



**ESTRATEGIA MARINA**  
**DEMARCACIÓN MARINA SUDATLÁNTICA**  
**PARTE IV. DESCRIPTORES DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL**  
**DESCRIPTOR 8: CONTAMINANTES**  
**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<sup>a</sup> Victoria Besada
- M<sup>a</sup> 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

---

<b>8.1. INTRODUCCIÓN AL DESCRIPTOR 8 .....</b>	<b>1</b>
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
<b>8.2. EVALUACIÓN DEL ESTADO AMBIENTAL ACTUAL .....</b>	<b>6</b>
8.2.1. Conceptos clave.....	6
8.2.2. Elementos de evaluación.....	6
8.2.2.1. Matrices.....	7
8.2.2.1.1. Agua.....	7
8.2.2.1.2. Sedimento .....	8
8.2.2.1.3. Biota.....	8
8.2.2.2. Concentración de contaminantes .....	9
8.2.2.2.1. Metales pesados.....	10
8.2.2.2.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	11
8.2.2.2.3. Compuestos organoclorados.....	12
8.2.2.2.4. Compuestos organobromados .....	12
8.2.2.3. Efectos de los contaminantes.....	13
8.2.2.3.1. Biomarcadores.....	14
8.2.2.3.2. Bioensayos de toxicidad .....	18
8.2.3. Determinación de los niveles de referencia.....	19
8.2.3.1. Concentraciones de contaminantes.....	19
8.2.3.2. Efectos de los contaminantes.....	22
8.2.4. Evaluación del estado actual .....	23
8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes.....	23
8.2.4.1.1. Metales pesados.....	24
8.2.4.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) .....	28
8.2.4.1.3. Compuestos organoclorados.....	32
8.2.4.1.4. Compuestos organobromados .....	34
8.2.4.1.5. Información complementaria existente.....	35
8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes .....	36
8.2.5.1. Biomarcadores.....	36
8.2.5.4. Bioensayos de toxicidad .....	38
8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo.....	40
8.2.7. Lagunas de información y conocimiento.....	41
8.2.8. Evaluación integrada a nivel de criterio y descriptor. Conclusiones.....	42



<b>8.3. DEFINICIÓN DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL</b> .....	<b>44</b>
8.3.1. Interpretación del BEA en relación con los criterios del Descriptor 8 .....	44
8.3.2. Ámbito y limitaciones .....	45
8.3.3. Definición del BEA. Metodología y fundamento .....	45
<b>8.4. ANEXOS</b> .....	<b>47</b>
Anexo I. Glosario de términos y acrónimos.....	47
Anexo II. Referencias .....	49



## 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,...) o indirecta (ríos, escorrentías superficiales, deposición atmosférica,...), 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). Además, 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 15 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.

Es importante señalar además, que la ausencia de mejillón en esta zona de la costa española hace imposible un seguimiento de la contaminación utilizando este organismo.

Las series temporales disponibles, se reducen a un pequeño grupo de contaminantes y matrices ambientales, concretamente a los contaminantes persistentes, 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
<b>CEMP</b>	Metales (Cd, Hg, Pb)	Sedimento y biota
	PAHs (Hidrocarburos aromáticos policíclicos)	Sedimento y biota
	PCBs (Bifenilos policlorados)	Sedimento y biota
	BDEs (Difeniléteres de bromo)	Sedimento y biota
	Efectos del TBT (Tributil estaño)	Gasterópodos
	TBT	Sedimento
<b>Pre-CEMP</b>	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, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos organoclorados y compuestos organobromados) en sedimento superficial, 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 sedimento, se dispone de series temporales para varios grupos de contaminantes 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 ICES WGBEC (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, 2008). La información disponible es la siguiente:

- Datos de concentraciones de contaminantes en sedimentos superficiales de la plataforma continental (hasta 60 m de profundidad) muestreados en 2010. Además, un grupo de estas muestras se han tomado con periodicidad anual desde 2005, con el objetivo de calcular las tendencias de la contaminación.

Estos resultados han sido generados por el Instituto Español de Oceanografía (IEO) 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.

Además, existen datos y evaluaciones de aguas costeras, enviadas por España como respuesta a los requerimientos establecidos por la Directiva Marco del Agua, que también se han tenido en cuenta en casos destacados. 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 relevantes 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”.

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

*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;

### 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 sudatlántica 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 sedimentos 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 los sedimentos, pero éstos no sólo actúan como reservorio para los contaminantes, sino que sirven como fuente de tóxicos para la fauna marina. Por estos motivos, los sedimentos son 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 del sedimento son un dato significativo y útil desde el punto de vista ecológico y ecotoxicológico, mientras que los datos de concentraciones en fracciones específicas del sedimento tienen una interpretación mucho menos directa, y bastante más compleja.

#### 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**<sup>1</sup> ( $FBC = C_{organismo}/C_{agua}$ ) 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 analítica (es deseable que los niveles tisulares sean 2 o 3 órdenes de magnitud

---

<sup>1</sup> *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.



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.

Sin embargo, la ausencia de cantidades apreciables de este organismo de tamaño adecuado en la demarcación sudatlántica hace imposible su uso para estudios de la contaminación marina en el área.

Siguiendo las directrices del JAMP, se han empezado a llevar a cabo estudios en una especie demersal, la merluza (*Merluccius merluccius*), no obstante, la información disponible hasta la fecha es muy escasa por lo que no se analiza en esta evaluación inicial.

#### **8.2.2.2. Concentración de contaminantes**

Los parámetros seleccionados para la evaluación del estado actual en la demarcación sudatlántica se muestran en la Tabla 8.2. Se ha seleccionado una matriz ambiental (sedimentos superficiales) que ha sido evaluada de manera estandarizada en los programas de vigilancia ambiental que ha venido realizando hasta la fecha el Instituto Español de Oceanografía. Estos parámetros 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 sudatlántica, con calidad analítica debidamente contrastada a través de ejercicios de intercomparación internacionales.

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

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, Mn, etc. 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, 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. 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 y las evaluaciones 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 sudatlántica se consideran los datos disponibles de los 7CBS ICES (CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 y CB180) cuya suma se representa por  $\Sigma\text{PCB}_7$ , el lindano ( $\gamma\text{HCH}$ ) 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 esorrentías) 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  $\Sigma$ 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).

En el momento de realizar este documento, en la demarcación sudatlántica no existe un programa sistemático para el seguimiento de los efectos biológicos de la contaminación. Para la evaluación del estado actual en esta demarcación se han seleccionado estudios puntuales que utilizan diferentes respuestas biológicas que han sido validadas en estudios de campo. Aunque estas respuestas son ampliamente utilizadas en los programas nacionales de vigilancia ambiental existentes en Europa, y están recomendadas en los programas regionales de MED POL y CEMP (OSPAR), las especies utilizadas en los estudios mencionados aquí son generalmente diferentes, lo cual dificulta la comparación con los criterios de calidad ambiental establecidos.

#### 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**<sup>2</sup>. 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.

---

<sup>2</sup> 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 1999). 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<sup>3</sup>. 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)***

---

<sup>3</sup> Según Stenersen *et al.* (1987), presentes en 71 de 72 especies/estadios animales de 9 fila.



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). La GPx 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 es utilizada en organismos acuáticos, incluidos los bivalvos, como un indicador del estrés oxidativo causado por la exposición a contaminantes (metales pesados según Regoli, 1998). Diversos estudios muestran una correlación positiva entre los niveles de las defensas antioxidantes y la presencia (niveles o concentración) de xenobióticos (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 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.

### ***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* 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) 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 (1960) 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 8.3.). 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, 2008).

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, 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 8.3.). 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 de 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 8.3. Criterios seleccionados como niveles basales y valores de referencia para la evaluación de las muestras de sedimento. Unidades: mg/kg p.s. para metales, µg/kg p.s. para PAHs y PCBs.

	Contaminante	SEDIMENTO	
		QSR 2010 BAC Spain	US EPA ERL
Metales	Mercurio	0,091	0,15
	Cadmio	0,129	1,2
	Plomo	22,4	46,7
PAHs	Fenantreno	7,3	240
	Antraceno	1,8	85
	Fluoranteno	14,4	600
	Pireno	11,3	665
	Benzo[a]antraceno	7,1	261
	Criseno	8,0	384
	Benzo[e]pireno	-	-
	Benzo[b]fluoranteno	-	-
	Benzo[k]fluoranteno	-	-
	Benzo[a]pireno	8,2	430
	Benzo[ghi]perileno	6,9	85
	Dibenzo[a,h]antraceno	-	-
	Indeno[123-c,d]pireno	8,3	240
PCBs	Σ7PCB		11,50*
OCPs	γ-HCH	0.13	3.0
	p,p'-DDE	0,09	2,2

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

Otro grupo de criterios ambientales disponibles son los **ERL (Effects Range Low)** (Tabla 8.3.). 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) n°1881/2006 (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 8.4. Estos criterios deben considerarse provisionales y necesitarán ser revisados cuando existan más datos disponibles.

Tabla 8.4. Criterios de evaluación para las respuestas biológicas seleccionadas (ICES, 2011b).

Respuesta	Especie	Rango de Respuesta Basal (RRB)	Rango de Respuesta Elevado (RRE)
Bioensayos de toxicidad <i>P. lividus</i> : % crecimiento	<i>Paracentrotus lividus</i>	30	50
<i>Corophium</i> : % mortalidad	<i>Corophium</i> sp.	30	60



## **8.2.4. Evaluación del estado actual**

### **8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes**

Como se ha señalado en el apartado 2.2, la evaluación del estado ambiental actual de la demarcación sudatlántica se basará en las concentraciones de los contaminantes recogidos 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 sedimentos superficiales, realizado en el año 2010 a lo largo de la franja costera de la demarcación sudatlántica. La dificultad y el coste de la recogida de sedimentos en aguas más profundas, plataforma continental y zonas oceánicas más alejadas de la demarcación provoca una laguna importante de información para efectuar la evaluación.

