOS

Anexo I. Glosario de términos y acrónimos

Lista de nombres de especies por orden alfabético

Nombre común	Nombre científico
Anfípodo	<i>Corophium</i> sp.
Dragoncillo	<i>Callyonimus lyra</i>
Erizo de mar	<i>Paracentrotus lividus</i>
Gallo	<i>Lepidorhombus boscii</i>
Mejillón	<i>Mytilus galloprovincialis</i>
Merluza	<i>Merluccius merluccius</i>
	<i>Nassarius reticulatus</i>
	<i>Nucella lapillus</i>

Lista de abreviaturas

Ant	Antraceno
BaA	Benzo[<i>a</i>]antraceno
BaP	Benzo[<i>a</i>]pireno
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
BeP	Benzo[<i>e</i>]pireno
BghiPe	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno
BkF	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
Cd	Cadmio
Cu	Cobre
CVRB	Criterios de Valoración de las Respuestas Biológicas
dBahA	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno
DBT	Dibutilestaño
EACs	Criterios de Valoración Ambientales definidos por OSPAR



EcoQO	Objetivo de calidad ecológico (<i>Ecological Quality Objective</i>), definido en OSPAR y de aplicación en el Mar del Norte.
ERL	<i>Effects Range-Low</i> . Criterio de evaluación de concentración de contaminantes en sedimento definido por la USEPA.
Fen	Fenantreno
Fluo	Fluoranteno
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
Hg	Mercurio
ICES	Consejo Internacional para la Exploración del Mar
IP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
JRC	<i>Joint Research centre</i>
MBT	Monobutilestaño
NCA	Normas de Calidad Ambiental de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) y Directiva 2008/105/CE.
OSPAR	Convenio relativo a la Protección del Medio Ambiente Marino del Atlántico del Nordeste.
PAHs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
PBDE	Éteres de bifenilos polibromados
PCDDs	Policlorados dibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PCDFs	Policlorados dibenzo- <i>p</i> -furanos
Pir	Pireno
p.s.	Peso seco
PCB	Bifenilos policlorados
p.h.	Peso húmedo
SGIMC	Grupo de Trabajo ICES/OSPAR de los Efectos Biológicos de la Contaminación Marina
WGBEC	Grupo de Expertos de ICES de los Efectos Biológicos de la Contaminación Marina
TBT	Tributilestaño
Zn	Zinc



Anexo II. Referencias

- Alaee, M.; Arias, P.; Sjodin, A.; Bergman, A.; 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions, and possible modes of release. *Environ Int.*; 29:683-689.
- Alonso Farré, J.M.; López Fernández, A.; 2002. Informe preliminar del impacto del vertido del petrolero *Prestige* en tortugas y mamíferos marinos de las aguas Gallegas. Sociedad Española de Cetáceos y Coordinadora para el Estudio de Mamíferos Marinos, CEMMA. Vigo. <http://www.cetaceos.com/prestige.pdf>.
- Bartolomé, L.; Etxebarria, N.; Martínez-Arkarazo, I.; Raposo, J.C.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O.; Raingeard, D.; Cajaraville, M.P.; 2010a. Distribution of Organic Microcontaminants, Butyltins, and Metals in Mussels From the Estuary of Bilbao. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(2):244-254.
- Bartolomé, L.; Navarro, P.; Raposo, J.C.; Arana, G.; Zuloaga, O.; Etxebarria, N.; Soto, M.; 2010b. Occurrence and Distribution of Metals in Mussels from the Cantabrian Coast. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(2):235-243.
- Bayne, B.L.; Moore, M.N.; Widdows, J.; Livingstone, D.R.; Salked, P.; 1979. Measurement of the responses of individuals to environmental stress and pollution: studies with bivalve mollusks. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 286, 563-581.
- Beiras, R.; Durán, I.; Parra, S.; Urrutia, M.B.; Besada, V.; Bellas, J.; Viñas, L.; Sánchez-Marín, P.; González-Quijano, A.; Franco, M.A.; Nieto, O.; González, J.J.; 2012. Linking chemical contamination to biological effects in coastal pollution monitoring. *Ecotoxicology*, 21, 9-17.
- Bellas, J.; González-Quijano, A.; Vaamonde, A.; Fumega, J.; Soriano, J.A.; González, J.J.; 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, 533-541
- Besada, V.; Fumega, J.; Vaamonde, A.; 2002. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast 1991-1999. *The Science of the Total Environment*, 288(3): 239-253.
- Besada, V.; Andrade, J.M.; Schultze, F.; Fumega, J.; Cambeiro, B.; González, J.J.; 2008. Statistical comparison of trace metal concentrations in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in selected sites of Galicia and Gulf of Biscay (Spain). *Journal of Marine Science*, 72:320-331.
- Besada, V.; Andrade, J.M.; Schultze, F.; González, J.J.; 2011a. Comparison of the 2000 and 2005 spatial distributions of heavy metals in wild mussels from the North-Atlantic Spanish coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74:373-381.



