

# CONTROL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES SEGÚN CONVENIO DE ESTOCOLMO Y MERCURIO EN HUEVOS DE LÁRIDOS: BASES DE DATOS, SERIES HISTÓRICAS Y GESTIÓN AMBIENTAL

SILVIA LACORTE<sup>1</sup>, RUBÉN BALLESTEROS<sup>2</sup>, PERE COLOMER<sup>3</sup>, PABLO ZAPATA<sup>4</sup>,  
ALEJANDRO DELGADO<sup>5</sup>, GENEROSA MARTRAT<sup>6</sup>, ESTEBAN ABAD<sup>7</sup>, SERGI DÍEZ<sup>8</sup>,  
FRANCISCO JAVIER SANTOS<sup>9</sup>, ALBERT BERTOLERO<sup>10</sup>

## RESUMEN

El objetivo del presente proyecto es realizar un seguimiento de la contaminación química causada por los Contaminantes Orgánicos Persistentes propuestos en el Convenio de Estocolmo y mercurio (Hg) utilizando huevos de gaviota (*Larus michahellis*) como bioindicadores de contaminación ambiental. Durante el periodo 2013-15 se ha realizado un muestreo anual de huevos de gaviota en el Parque Nacional de Islas Atlánticas de Galicia y en el Refugio Nacional de Caza de Islas Chafarinas. Los resultados demuestran una elevada y constante contaminación por bifenilos policlorados y pesticidas organoclorados, compuestos cuyo uso no está actualmente autorizado. En menor proporción se han detectado retardantes de llama bromados, compuestos perfluorados, parafinas cloradas y mercurio, asociado a su uso reciente en muchos productos de consumo y posterior vertido al medio. Finalmente, las dioxinas y furanos, que se generan principalmente en incineradoras, se han detectado en todas

<sup>1</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006133; Fax 932045904; Mail: slbqam@cid.csic.es

<sup>2</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006100; Fax 932045904; Mail: rbcqam@cid.csic.es

<sup>3</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006100; Fax 932045904; Mail: pcvqam@cid.csic.es

<sup>4</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006100; Fax 932045904; Mail: pzcqam@cid.csic.es

<sup>5</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006100; Fax 932045904; Mail: adsqam@cid.csic.es

<sup>6</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006133; Fax 932045904; Mail: gmceco@cid.csic.es

<sup>7</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006133; Fax 932045904; Mail: eaheco@cid.csic.es

<sup>8</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. Tel 934006133; Fax 932045904; Mail: sdsqam@cid.csic.es

<sup>9</sup> Departamento de Química Analítica, Universidad de Barcelona. Diagonal 645, 08028 Barcelona. Tel 934034874; Mail: javier.santos@ub.edu

<sup>10</sup> Associació Ornitològica Picampall de les Terres de l'Ebre, La Galera 53, 43870 Amposta. Tel 977705374; Mail: albertb@tinet.org

las muestras. Los Contaminantes Orgánicos Persistentes y el mercurio son neurotóxicos, inciden a nivel de disrupción endocrina y sistema inmunitario, y se traduce en efectos negativos sobre la reproducción y desarrollo. Además, se ha observado que la elevada concentración de DDTs en huevos de gaviota de las islas Chafarinas está asociada a una menor densidad de cáscara.

Se han identificado las fuentes de contaminación a partir del análisis de aguas costeras, suelos, sedimentos y de muestras de la dieta de las gaviotas (peces y mejillones). En las islas Atlánticas se ha evidenciado una excelente calidad química de las aguas y de los sedimentos, pero se ha observado un elevado grado de contaminación por DDTs en suelos de Cíes. En las Islas Chafarinas, se observa un gran impacto de los pesticidas organoclorados y bifenilos clorados en suelos agrícolas, biota y aguas.

Este proyecto contribuye a disponer de un banco de muestras y una base de datos que se ha creado de forma sistemática desde 2009. Persigue mejorar el conocimiento sobre la contaminación histórica y evolución de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en los espacios protegidos, que es la base para el diseño de políticas de sostenibilidad ambiental.