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 evaluar las tendencias temporales en los diferentes puntos de muestreo se ha llevado a cabo un estudio estadístico con los datos obtenidos desde el año 2005 hasta el 2010.

La evaluación de los niveles de contaminantes en **agua** se ha llevado a cabo en base a las evaluaciones que ha realizado la Comunidad Autónoma de Andalucía para el cumplimiento de la Directiva Marco de Agua. El criterio de clasificación se basa en el



cumplimiento íntegro de las normas de calidad ambiental (NCA/EQS) establecidas a nivel Europeo. En base a la información disponible (Confederación\_Hidrográfica\_del\_Guadalquivir, 2008; Confederación\_Hidrográfica\_del\_Guadiana, 2009; Junta\_de\_Andalucía(a); Junta\_de\_Andalucía (b)), en general, el estado químico de las masas de agua costeras de la demarcación parece no presentar problemas excepto en el caso de los metales pesados en la demarcación hidrográfica Tinto, Odiel y Piedras.

Así, se detectan valores superiores a los NCAs en los cuatro metales prioritarios (Cd, Hg, Pb y Ni) en el río Tinto. En el río Odiel se ha detectado Cd y tanto en sus marismas como en el canal del Padre Santo para Cd y Hg. En cuanto a las aguas costeras se supera el NCA para el Cadmio en las masas de agua de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel. (Junta\_de\_Andalucía (a); Junta\_de\_Andalucía (b)).

Para el resto de masas de agua y contaminantes, en ningún caso se superan los NCA establecidos.

#### **8.2.4.1.1. Metales pesados**

##### ***Metales en sedimentos superficiales***

###### *Distribución espacial*

Las aguas del Golfo de Cádiz están afectadas por un gran número de presiones antropogénicas, asociadas principalmente con las actividades desarrolladas en las dos principales ciudades, Huelva y Cádiz. La entrada de metales en aguas del Golfo de Cádiz también es debida a los aportes de los grandes ríos existentes en esta demarcación (Guadiana, Tinto-Odiel, Guadalquivir o Guadalete).

Los importantes valores de contaminación metálica existente en la zona han propiciado que diferentes grupos de investigación hayan llevado a cabo diversos estudios (Morillo et al. 2004; Ligeró et al. 2004; Riba et al. 2005; Rodríguez-Obeso et al. 2007; Morillo et al. 2008; Ruiz et al., 2008; Perriñez 2009).

Es importante señalar que la contaminación por metales en la Ría de Huelva tiene varios orígenes, uno de los principales fue la intensa explotación minera de los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, que ha provocado que el estuario de los ríos Tinto y Odiel constituya uno de los sistemas más contaminados del mundo en metales (Cabrera et al., 1992; Grande et al. 2000; Sáinz and Ruiz, 2006; López-González, 2009).



Igualmente esta zona está deteriorada por los vertidos de aguas residuales tanto urbanas como industriales procedentes del gran número de complejos industriales (industrias químicas, refinerías de petróleo, fábricas de fertilizantes, fundiciones de cobre, centrales térmicas o construcciones navales, entre otros). Las instalaciones portuarias con un gran tráfico de mercancías también han contribuido a las concentraciones de metales en el agua, los sedimentos y los organismos de esta zona.

En esta demarcación, históricamente las mayores concentraciones de metales pesados en sedimentos se han registrado en el interior de la Ría de Huelva. Aunque en el año 2010 no se han recogido muestras de sedimentos en el interior de la misma, en muestreos anteriores del IEO los niveles de Hg en los sedimentos superficiales de esta área interior han sido bastante elevados (3,5 - 1,9 mg/kg p.s.), para el Cd alrededor de 2 mg/kg p.s. y para el Pb del orden de 700 mg/kg p.s.

La siguiente valoración corresponde a la zona costera de la demarcación, sin incluir la Ría de Huelva, y como se representa gráficamente en el Figura 8.1, los niveles de Hg en los sedimentos oscilan entre 0,075 y 0,433 mg/kg p.s. con un valor medio de 0,188 mg/kg p.s.

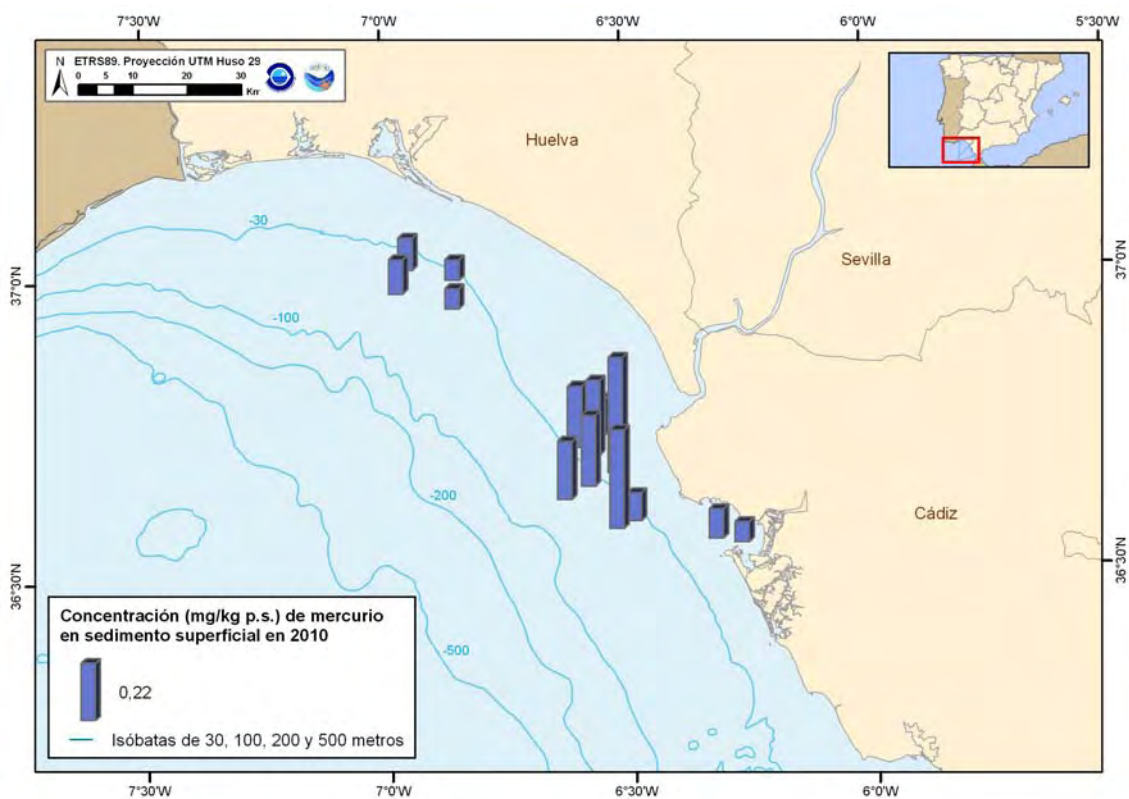


Figura 8.1. Distribución de la concentración de mercurio (mg/kg p.s.) en sedimento superficial de la demarcación sudatlántica (2010).



Efectuando la comparación de los valores obtenidos con valores de referencia seleccionados se observa que el 21,4% de las concentraciones obtenidas son inferiores al BAC y en el 35,7% de los valores se encuentran comprendidos entre este valor y el ERL (0,15 mg/kg. p.s.). En el 42,96% de las estaciones estudiadas han superado el ERL para el Hg.

En la Figura 8.2, se representa la distribución espacial de Cd en sedimentos de toda la demarcación (valor medio 0,167 mg/kg. p.s.). Para este elemento, el porcentaje más elevado de estaciones (85,7%) presenta valores comprendidos entre el BAC y el ERL (1,2 mg/kg. p.s.) y ninguna supera el ERL en toda la zona costera de la demarcación.

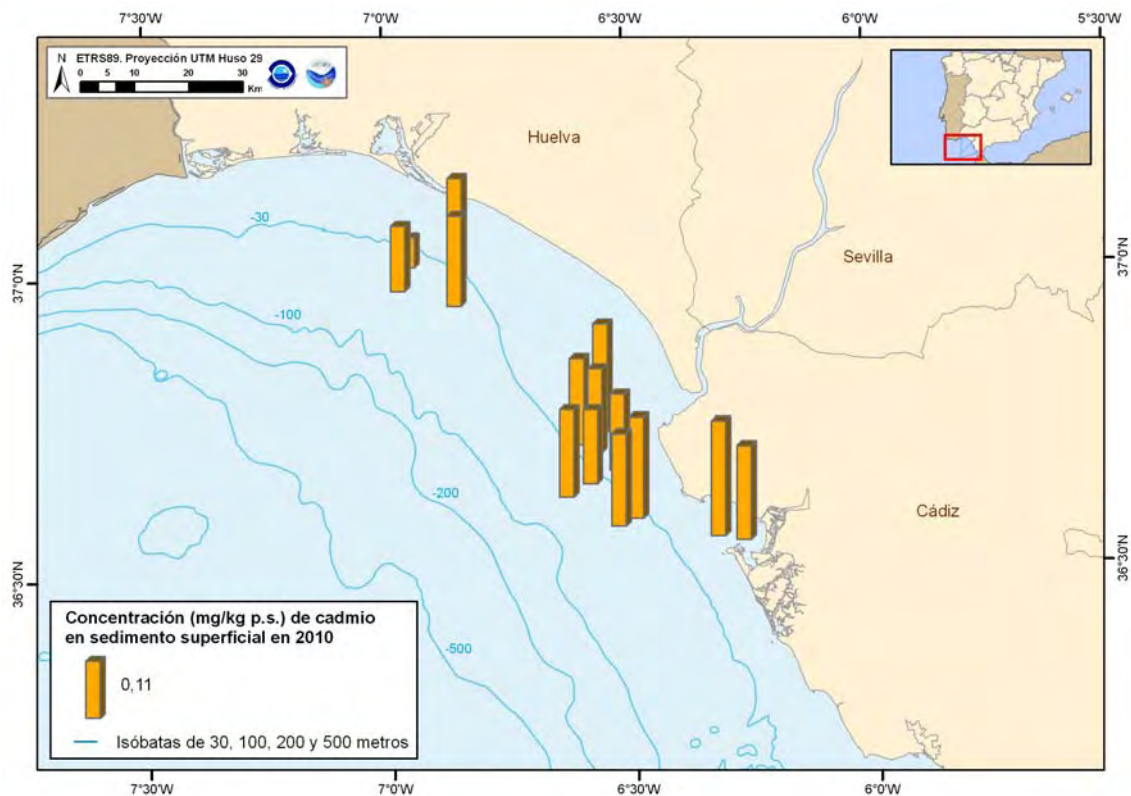


Figura 8.2. Distribución de la concentración de cadmio (mg/kg p.s.) en sedimento superficial de la demarcación sudatlántica (2010).