Besada, V.; Andrade, J.M.; Schultze, F.; González, J.J.; 2011b. Monitoring of heavy metals in wild mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast. *Continental Shelf Research*, 31:457-465.

Borja, Á, Solaun, O, Franco, J Pérez, V (2004), Chapter 13 Biomonitoring of heavy metals and organic compounds, at the tissue-organism level. In Borja, A Collins, M (ed), Elsevier Oceanography Series. Elsevier, 319-333.

Borja, A.; Tueros, I.; Belzunce, M.A.J.; Galparsoro, I.; Garmendia, J.M.; Revilla, M; Solaun, O.; Valencia, V.; 2008. Investigative monitoring within the European Water Framework Directive: a coastal blast furnace slag disposal, as an example. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(4):453-462.

Calow, P.; 1993. General Principles and Overview. En: *Handbook of ecotoxicology I*. Blackwell Scientific Publications Ltd. Calow, P. Ed., Cambridge. pp. 1-5.

Couceiro, L.; Díaz, J; Albaina, N.; Barreiro, R.; Irabien, J.A.; Ruiz, J.M.; 2009. Imposex and gender-independent butyltin accumulation in the gastropod *Nassarius reticulatus* from the Cantabrian coast (N Atlantic Spain). *Chemosphere*, 76 (3):424-427.

Crowe, T.P.; Smith, E.L.; Donkin, P.; Barnaby, D.L.; Rowland, S.J.; 2004 Measurements of sublethal effects on individual organisms indicate community-level impacts of pollution. *J Appl Ecol*; 41:114-123.

Darnerud, P.O.; 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int.*, 29:841-853.

De Wit, C.A.; 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46:583-624.

Diamond, M.L.; Melymuk, L.; Csiszar, S.A.; Robson, M.; 2010. Estimation of PCB stocks, emissions, and urban fate: will our policies reduce concentrations and exposure? *Environ. Sci. Technol.* 44, 2777–2783.

Durán, I.; Beiras, R.; 2010. Assessment criteria for using the sea-urchin embryo test with sediment elutriates as a tool to classify the ecotoxicological status of marine water bodies. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29, 1192-1198.

Fernandes, D.; Andreu-Sánchez, O.; Bebianno, M.J.; Porte, C.; 2008. *Environmental Pollution*, 155, 327-335.

Fernández-Martínez, R.; Loredó, J.; Ordoñez, A.; Rucandio, M.I.; 2005. Distribution and mobility of mercury in soils from an old mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Science of the Total Environment*, 346(1-3):200-212.

Franco, J.; Borja, Á.; Solaun, O.; Pérez, V.; 2002. Heavy metals in molluscs from the Basque Coast (Northern Spain): results from an 11- year monitoring programme. *Marine Pollution Bulletin*, 44:956-976.

Franco, M.Á.; Viñas, L.; Soriano, J.A.; Armas, D.; González, J.J.; Beiras, R.; Salas, N.; Bayona, J.M.; Albaigés, J.; 2006. Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum



hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Mar Pollut Bull*, 53:260-271.

Galgani, F.; Bocquené, G.; Cadiou, Y.; 1992. Evidence of variation in cholinesterase activity in fish along a pollution gradient in the North Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 91, 77-82.

García, L.; Viada, C.; Moreno, R.; Carboneras, C.; Alcalde, A.; González, F.; 2003. Impacto de la marea negra del Prestige sobre las aves marinas. SEO/Bird Life, Madrid.

Hart, A.D.M.; Shultic, R.W.; Fouts, J.R.; 1963. Stimulatory effects of chlordane on hepatic microsomal drug metabolism in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology* 5, 371-386.