**Palabras clave:** Contaminantes Orgánicos Persistentes, mercurio, huevos, gaviotas, Convenio de Estocolmo.

## **MONITORING OF STOCKHOLM CONVENTION PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS AND MERCURY IN LARIDS' EGGS: DATABASE, TRENDS AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT**

### **ABSTRACT**

The objective of the present project is to monitor the chemical contamination caused by Persistent Organic Pollutants and mercury (Hg) using seagull eggs (*Larus michahellis*) as bioindicators of environmental contamination. During the period 2013-15 an annual sampling of seagull eggs has been carried out in the National Park of Atlantic Islands of Galicia and in the National Refuge of Hunting of Islas Chafarinas. The results show high and constant contamination by polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides, compounds whose use is not currently authorized. Brominated flame retardants, perfluorinated compounds, chlorinated paraffins, dioxins and furans and mercury have also been detected, associated with their recent use and discharge to the environment. Persistent Organic Pollutants and mercury are neurotoxic and cause adverse consequences on the endocrine and immune systems, resulting in negative effects on the reproduction and development. It was observed high concentrations of DDTs in seagull eggs of the Chafarinas islands is associated to a lower shell density.

The potential contamination sources have been identified from surface water, soil, sediment and gull's diet (fish, mussels) samples. In the Atlantic islands, an excellent chemical quality of water and sediments has been evidenced, but a high degree of contamination by DDTs in soils from Cíes has been observed, while in the Chafarinas Islands, it was observed a great impact of organochlorine pesticides and chlorinated biphenyls on agricultural soils, biota and water.

This project contributes to dispose a specimen bank and a database that has been created in a systematic way since 2009 and aims to improve knowledge about the historical contamination and evolution of Persistent Organic Pollutants in protected areas, which is the basis for the design of environmental sustainability policies.

**Keywords:** Persistent Organic Pollutants, mercury, seagull eggs, Stockholm Convention.

## INTRODUCCIÓN

Los Parques Nacionales son espacios naturales protegidos destinados a mantener el funcionamiento de los ecosistemas naturales y además actúan como refugio para muchas especies animales. Estas áreas presentan un elevado grado de protección con el fin de evitar y minimizar cualquier intervención antropogénica que pueda alterar el paisaje, la integridad y la evolución de sus sistemas naturales, así como prevenir el impacto de la contaminación.

El Parque Nacional de las Islas Atlánticas de Galicia (Islas Atlánticas), situado frente a las Rías Bajas, es una zona protegida de gran belleza paisajística y se caracteriza por presentar un ecosistema marino rico y con una gran diversidad de fauna, tanto marina como terrestre, que le proporciona un elevado valor ecológico. Destaca su avifauna, que se caracteriza por las importantes colonias de aves marinas que nidifican en sus islas, como las de la gaviota patiamarilla y el cormorán moñudo, y en menor número, el paño europeo y el arao común. De forma similar, en el Refugio de Caza de las Islas Chafarinas (Chafarinas), situado en la zona meridional del mar de Alborán y a unos 4 km al norte de Marruecos, nidifica la gaviota patiamarilla y se caracteriza por presentar también importantes colonias de aves marinas protegidas, entre las que destacan las colonias de gaviota de Audouin y de pardela cenicienta, así como las parejas de águila pescadora y halcón peregrino.

Este estudio se centra en la gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*). Tanto las Islas Atlánticas como

las Chafarinas albergan importantes poblaciones de esta especie, especialmente en las Islas Atlánticas, en donde se concentra la mayor población nidificante en España con unas 30.000 parejas (MOLINA & BERMEJO 2009), mientras que en Chafarinas la población en 2011 se estimó en 5.500 parejas. La gaviota patiamarilla es una especie oportunista y está considerada como una excelente bioindicadora de la contaminación ambiental debido a su biología, nivel trófico que ocupa y hábitos alimentarios. Además, es capaz de acumular los contaminantes a través de la ingesta (basada en descartes de pesca, depredación y despojos y restos de alimentos obtenidos en vertebrados) y transferirlos anualmente a su descendencia a través de sus puestas (MORALES *et al.* 2012).