El rango de concentraciones del plomo oscila entre 14,1 y 106 mg/kg. p.s. Exceptuando las dos estaciones en la entrada de Cádiz con concentraciones más bajas que reflejan también una granulometría muy diferente a la del resto, (Figura 8.3), el valor medio de toda la zona es 53,15 mg/kg. p.s. Los valores más elevados en el muestreo de 2010 representado en la figura 8.2 corresponden al grupo de estaciones situados en las proximidades de la desembocadura del Guadalquivir. Cabe destacar sin embargo que,



como sucedía con el Hg, históricamente se han encontrado valores más elevados en las proximidades de Huelva que no han sido incluidas en el estudio del 2010.

Aproximadamente la mitad (57,1 %) de las muestras presentan valores superiores al ERL (46,7 mg/kg. p.s.), 14,3 % inferiores al BAC y el 28,6% de las mismas entre este valor y el del ERL.

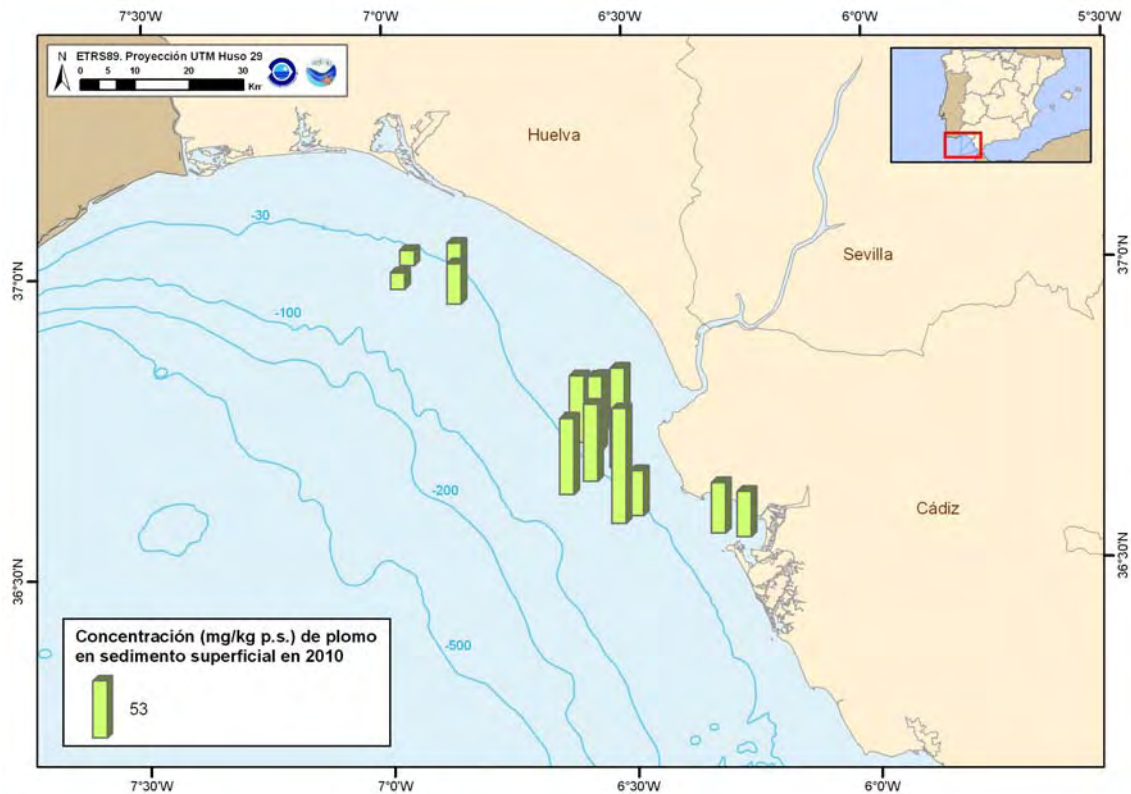


Figura 8.3. Distribución de la concentración de plomo (mg/kg p.s.) en sedimento superficial de la demarcación sudatlántica (2010).

En la Figura 8.4, se muestra la distribución de estaciones (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial) para el Hg, Cd y Pb según el criterio de evaluación propuesto.



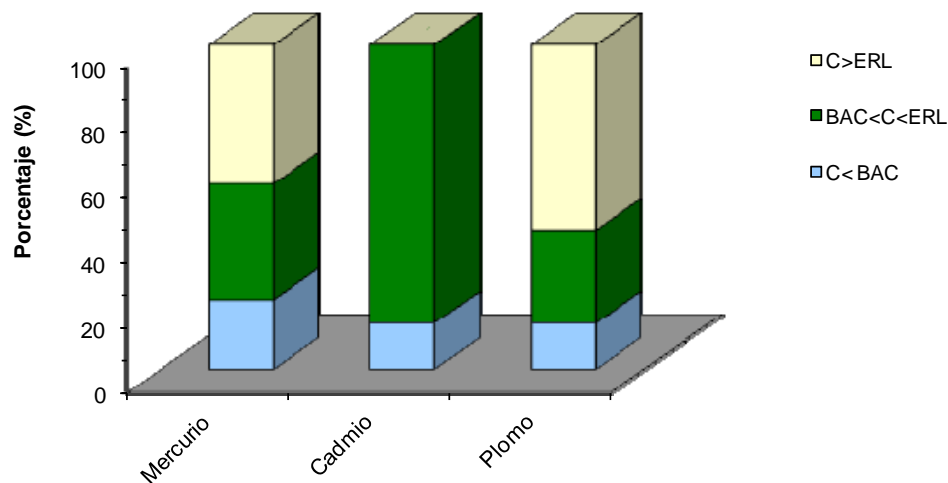


Figura 8.4. Distribución de concentración (C) de Hg, Cd y Pb en sedimentos superficiales (expresada en porcentaje respecto al total de muestras de la distribución espacial 2010) según los criterios de evaluación propuestos.

#### *Tendencias temporales*

En la zona costera de esta demarcación, en general, no se detectan tendencias claras para ninguno de los 3 metales analizados en los 5 años que se ha llevado a cabo el estudio (2005-2010). Para el Hg el rango de este quinquenio es 0,073-0,483 mg/kg p.s., Para el Cd, el valor máximo y mínimo es 0,223 y 0,054 mg/kg p.s. respectivamente y ningún año ha sido superado el ERL (1,2 mg/kg p.s.). Los niveles de Pb oscilan entre 10,3 y 106 mg/kg p.s. durante los años de estudio.

#### **8.2.4.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**

##### ***PAHs en sedimentos superficiales***

##### *Distribución espacial*

Un parámetro frecuentemente utilizado para comparar la contaminación por hidrocarburos es la suma de los PAHs analizados, este es un dato global con el que se pierde alguna información pero aporta una visión general de la situación que se pretende conocer. En este caso, la suma de PAHs resulta útil ya que se trata de una zona limitada en la que se han analizado en todas las estaciones los 13 hidrocarburos citados en el apartado 2.2.3.2 Así pues, se puede apreciar (Figura 8.5) que la suma de



los 13 PAHs presenta valores que como cabía esperar, son más elevados en las zonas más próximas a la costa, donde la influencia antropogénica es más notable debido a la existencia de vertidos urbanos, actividades relacionadas con la existencia de instalaciones portuarias y/o aportes de ríos. Ejemplos de esta situación son las estaciones próximas a Huelva y a la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel y la estación situada en el interior de la Bahía de Cádiz, una zona relativamente cerrada que soporta un intenso tráfico marítimo además de la proximidad de un núcleo urbano importante. El rango de valores para este parámetro se sitúa entre 19.4 y 161  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.

Estos resultados son similares a los publicados en trabajos realizados en el interior de las rías de Cádiz y Huelva (Cesar *et al.* 2007), en el que el rango de valores para PAHs está comprendido entre 74 y 298  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. Además, según otros investigadores, las concentraciones de PAHs registradas en el Caño Sancti Petri y en el río Guadalete, ambos en las proximidades de Cádiz, son 210 y 69  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectivamente. (Lara-Martín *et al.* 2005).