ICES. 2008. Report of the Fourth ICES/OSPAR Workshop on Integrated Monitoring of Contaminants and their Effects in Coastal and Open Sea Areas (WKIMON IV), 5–7 February 2008, ICES, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2008/ACOM: 49. 82 pp.

ICES. 2011a. Report of the Working Group on Biological Effects of Contaminants (WGBEC), 14–18 February 2011, Vigo, Spain. ICES CM 2011/SSGHIE: 02. 163 pp.

ICES. 2011b. Report of the Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 14–18 March 2011, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2011/ACOM: 30. 265 pp.

Irabien, M.J.; Cearreta, A.; Leorri, E.; Gómez, J.; Viguri, J.; 2008. A 130 year of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): Implications for environmental management. *Marine Pollution Bulletin*, 56:1719-1727.

Landis, W.G.; Yu, M.H.; 1998. An Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals on Ecological Systems. 2nd Ed. Lewis Publishing, Boca Raton, FL.

Law, R.; Hanke, G.; Angelidis, M.; Batty, J.; Bignert, A.; Dachs, J.; Davies, I.; Denga, A.; Duffek, B.; Herut, H.; Hylland, K.; Lepom, P.; Leonards, P.; Mehtonen, J.; Piha, M.; Roose, P.; Tronczynski, J.; Velikova, V.; Vethaak, D.; 2010. Marine Strategy Framework Directive - Task Group 8 Report Contaminants and pollution effects. EUR 24335 EN - Joint Research Centre Scientific and Technical Reports. Luxembourg: Office for official Publications of the European Communities, 2010. 161 pp. *Scientific and Technical Research series*, ISSN 978-92-79-15648-9. DOI 10.2788/85887.

Lee, R.F.; Keeran, W.S.; Pickwell, G.V.; 1988. Marine invertebrate glutathione glutathione-S-transferases: Purification, characterization and induction. *Marine Environmental Research* 24, 97-100.

Livingstone, D.R.; Garcia Martinez, P.; Michel, X.; Narbonne, J.F.; O'hara, S.; Ribera, D.; Winston, G.W.; 1990. Oxyradical production as a pollutant-mediated mechanism of toxicity in the common mussel, *Mytilus edulis* L., and other molluscs. *Funct. Ecol.* 415-424.

López, A.; Llavona, A.; Alonso, J.M.; Martínez-Cedeira, J.A.; Caldas, M.; Valeiras, X.; Covelo, P.; 2005. Effects of the Prestige oil spill in aquatic mammals and sea turtles of



Galician coast (NW Spain). Symposium on marine accidental oil spills. Vertimar 2005. Vigo. 13-16 de julio de 2005.

Loredo, J.; Álvarez, R.; Ordóñez, A.; 2005. Release of toxic metals and metalloids from Los Rueldos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment*, 340(1-3):247-260.

Martínez-Gómez, C.; Campillo, J.A.; Benedicto, J.; Fernández, B.; Valdés, J.; García, I.; Sánchez, F.; 2006. *Marine Pollution Bulletin* 53, 305-314.

Mazur, A.; Bodansky, O.; 1946. The mechanism of *in vitro* and *in vivo* inhibition of cholinesterase activity by diisopropyl fluorophosphates. *J. Biol. Chem.* 163, 261-276.

Morales-Caselles, C., Kalman, J.; Riba, I.; DelValls, T.A.; 2007. Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills. *Environ Pollut* 146 (1):233-240

Morales-Caselles, C.; Kalman, J.; Micaelo, C.; Ferreira, A.M.; Vale, C.; Riba, I.; DelValls T.A.; 2008. Sediment contamination, bioavailability and toxicity of sediments affected by an acute oil spill: Four years after the sinking of the tanker Prestige (2002). *Chemosphere* 71 (7):1207-1213

Orbea, A.; Ortiz-Zarragoitia, M.; Solé, M.; Porte, C.; Cajaraville, M.P.; 2002. Antioxidant enzymes and peroxisome proliferation in relation to contaminant body burdens of PAHs and PCBs in bivalve molluscs, crabs and fish from the Urdaibai and Plentzia estuaries (Bay of Biscay). *Aquat. Toxicol.* 58, 75-98.