En el marco del proyecto «Control de Contaminantes Orgánicos Persistentes según Convenio de Estocolmo y mercurio en huevos de Láridos: bases de datos, series históricas y gestión ambiental» se propone el uso de los huevos de gaviota para el control y seguimiento de la contaminación ambiental y se estudian las fuentes de contaminación con el fin de preservar la integridad de zonas de elevado interés ecológico. Durante el periodo de estudio se han analizado los Contaminantes Orgánicos Persistentes contemplados y propuestos en el Convenio de Estocolmo (CONVENIO DE ESTOCOLMO, 2016). Dicho Convenio está auspiciado y coordinado por el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas, que tiene como objetivo eliminar o reducir la presencia y emisión de esos compuestos en beneficio del medio ambiente, la vida salvaje y la salud de las personas (VAN LEEUWEN *et al.* 2013). España ratificó

dicho Convenio con la voluntad de controlar y minimizar la exposición y riesgos asociados a

estos contaminantes. Los compuestos estudiados se indican en la Figura 1.

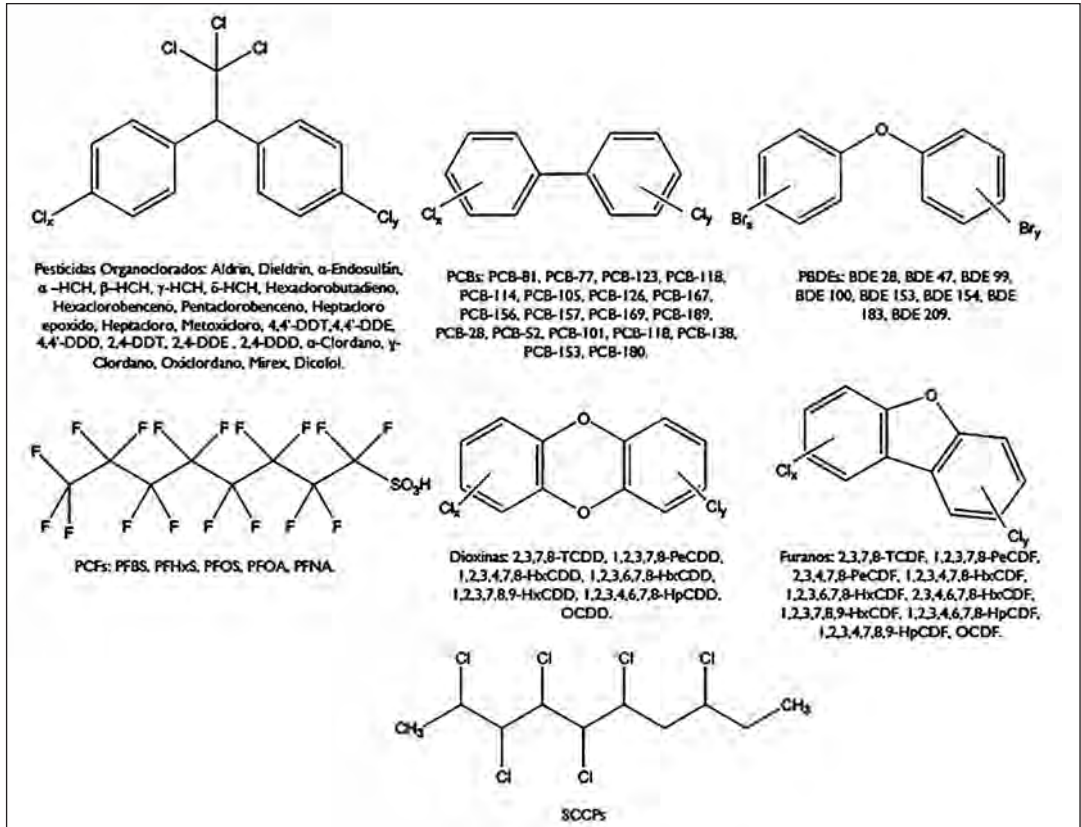


Fig. 1. Estructuras químicas de los distintos COPs (se muestran sólo algunos ejemplos representativos) incluidos en el estudio.