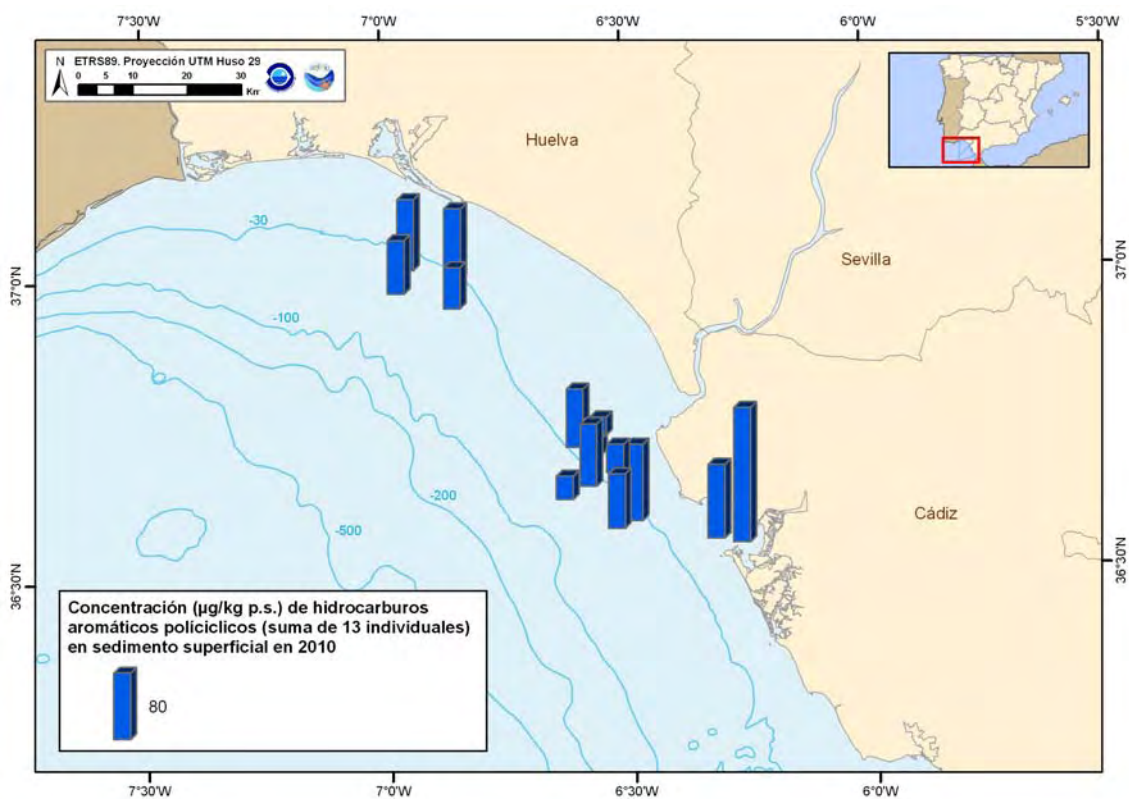


Figura 8.5. Distribución de la concentración total (suma de 13 PAHs individuales) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) en sedimentos superficiales de la demarcación sudatlántica (2010).

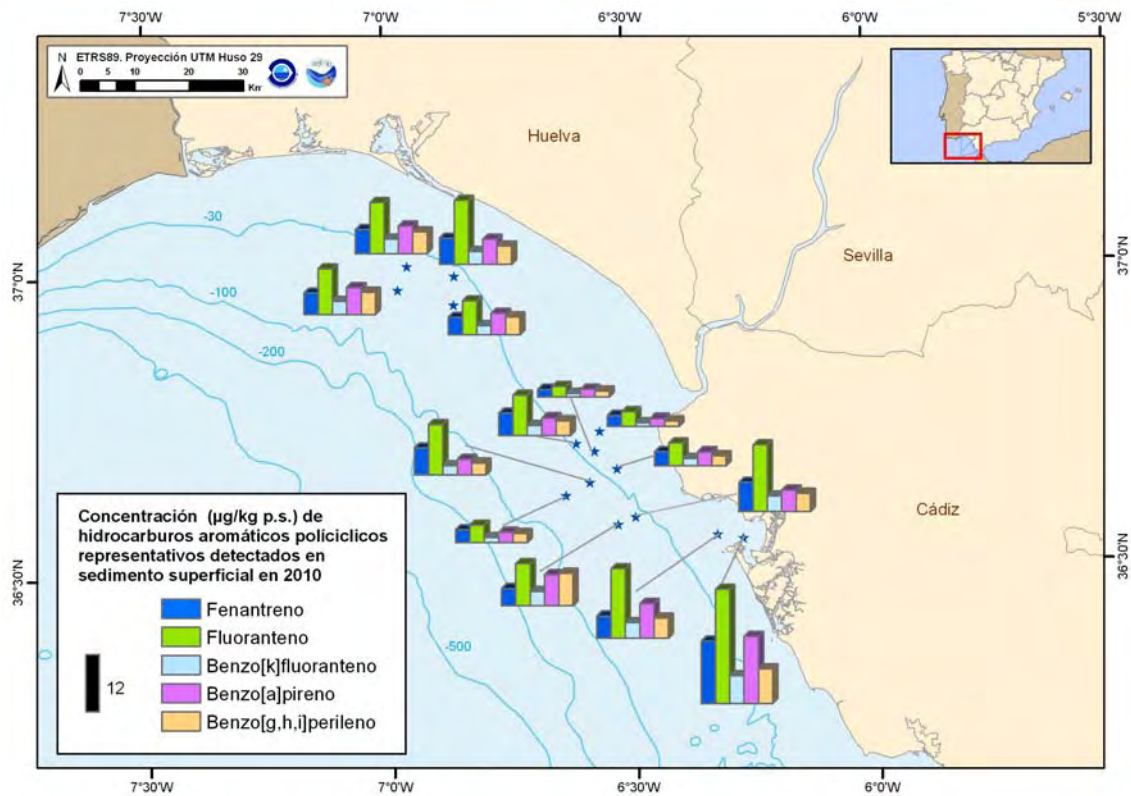


Figura 8.6. Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ ) en sedimentos superficiales de la demarcación sudatlántica (2010).

Analizando los resultados obtenidos para cada PAH, se observa que los que aparecen en mayor proporción son el pireno y el fluoranteno, coincidiendo con los dos mayoritarios citados en otro estudio consultado (Lara-Martín et al. 2005). La distribución espacial de estos compuestos individuales (Figura 8.6) es muy similar a la encontrada en el caso de la suma de 13 PAHs.

La proporción de cada hidrocarburo individual en el sedimento y, sobre todo, las relaciones isoméricas de ciertos compuestos, pueden dar idea del origen de los 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  $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ ) indican que, en este caso, estas relaciones muestran un origen claramente antropogénico: quema de combustibles fósiles, madera o materia orgánica en general.

Examinando individualmente los resultados de los PAHs se puede hacer una valoración del estado actual de la zona, considerando solo aquellos compuestos para los que existen valores BAC aportados por España a la Comisión OSPAR y los valores ERL que se usaron en el QSR 2010 a falta de EACs utilizables.



Comparando las concentraciones de los PAHs estudiados con los valores de referencia citados, se comprueba (Figura 8.7) que en todos los casos son inferiores a los ERLs. Además se constata que los valores son un orden de magnitud inferiores al ERL para el antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno y dos órdenes de magnitud para el resto de los PAHs estudiados, por lo que, en general, los valores están muy alejados de lo que puede considerarse nocivo para el ecosistema.

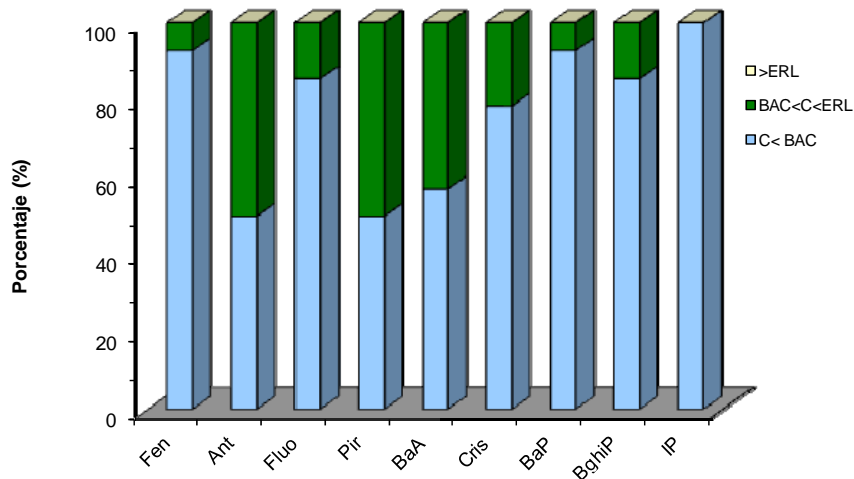


Figura 8.7. Distribución de concentración (C) de fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cris) benzo[a]pireno (BaP), benzo[g,h,i]perileno (BghiP) e indeno(1,2,3-cd)pireno (IP) en sedimentos superficiales (expresada en porcentaje respecto al total de muestras) de la distribución espacial 2010 según los criterios de evaluación propuestos.

En cuanto a los valores BAC (Figura 8.7), el porcentaje de valores que lo superan es diferente para cada uno de los compuestos estudiados, en el caso del antraceno, pireno y benzo(a)antraceno se sitúa en torno al 50% mientras que para el resto los valores son más bajos y están en el rango desde 21,4% (criseno) hasta el 0% en el caso del indeno (1,2,3-cd)pireno.

Estos resultados indican una contaminación muy baja en la zona de estudio, con valores que, en la mayoría de los casos, están muy próximos a los BAC o incluso por debajo de ellos.

### *Tendencias temporales*

Con el fin de conocer la tendencia temporal de la contaminación por PAHs en la demarcación sudatlántica y determinar, en caso de que exista tendencia, si ésta es



positiva o negativa se ha hecho un estudio de los últimos 5 años de datos procedentes de esta zona.

De nuevo, la suma de los 13 PAHs analizados proporciona una visión global del objetivo que se persigue. En base a este parámetro, en algunas de las estaciones más exteriores se puede apreciar una tendencia negativa mientras que en la estación situada frente a Rota la tendencia es positiva. El análisis estadístico muestra que son el antraceno, fluoranteno, pireno y benzo(e)pireno los PAHs que individualmente presentan una tendencia positiva en el punto citado.

En la mayoría de los casos no se aprecia una tendencia significativa y los niveles de PAHs presentan variaciones sin llegar a definir una tendencia ascendente o descendente.

#### **8.2.4.1.3. Compuestos organoclorados**

##### ***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 esta demarcación, siendo los datos más recientes los obtenidos durante 2010 en 14 puntos que cubren el área entre Huelva y Cádiz. (Figura 8.9).

Las concentraciones de PCBs oscilan entre el máximo de 5.93  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. y el mínimo de 0.202  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. predominando los valores más altos en las zonas de la ría de Huelva y el puerto de Cádiz.