OSPAR. 2007a. Background Document on Biological Effects Monitoring Techniques, OSPAR Commission, London. 122 pp.

OSPAR. 2007b. EcoQO Handbook, Handbook for the application of Ecological Quality Objectives in the North Sea, OSPAR Commission, London. 66 pp.

OSPAR. 2008a. CEMP Assessment Manual. Co-ordinated Environmental Monitoring Programme Assessment Manual for contaminants in sediment and biota. Monitoring and Assessment Series. OSPAR, London, 2008.

OSPAR. 2008b. Co-ordinated Environmental Monitoring Programme – Assessment manual for contaminants in sediment and biota Publication Number No. 379/2008 ISBN 978-1-906840-20-4

OSPAR_Working_Group_on_Monitoring (MON). 2009. CEMP assessment report: 2008/2009. Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. Monitoring and Assessment Series. London.

OSPAR, 2010. Quality Status Report 2010. OSPAR Commission, London. 176 pp.

Payne, J.F.; 1976. Field evaluation of benzopyrene hydroxylase induction as a monitor for marine petroleum pollution. *Science*, 191, 945-946.

Payne, J.F.; Penrose, W.R.; 1975. Induction of aryl hydrocarbon benzo(a)pyrene hydroxylase in fish by petroleum. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 14, 112-116.



- Penela-Arenaz, M.; Bellas, J.; Vázquez, E.; 2009. Effects of the *Prestige* oil spill on the biota of N.W. Spain: Five years of learning. *Adv. Mar. Biol.* 56, 365-396.
- Peterson, C.H.; Rice, S.D.; Short, J.W.; Esler, D.; Bodkin, J.L.; Ballachey, B.E.; Irons, D.B.; 2003. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science*, 302, 2082-2086.
- Prego, R.; Filgueiras, A.V.; Santos-Echeandia, J.; 2008. Temporal and spatial changes of total and labile metal concentration in the surface sediments of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): Influence of anthropogenic sources. *Marine Pollution Bulletin* 56(5):1031-1042.
- Prytherch, H.; 1924. Experiments in the artificial propagation of oysters. App. 11, Report. US Com. of Fisheries for 1923. B.F. Doc. 961.
- Quelle, C.; Besada, V.; Andrade, J.M.; Gutiérrez, N.; Schultze, F.; Gago, J.; González, J.J.; 2011. Chemometric tools to evaluate the spatial distribution of trace metals in surface sediments of two Spanish rías. *Talanta* 87:197-209.
- Regoli, F.; 1998. Trace metals and antioxidant enzymes in gills and digestive gland of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 48-63.
- Rodríguez, J.G.; Tueros, I.; Borja, A.; Belzunce, M.J.; Franco, J.; Solaun, O.; Valencia, V.; Zuazo, A.; 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive. *Science of the Total Environment* 370(2-3):278-293.
- Rodríguez, J.G.; Borja, A.; Franco, J.; García Alonso, J.I.; Garmendia, J.M.; Muxika, I.; Sariego, C.; Valencia, V.; 2009a. Imposex and butyltin body burden in *Nassarius nitidus* (Jeffreys, 1867), in coastal waters within the Basque Country (northern Spain). *Science of the Total Environment* 407 (14):4333-4339.
- Rodríguez, J.G.; Tueros, I.; Borja, A.; Franco, J.; García Alonso, J.I.; Garmendia, J.M.; Muxika, I.; Sariego, C.; Valencia, V.; 2009b. Butyltin compounds, sterility and imposex assessment in *Nassarius reticulatus* (Linnaeus, 1758), prior to the 2008 European ban on TBT antifouling paints, within Basque ports and along coastal areas. *Continental Shelf Research*, 29 (8):1165-1173.
- Rodríguez, J.G.; Solaun, O.; Larreta, J.; Belzunce Segarra, M.J.; Franco, J.; García Alonso, J.I.; Valencia, V.; Borja, A.; 2010. Baseline of butyltin pollution in coastal sediments within the Basque Country (northern Spain), in 2007-2008. *Mar Pollut Bull*, 60 (1):139-145.
- Rubio, B.; Álvarez-Iglesias, P.; Vilas, F.; 2010. Diagenesis and anthropogenesis of metals in the recent Holocene sedimentary record of the Ria de Vigo (NW Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 60(7):1122-1129.
- Ruiz, J.M.; Barreiro, R.; Gonzalez, J.J.; 2005. Biomonitoring organotin pollution with gastropods and mussels. *Marine Ecology-Progress Series*, 287:169-176.