Comparando con los valores de referencia establecidos para la suma de 7 CBs, ya que no existen para los CBs individuales, se constata que ningún valor de los encontrados supera el ERL, estando la mayoría (78,57%) por encima del BAC y un 21,43% por debajo del BAC. (Fig. 8.8).

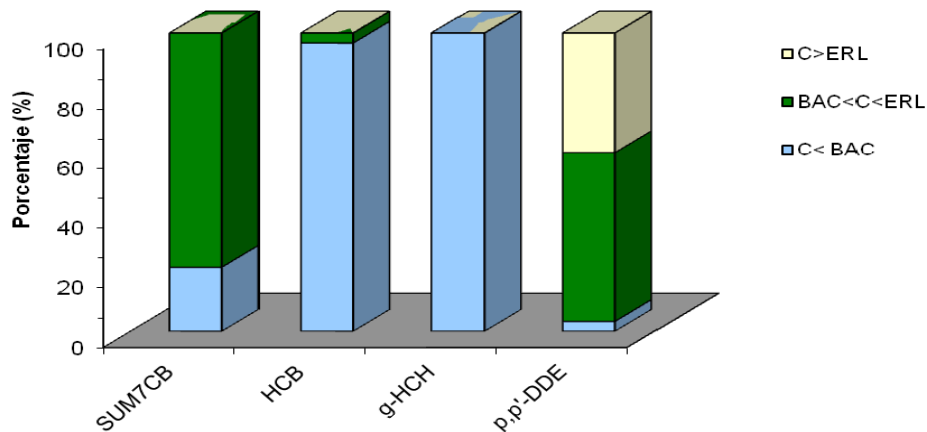


Figura 8.8. Distribución de concentración (C) de suma de 7 CBs, HCB, g-HCH y pp'-DDE en sedimentos superficiales (2010) según los criterios de clasificación BAC/EAC propuestos por OSPAR (QSR 2010).

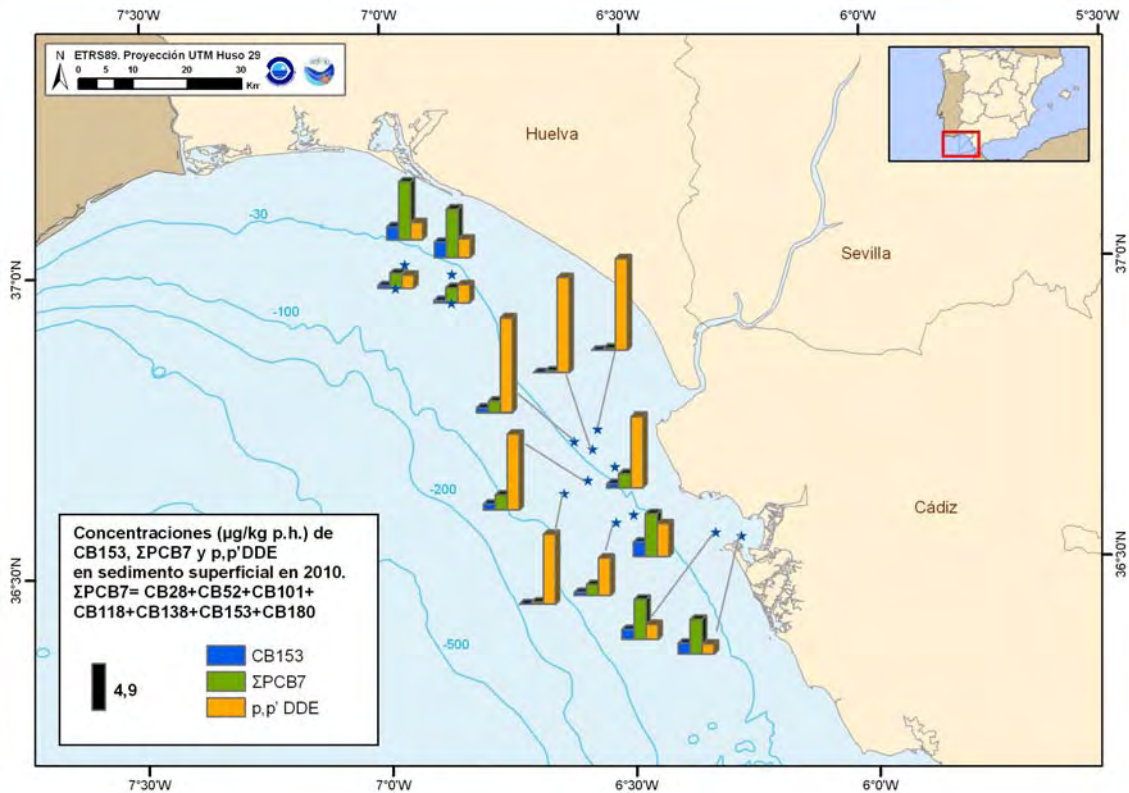


Figura 8.9. Distribución de la concentración ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ ) de CB153,  $\Sigma\text{PCB7}$  y p,p'-DDE (multiplicado por factor 10) en sedimentos superficiales de la demarcación sudatlántica (2010).

En relación con los pesticidas clorados, las concentraciones encontradas en los sedimentos superficiales de la costa sudatlántica presentan unos valores bajos



prácticamente residuales si bien se nota todavía una incidencia importante del DDT y sus metabolitos con un 40% de concentraciones por encima del ERL y sólo un 3,33% por debajo del BAC. También cabe destacar que estos valores altos se presentan todos en una zona intermedia lo que indica una acumulación histórica de este tipo de compuestos en esa zona, mientras que en el resto se aprecia que la contaminación reciente disminuyó de forma importante.

#### *Tendencias temporales*

Durante el período 2005-2010 se han estudiado las tendencias temporales de los PCBs en sedimentos superficiales de esta zona. En la mayoría de las estaciones se detectan algunas tendencias significativas crecientes para los PCBs. Por el contrario para los OCPs en la mayor parte de las estaciones no se observan tendencias significativas importantes.

#### **8.2.4.1.4. Compuestos organobromados**

##### ***BDEs en mejillón***

##### *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 sudatlántica en 2010.

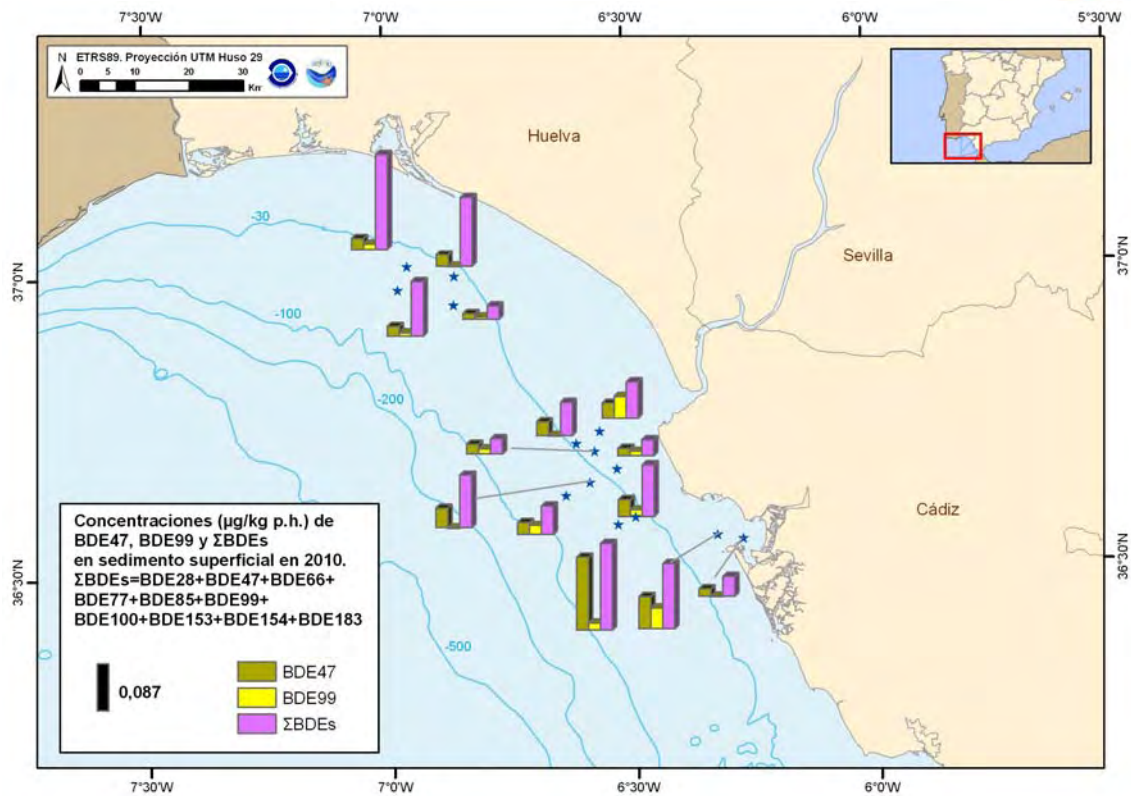


Figura 8.10. Mapa de Concentraciones ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ ) de BDE47, BDE99 y  $\Sigma\text{BDEs}$  en sedimento superficial en 2010.

En general, se observa que las concentraciones de BDEs presentan valores bajos cuyo rango, para la suma de BDEs, varía entre 0,024 y 0,174  $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$  y con un valor medio en toda la costa de 0,083  $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$  El máximo se encuentra en la zona de la desembocadura de la ría de Huelva lo cual era de esperar dada la importante influencia antropogénica e industrial de esta área.

#### *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**

##### ***Tributilestaño en biota y sedimentos superficiales***





Existe escasa información publicada sobre el contenido de TBT en matrices marinas procedentes de esta demarcación. Un artículo reciente (Garg et al, 2009) presenta resultados de contenido en tributilestaño (TBT), dibutilestaño (DBT) y monobutilestaño (MBT) en sedimentos superficiales de seis zonas del Golfo de Cádiz que incluyen puertos con elevado tráfico marítimo, puertos pesqueros, áreas industriales con descarga de efluentes, canales y áreas sin actividad marítima. El rango de concentraciones medidas varió entre <L.D.-573 ng Sn/g p.s. para el TBT, <L.D.-439 ng Sn/g p.s. para DBT y <L.D.-797 ng Sn/g p.s. para el MBT. Las mayores concentraciones de compuestos butilados de estaño aparecen en aquellas estaciones situadas en puertos pesqueros o deportivos. Los niveles medidos en esta zona son superiores a los que en algunos países se considera que pueden causar un riesgo ecotoxicológico para las especies bentónicas (ANZECC/ARMCANZ 2000).

Existen otros estudios de contenido de compuestos butilados de estaño en biota (Gómez-Ariza et al, 2000; Gómez-Ariza et al, 2001) procedente de esta demarcación. Estos estudios corresponden a muestreos llevados a cabo durante los años 1993, 1994 en un caso y de forma cuatrimestral entre 1991 y 1998 en el otro caso. En este estudio se constata que los niveles de TBT en *Venerupis decussata* descienden en los últimos años como consecuencia de la prohibición del uso del TBT.

## **8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes**

### **8.2.5.1. Biomarcadores**

Los estudios publicados sobre los efectos biológicos de los contaminantes en la demarcación sudatlántica se centran en zonas costeras sujetas a diferentes tipos de presiones antropogénicas, en particular en las Bahías de Huelva y Cádiz. Por lo tanto, la información disponible solo nos permite obtener una visión sesgada de los efectos biológicos de los contaminantes, y no es posible realizar una evaluación del estado actual de toda la demarcación.

#### **8.2.5.1.1. Etoxiresorufina-O-desetilasa (EROD)**

Jiménez-Tenorio *et al.* (2007) expusieron juveniles de dorada (*Sparus aurata*) a sedimentos recogidos en las Bahías de Huelva y Cádiz y encontraron una inducción significativa de esta enzima en 3 de las 5 estaciones estudiadas, caracterizadas por



elevadas concentraciones de PAHs y PCBs. Otros trabajos han utilizado la actividad EROD en varias especies de invertebrados (*Arenicola marina*, *Ruditapes philippinarum*, *Scrobicularia plana*, *Carcinus maenas*,) para caracterizar la toxicidad de sedimentos contaminados. La actividad EROD en poliquetos (*A. marina*) y bivalvos (*R. philippinarum*, *S. plana*), expuestos en el campo o en laboratorio a sedimentos de la Bahía de Cádiz, no se vio alterada. Sin embargo, individuos de las mismas especies expuestos a sedimentos de la Bahía de Huelva, mostraron una inducción significativa de la actividad de esta enzima que se asocia a la presencia de contaminantes orgánicos (Pérez *et al.*, 2004; Martín-Díaz *et al.*, 2008; Ramos-Gómez *et al.*, 2011). Por otro lado Ramos-Gómez *et al.* (2008) y Montes-Nieto *et al.* (2010) encontraron una inhibición significativa de la actividad EROD en cangrejo común (*C. maenas*) y en *A. marina* expuestos en el campo a sedimentos de la Bahía de Huelva y del Estuario del Río Guadalete, indicando un efecto tóxico causado por los elevados niveles de metales pesados en ambas zonas.

#### **8.2.5.1.2. Glutación-S-transferasa (GST)**

La determinación de la actividad de la GST en diferentes invertebrados marinos (*Mytilus galloprovincialis*, *Ruditapes philippinarum*, *Scrobicularia plana*, *Crassostrea angulata*, *Carcinus maenas*, *Arenicola marina*, *Nereis diversicolor*) y peces (*Solea senegalensis*), se ha utilizado en varios estudios de evaluación de la contaminación marina en las Bahías de Huelva y Cádiz (Perez *et al.*, 2004; Funes *et al.*, 2006; Martín-Díaz *et al.*, 2008; Ramos-Gómez *et al.* 2008, 2011; Solé *et al.*, 2009; Montes-Nieto *et al.*, 2010; Oliva *et al.*, 2010). En estos estudios se encontró una inducción de la GST en diferentes puntos que se corresponde con elevadas concentraciones de metales y PAHs.

La actividad de GST en *M. galloprovincialis* recogidos en Punta Umbría (98,5 nmol/min/mg prot) fue significativamente superior a la de mejillones de Isla Cristina (72,2 nmol/min/mg prot) (Funes *et al.*, 2006). En ambos casos se trata de valores superiores al valor medio de la actividad GST en mejillón de la demarcación noratlántica (57 nmol/min/mg prot).

#### **8.2.5.1.3. Glutación Peroxidasa (GPx)**



La determinación de la actividad de la GPx en diferentes invertebrados marinos (*Mytilus galloprovincialis*, *Ruditapes philippinarum*, *Scrobicularia plana*, *Crassostrea angulata*, *Carcinus maenas*, *Nereis diversicolor*) y peces (*Solea senegalensis*), también se ha utilizado en varios estudios de evaluación de la contaminación marina en las Bahías de Huelva y Cádiz (Perez *et al.*, 2004; Funes *et al.*, 2006; Martín-Díaz *et al.*, 2008; Montes-Nieto *et al.*, 2010; Oliva *et al.*, 2010). Solo Funes *et al.* (2006) y Martín-Díaz *et al.* (2008) encontraron inducción de la actividad GPx en la ostra *C. angulata*, en la almeja japonesa *R. philippinarum* y en el cangrejo *C. maenas*, asociada a los elevados niveles de metales del Puerto de Cádiz y de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel.

La actividad de la GPx en *M. galloprovincialis* recogidos en Punta Umbría e Isla Cristina fue similar ( $\approx$  75-80 nmol/min/mg prot) (Funes *et al.*, 2006). En ambos casos se trata de valores muy superiores al valor medio de la actividad GPx en mejillón de la demarcación noratlántica (25 nmol/min/mg prot).

#### **8.2.5.1.4. Acetilcolinesterasa (AChE)**

La determinación de la actividad AChE en *Carcinus maenas*, *Scrobicularia plana* y *Nereis diversicolor*, ha sido utilizada en estudios de evaluación de la contaminación marina en las Bahías de Huelva y Cádiz (Perez *et al.*, 2004; Solé *et al.*, 2009; Montes-Nieto *et al.*, 2010). Perez *et al.* (2004) y Solé *et al.* (2009) centran su estudio en la Bahía de Cádiz, y obtienen una inhibición de esta enzima para las dos especies estudiadas (*S. plana* y *N. diversicolor*), que puede estar relacionada con la contaminación por metales pesados y pesticidas. Curiosamente, Montes-Nieto *et al.* (2010) obtuvieron una inducción significativa de la AChE en *C. maenas* recogido en el Estero Domingo Rubio (Huelva), debido a un efecto combinado de exposición a mezclas de diferentes xenobióticos.

#### **8.2.5.4. Bioensayos de toxicidad**

##### **8.2.5.4.1. Bioensayo embrio-larvario con erizo de mar**

Salamanca *et al.* (2009) utilizaron el bioensayo embrio-larvario con erizo de mar (*Paracentrotus lividus*) para evaluar la toxicidad de sedimentos recogidos en los puertos de Huelva y Cádiz. Los resultados obtenidos indican que sólo los puntos localizados en la proximidad al puerto de Huelva presentan una baja calidad



ecotoxicológica, según los criterios desarrollados por Durán y Beiras (2010) (Figura 8.10).

#### **8.2.5.4.2. Bioensayo de supervivencia de anfípodos**

En cuanto a los bioensayos con anfípodos (*Corophium* sp), ninguna de las 7 estaciones costeras estudiadas en la demarcación sudatlántica por la Universidad de Vigo y el IEO mostró una disminución significativa de la supervivencia y, por lo tanto, se pueden considerar de buena calidad ecotoxicológica en base a los criterios desarrollados por el ICES (ICES, 2008) para este bioensayo (Figura 8.10).

#### **8.2.5.4.3. Bioensayo de fecundidad de copéodos**

El bioensayo de fecundidad de hembras del copéodo *Tisbe battagliai* también ha sido utilizado para evaluar la toxicidad de sedimentos recogidos en las Bahías de Huelva y Cádiz, y en la desembocadura del Río Guadalquivir (Araújo *et al.*, 2009, 2010). Según los criterios propuestos por Araújo *et al.* (2009) los sedimentos muestreados en 6 de los 10 sitios del interior de la Bahía de Cádiz se pueden clasificar como moderadamente tóxicos, mientras que solo uno de los sitios se clasificó como muy tóxico (Figura 8.10). Utilizando los mismos criterios, los sedimentos recogidos en la Bahía de Huelva presentarían un gradiente de toxicidad, desde el interior hacia el exterior, de moderadamente hasta extremadamente tóxicos, mientras que los sedimentos recogidos en la desembocadura del río Guadalquivir se clasificarían como moderadamente tóxicos.