- Ruiz, J.M.; Barreiro, R.; Couceiro, L.; Quintela, M.; 2008. Decreased TBT pollution and changing bioaccumulation pattern in gastropods imply butyltin desorption from sediments. *Chemosphere*, 73 (8):1253-1257.
- Ruiz, J.M.; Díaz, J.; Albaina, N.; Couceiro, L.; Irabien, A.; Barreiro, R.; 2010. Decade-long monitoring reveals a transient distortion of baseline butyltin bioaccumulation pattern in gastropods. *Mar Pollut Bull*, 60 (6):931-934.
- Salas, N.; Ortiz, L.; Gilcoto, M.; Varela, M.; Bayona, J.M.; Groom, S.; Álvarez-Salgado, X.A.; Albaigés, J.; 2006. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in plankton and surface sediments during the spring and early summer blooms in the Galician coast (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Mar Environ Res*, 62 (5):388-413
- Smith, B.S.; 1971. Sexuality of the American mud snail, *Nassarius obsoletus* (Say). *Proceedings of the Malacological Society of London*, 39, 377-378.
- Smith, B.S.; 1981. Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus* = *Ilyanassa obsoleta*. *Journal of Applied Toxicology* 1, 141-144.
- Stenersen, J.; Kobro, S.; Bjerke, M.; Arend, U.; 1987. Glutathione transferases in aquatic and terrestrial animals from nine phyla. *Comp. Biochem. Physiol C*, 86: 73-82.
- Stout, S.A.; Uhler, A.D.; Emsbo-Mattingly, S.D.; 2004. Comparative Evaluation of Background Anthropogenic Hydrocarbons in Surficial Sediments from Nine Urban Waterways. *Environ Sci Technol*, 38 (11):2987-2994.
- Timbrell J.A., 2000. Principles of Biochemical Toxicology, Third Edition, Taylor and Francis, London.
- Vidal-Liñán, L.; Bellas, J.; Campillo, J.A.; Beiras, R.; 2010. Integrated use of antioxidant enzymes in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, for monitoring pollution in highly productive coastal areas of Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 78, 265-272.
- Viñas, L.; Franco, M.A.; Soriano, J.A.; González, J.J.; Pon, J.; Albaigés, J.; 2010. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. *Environ Pollut* 158:1551-1560.
- Warren, C.E.; Davis, G.E.; 1967. Laboratory studies on the feeding, bioenergetics and growth of fish. En: *The biological basis of freshwater fish production* (S.D. Gerking Ed.) pp. 175-214.
- Webster, L.; Fryer, R.; Davies, I.; Roose, P.; Moffat, C.; 2009. Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010. Monitoring and Assessment Series. OSPAR, London.
- Weiss, C.M.; 1958. The determination of cholinesterase in the brain tissue of three species of fresh water fish and its inactivation *in vivo*. *Ecology*, 39, 194-199.



Widdows, J.; Donkin, P.; Staff, F.J.; Matthiessen, P.; Law, R.J.; Allen, Y.T.; Thain, J.E.; Allchin, C.R.; Jones, B.R.; 2002. Measurement of stress effects (scope for growth) and contaminant levels in mussels (*Mytilus edulis*) collected from the Irish Sea. *Mar Environ Res*, 53: 327-356.

Widdows, J.; Staff, F.; 2006. Biological effects of contaminants: Measurement of scope for growth in mussels. ICES TIMES Techniques In Marine Environmental Sciences, No. 40. 30 p.

Wilson, D.P.; 1951. A biological difference between natural waters. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 30: 1-21.

Wolkers, H.; van Bavel, B.; Derocher, A.E.; Wiig, O.; Kovacs, K.M.; Lyndersen, C.; Lindstrom, G.; 2004. Congener-specific accumulation and food-chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two arctic food chains. *Environ Sci Technol* 38:1667-1674.

Woelke, C.E.; 1972. Development of a receiving water quality bioassay criterion based on the 48-hour Pacific Oyster (*Crassostrea gigas*) embryo Washington Department of Fisheries Technical Report 9, 1-93.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D., Sylvestre, S.; 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem*, 33 (4):489-515