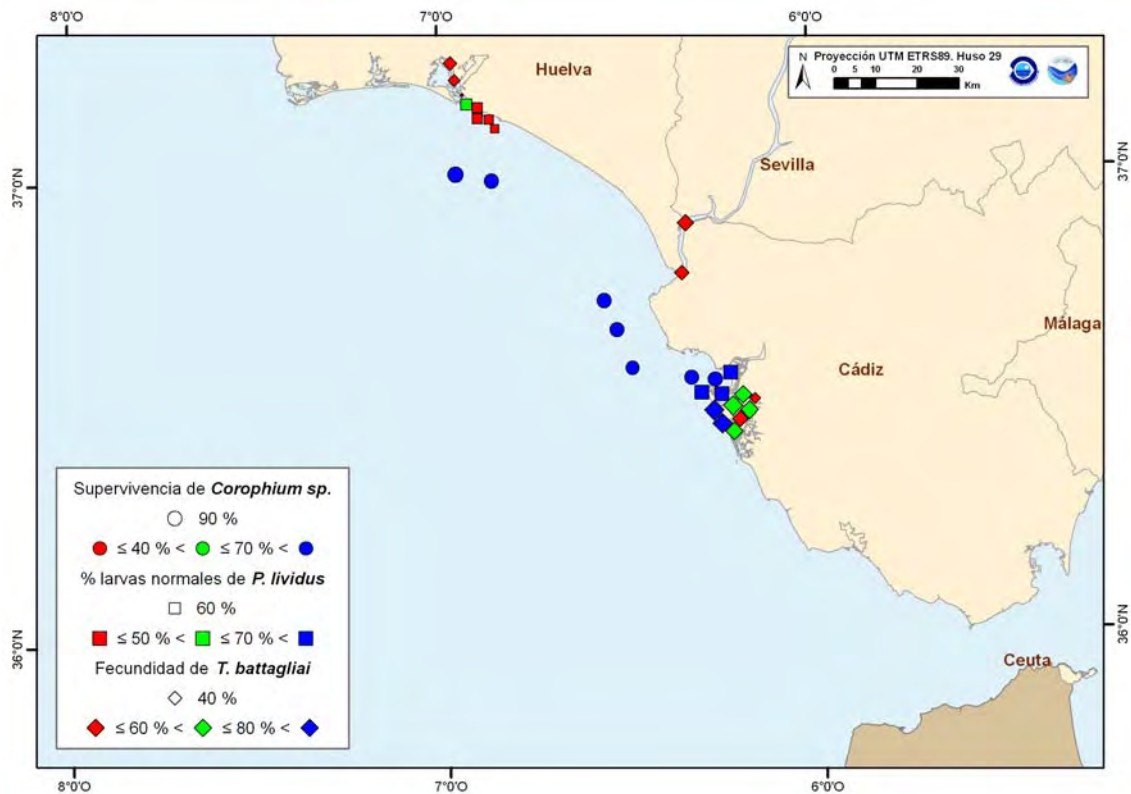


Figura 8.10. Supervivencia de anfípodos, *Corophium sp.*, expuestos durante 10 días a sedimentos recogidos en la demarcación sudatlántica. Azul: supervivencia >60%; verde: supervivencia 60-40%; rojo: supervivencia <40% (ICES, 2008). Porcentaje de larvas normales de erizo de mar, *Paracentrotus lividus*, después de la exposición de los embriones a los elutriados de sedimentos recogidos en la demarcación sudatlántica durante 48 h. Azul: % larvas >70% del control; verde: % larvas 70-50% del control; rojo: % larvas <50% del control (Durán y Beiras, 2010). Fecundidad de hembras del copépodo *Tisbe battagliai* expuestas a los elutriados de sedimentos recogidos en la demarcación sudatlántica. Azul: fecundidad >80% del control; verde: fecundidad 80-60% del control; rojo: fecundidad <60% del control.

### 8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo

Independientemente de los efectos físicos, los efectos biológicos que experimenta el medio marino por la contaminación de derivados de hidrocarburos repercuten negativamente sobre la supervivencia del fitoplancton y de la flora bentónica. Respecto a la fauna, las mareas negras pueden provocar verdaderas catástrofes a especies sedentarias y/o migradoras de un entorno afectado. Aparte de las aves marinas, el crudo afecta a tortugas, cetáceos, focas, crustáceos, gasterópodos, cefalópodos y especies piscícolas.



### **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 sudatlántica, cubren los compartimentos de agua y sedimento así como ciertos parámetros dentro de cada compartimento (concentraciones contaminantes en agua y sedimento, 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. Además, sería recomendable incluir de forma rutinaria, bioensayos con elutriados en el seguimiento de la contaminación realizado con sedimentos.

Por último, señalar que a día de hoy no se dispone de información detallada de los efectos biológicos causados por los vertidos de petróleo, al menos de modo estandarizado.



### **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 8.12 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 sudatlántica. Siendo de este modo muy fácil observar qué parámetros son los que presentan más problemas en la demarcación.

Como en este caso solamente se ha estudiado una matriz para cada uno de los contaminantes estudiados este primer gráfico no implica ningún paso de integración.

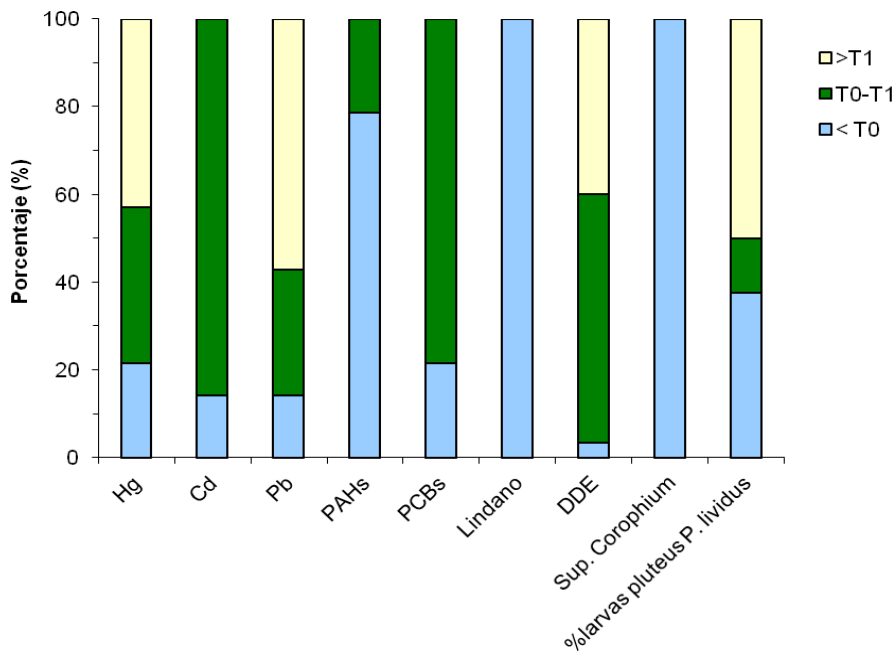


Figura 8.12. Valoración de los datos de contaminantes y efectos biológicos disponibles de la franja costera de la demarcación sudatlántica según los criterios de evaluación propuestos.

Como se puede observar en la Figura 8.12 ninguno de los puntos de muestreo de esta demarcación presenta niveles de cadmio, PAHs, PCBs 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 43% de los casos para el mercurio, el 57% para el plomo, y el 40% para el DDE.

Con respecto a los indicadores de efecto se superan los valores  $T_1$  (50%) en el caso de los estudios sobre el porcentaje de larvas pluteus de *P. lividus*.

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



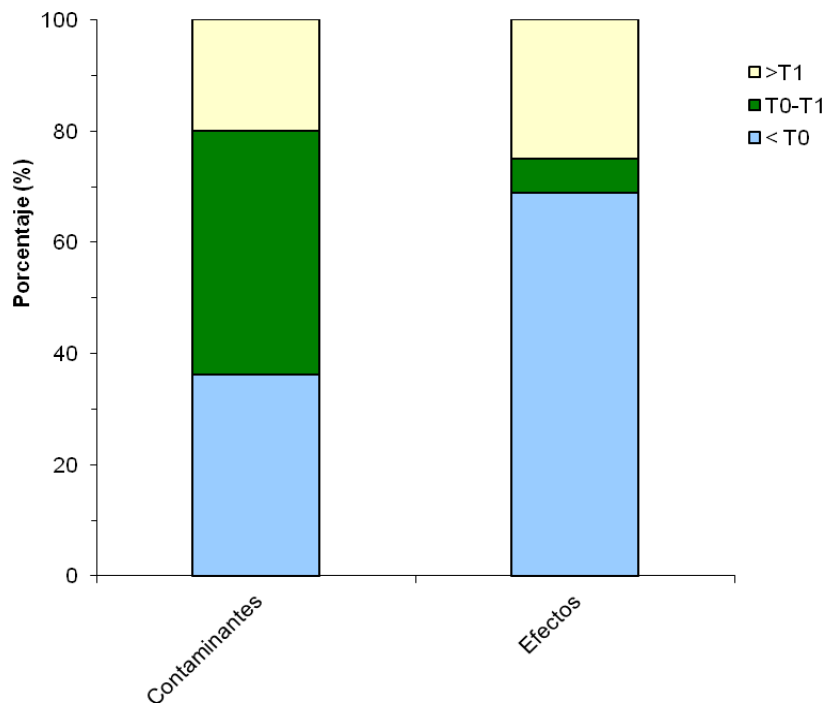


Figura 8.13. Valoración integrada de los indicadores de contaminación, exposición y efectos de la demarcación noratlántica según los criterios de evaluación propuestos.

Como se puede observar en los gráficos en un 20% de las estaciones para los contaminantes y en un 25% para los efectos biológicos se superan los valores que se establecen como  $T_1$ .

En el caso de los contaminantes estos valores superiores al  $T_1$  tienen su origen en los datos de metales y de pesticidas organoclorados. En los estudios de efectos biológicos, los incumplimientos son debidos a los estudios de las larvas plúteus de *P. lividus*.

## 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 15 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 8.3 y 8.4.

Con este criterio podemos concluir que, con los datos disponibles para esta demarcación, y dado que se supera el valor  $T_1$  en el 20% de los casos para los contaminantes, no se estaría alcanzando el BEA propuesto.

En este caso no ha sido posible evaluar indicadores de exposición y en cuanto a los de efectos, se supera el valor  $T_1$  en en el 25% 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 aquellas zonas que presentan una tendencia estadísticamente significativa para alguno de los contaminantes estudiados deben ser abordadas individualmente.

Cabe destacar de nuevo que los programas de vigilancia llevados a cabo en esta demarcación están enfocados en buena medida al control de las zonas más impactadas y, por tanto, las conclusiones que se obtienen en la evaluación de los datos así obtenidos es probable que estén sesgadas y que la situación a nivel de toda la demarcación no sea tan negativa.

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*

<b>Nombre común</b>	<b>Nombre científico</b>
Anfípodo	<i>Corophium</i> sp.
Copépodo	<i>Tisbe battagliai</i>
Dorada	<i>Sparus aurata</i>
Erizo de mar	<i>Paracentrotus lividus</i> <i>Echinus esculentus</i>
Merluza	<i>Merluccius merluccius</i>
Mejillón	<i>Mytilus galloprovincialis</i> <i>Crassostrea virginica</i> <i>Venerupis decussata</i> <i>Scrobicularia plana</i> <i>Ruditapes philippinarum</i> <i>Arenicola marina</i> <i>Carcinus maenas</i> <i>Ruditapes philippinarum</i> <i>Scrobicularia plana</i> <i>Crassostrea angulata</i> <i>Arenicola marina</i> <i>Nereis diversicolor</i> <i>Solea senegalensis</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
EACs	Criterios de Valoración Ambientales definidos por OSPAR
EcoQO	Objetivo de calidad ecológico (Ecological Quality Objective), definido en OSPAR y de aplicación en el Mar del Norte.
ERL	Effects Range-Low. 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	Joint Research Centre
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
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
- ANZECC/ARMCANZ (2000) Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. . Australian and New Zealand Environment and Conservation Council/Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra
- Araújo C.V.M, Diz FR, Laiz I, Lubián LM, Blasco J, Moreno-Garrido I. 2009. Sediment integrative assessment of the Bay of Cádiz (Spain): An ecotoxicological and chemical approach. *Environ Int* 35:831-841.
- Araújo C.V.M, Diz F.R., Tornero V., Lubián L.M., Blasco J, Moreno-Garrido I. 2010. Ranking sediment samples from three Spanish estuaries in relation to its toxicity for two benthic species: the microalga *Cylindrotheca closterium* and the copepod *Tisbe battagliai*. *Environ Toxicol Chem* 29:393-400.
- 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.
- Cabrera F, Conde B, Flores V. 1992. Heavy Metals in the Surface Sediments of the Tidal River Tinto (SW Spain). *Fresenius Envir. Bull.* 1:400-405.
- Calow, P. (1993). General Principles and Overview. En: Handbook of ecotoxicology I. Blackwell Scientific Publications Ltd. Calow, P. Ed., Cambridge. pp. 1-5.
- Cesar A, Choueri RB, Riba I, Morales-Caselles C, Pereira CDS, Santos AR, Abessa DMS, DelValls TA (2007) Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and Sao Vicente estuarine system). *Environment International* 33 (4):429-435
- Confederación\_Hidrográfica\_del\_Guadalquivir (2008) Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Guadalquivir. *Documento Inicial de Evaluación Ambiental Estratégica*.
- Confederación\_Hidrográfica\_del\_Guadiana (2009) Esquema de temas importantes Demarcación Hidrográfica del Guadiana.
- Crowe TP, Smith EL, Donkin P, Barnaby DL, Rowland SJ. 2004. *J Appl Ecol* 41:114-123.
- Darnerud PO. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int* 29:841-853



- De Wit CA. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46:583-624
- 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.
- Funes V., Alhama J., Navas J.I., López-Barea J., Peinado J. 2006. Ecotoxicological effects of metal pollution in two mollusc species from the Spanish South Atlantic littoral. *Environ Pollut* 139:214-223.
- 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.
- Garg A, Anton-Martin R, Garcia-Luque E, Riba I, DelValls T (2009) Distribution of butyltins (TBT, DBT, MBT) in sediments of Gulf of Cádiz (Spain) and its bioaccumulation in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology* 18 (8):1029-1035
- Grande JA, Borrego J, Morales JA. (2000). A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39:1095-1101.
- 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. 2010. Report of the Joint ICES/OSPAR Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 25–29 January, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2010/ACOM:30. 211 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.
- 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.
- Jiménez-Tenorio N., Morales-Caselles C., Kalman J., Salamanca M.J., González de Canales M.L., Sarasquete C., Del Valls T.A. 2007. Determining sediment quality for regulatory purposes using fish chronic bioassays. *Environ Int* 33:474-480.
- Junta\_de\_Andalucía (a) Anejo 8. Objetivos medioambientales y exenciones. Demarcación Hidrográfica del Guadalete y Barbate. Apéndice 8.4. Evaluación del estado y prórrogas y exenciones de las masas de agua de transición y costeras. . In: Memoria de la demarcación hidrográfica del Guadalete y Barbate. Consejería de Medio Ambiente, España.



Junta\_de\_Andalucía (b). Anejo 8. Objetivos medioambientales y exenciones. Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras. Apéndice 8.4 Evaluación del estado y prórrogas y exenciones de las masas de agua de transición y costeras. In: Memoria de la demarcación Tinto, Odiel y Piedras. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía, España.

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.

Lara-Martin PA, Gomez-Parra A, Petrovic M, Barcelo D, Gonzalez-Mazo E (2005) Distribution of organic pollutants in coastal sediments of Cadiz Bay (SW Spain). *Cienc Mar* 31 (1B):203-212

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. and 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 S-transferases: Purification, characterization and induction. *Marine Environmental Research* 24, 97-100.

Ligero RA, Casas-Ruiz M, Barrera M, López-Aguayo F, Sales D, García D. 2004. Environmental impact of unleaded gasolines in the bay of Cádiz (Spain). *Environment International* 30:99-104.

Livingstone, D.R., Garcia Martinez, P., Michel, X., Narbonne, J.F., O'hara, S., Ribera, D., and 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-González, N. 2009 Estudio de marcadores ambientales sedimentarios y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Ph.D. Thesis, Universidad de Huelva, 152 p.

Martín-Díaz, M., Blasco, J., Sales, D., DelValls, T. 2008. Field validation of a battery of biomarkers to assess sediment quality in Spanish ports. *Environ Pollut* 151: 631-640.

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.

Montes-Nieto, R.M., García-Barrera, T., Gómez-Ariza, J.-L., López-Barea, J. 2010. Environmental monitoring of Domingo Rubio stream Huelva Estuary (SW Spain) by combining conventional biomarkers and proteomic analysis in *Carcinus maenas*. *Environ Pollut* 158:401-408.





- Morillo J, Usero J, Gracia I. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55:431-442.
- Morillo J, Usero J, El Bakouri H. 2008. Biomonitoring of heavy metals in the coastal waters of two industrialised bays in southern Spain using the barnacle *Balanus amphitrite*. *Chemical Speciation and Bioavailability* 20(4):227-237.
- 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.
- Oliva M., González de Canales M.L., Gravato C., Guilhermino L., Perales J.A. 2010. Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (*Solea senegalensis*) from a Huelva estuary (SW Spain). *Ecotox Environ Safety* 73:1842–1851
- 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 (2008) CEMP Assessment Manual. Co-ordinated Environmental Monitoring Programme Assessment Manual for contaminants in sediment and biota. Monitoring and Assessment Series. OSPAR, London, 2008.
- OSPAR (2010). Quality Status Report 2010. OSPAR Commission, London. 176 pp .
- Pérez, E., Blasco, J., Solé, M. 2004. Biomarker responses to pollution in two invertebrate species: *Scrobicularia plana* and *Nereis diversicolor* from the Cádiz bay (SW Spain). *Mar Environ Res* 58:275-279.
- 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.
- Periáñez R. 2009. Environmental modelling in the Gulf of Cadiz: Heavy metal distributions in water and sediments. *Science of the Total Environment* 407(10):3392-3406.
- Prytherch H. (1924). Experiments in the artificial propagation of oysters. App. 11, Report. US Com. of Fisheries for 1923. B.F. Doc. 961.
- Ramos-Gómez, J., Martín-Díaz, M.L., Rodríguez, A., Riba, I., DelValls, T.A. 2008. In situ evaluation of sediment toxicity in Guadalete Estuary (SW Spain) after exposure of caged *Arenicola marina*. *Environmental Toxicology* 23:643-651.
- Ramos-Gómez, J., Martins, M., Raimundo, J., Vale, C., Martín-Díaz, M.L., DelValls, T.A. 2011. Validation of *Arenicola marina* in field toxicity bioassays using benthic cages: Biomarkers as tools for assessing sediment quality. *Mar Pollut Bull* 62:1538-1549.



- 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.
- Riba I, Blasco J, Jimenez-Tenorio N, DelValls TA. 2005. Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW, Spain). *Chemosphere* . Vol. 58, 5.
- Rodriguez-Obeso O, Alvarez-Guerra M, Andres A, DelValls TA, Riba I, Martin-Diaz ML, Viguri JR. 2007. Monitoring and managing sediment quality and impact assessment in Spain in the past 10 years. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 26(3):252-260.
- Ruiz, F., Borrego, J., González-Regalado, M.L., López-González, N., Carro, B., Abad, M., 2008. Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 56, 1258–1264.
- Sáinz, A., Ruiz, F., 2006. Influence of the very polluted inputs of the Tinto–Odiel system on the adjacent littoral sediments of Southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 62, 1612–1622.
- Salamanca, M., Fernández, N., César, A., Antón, R., Lopez, P., Del Valls, Á. 2009. Improved sea-urchin embryo bioassay for in situ evaluation of dredged material. *Ecotoxicology*, 18:1051-1057.
- Solé, M., Kopecka-Pilarczyk, J., Blasco, J. 2009. Pollution biomarkers in two estuarine invertebrates, *Nereis diversicolor* and *Scrobicularia plana*, from a Marsh ecosystem in SW Spain. *Environment International* 35:523-531.
- Timbrell J.A., 2000. Principles of Biochemical Toxicology, Third Edition, Taylor and Francis, London.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., Emsbo-Mattingly, S.D., 2004. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterway. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2987-2994.
- Vidal-Liñán L., Bellas J., Campillo J. A., and 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.
- 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, FJ, Matthiessen, P, Law, RJ, Allen, YT, Thain, JE, Allchin CR, Jones BR. 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. and 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.

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.

Wolkers H, van Bavel B, Derocher AE, Wiig O, Kovacs KM, 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

Yunker, M.B., MacDonald, R.W., Vingarzanc, R. Mitchell, R., Goyettee, 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, 489-515.