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes se caracterizan por ser compuestos tóxicos, persistentes y bioacumulables a través de la cadena trófica. Incluyen varias familias de compuestos orgánicos que se han utilizado durante los últimos 60 años en la industria, la agricultura y en una gran variedad de productos de consumo. Debido a su extensa utilización se han incorporado al medio ambiente ya sea durante la fabricación, aplicación o eliminación de materiales que los contienen. Así, los Contaminantes Orgánicos Persistentes se han convertido en contaminantes globales que provocan efectos graves en el medio ambiente y en la salud

humana (NADAL *et al.* 2015). Históricamente, las diferentes familias de compuestos que componen los Contaminantes Orgánicos Persistentes han sido sintetizadas con el objetivo de dar respuestas a las exigencias de la sociedad y la industria, sin tener en cuenta los efectos nocivos a largo plazo que pueden provocar en los organismos vivos como resultado de sus propiedades y amplio uso. Las familias estudiadas se detallan a continuación.

Los bifenilos policlorados son productos químicamente muy estables, con una constante dieléctrica elevada y baja inflamabilidad. Se han

utilizado en una gran variedad de aplicaciones, como fluidos dieléctricos e hidráulicos en aceites de transformadores y generadores, como fluidos de intercambiadores de calor y aceites lubricantes, así como plastificante en pinturas y cemento. Así mismo, los Bifenilos policlorados se han utilizado como aditivos estabilizantes en cables de PVC, retardantes de llama en componentes electrónicos, impregnadores, selladores, adhesivos, como material de construcción, repelentes de agua, etc. Se lanzaron al mercado en 1929 y se estima que globalmente se produjeron 2 millones de toneladas y que un 10% continúa en el medioambiente. Son hepatotóxicos, teratogénicos, afectan al sistema inmunitario, alteran el comportamiento de los animales e inducen efectos negativos en la reproducción (ROSNER & MARKOWITZ 2013). Las aves son especialmente sensibles a este tipo de contaminantes.

Los pesticidas organoclorados (OCs) fueron ampliamente utilizados durante las décadas de los años 40-70 del siglo XX como insecticidas, raticidas y avicidas en agricultura, así como para el tratamiento de semillas y de la madera, y para el control de la malaria. Son compuestos neurotóxicos y pueden ser también cancerígenos y mutagénicos. Algunos de estos compuestos tienen efectos sobre la reproducción, como el heptacloro, el pentaclorobenceno y el isodrin. El DDT también afecta el sistema hormonal de los organismos, al desarrollo embrionario y a la supervivencia de mamíferos y aves (MATEO *et al.* 2016). Los pesticidas OC se prohibieron en Europa en el 1978 (DIRECTIVA 79/117/CEE) y en 1994 en España (B.O.E 1994), aunque el dicofol se eliminó del mercado en el 2008 (MMA, 2008), por lo que su presencia en el medio ambiente se debe a su uso histórico en agricultura.

Los retardantes de llama bromados de la familia de los difeniléteres polibromados (PBDEs) aparecieron en el mercado en la década de los años 70 para sustituir a los Bifenilos policlorados en algunas de sus aplicaciones. Se estima que su

producción anual se encuentra alrededor de 67.000 toneladas y se han utilizado como ignífugos en la industria textil, en equipos y componentes electrónicos, en materiales de construcción, y como aditivos de plásticos, aislantes de cables, adhesivos, etc. (CRISTALE *et al.* 2013). Los PBDEs afectan el sistema tiroideo y concentraciones elevadas causan efectos a nivel neurológico y del sistema inmune.

Otra de las familias que también fueron utilizadas para sustituir a los Bifenilos policlorados después de su prohibición es la constituida por los compuestos perfluorados alquílicos (PFASs), que se han ido utilizando desde los años 50. Se estima que la producción global de los PFASs se encuentra entre 4.000 y 8.000 toneladas anuales. Estos compuestos se caracterizan por ser excelentes surfactantes, ya que repelen tanto el agua como las grasas y aceites. Son los componentes del teflón y del Gore-Tex® y se utilizan en la fabricación de sartenes, anoraks, material textil resistente a las manchas, productos ignífugos y en la producción y envasado de alimentos (VICENTE *et al.* 2012). Debido a que reducen la fricción, se utilizan ampliamente en aeronáutica, en la industria del automóvil, en materiales de construcción y en electrónica. Su acumulación en organismos se asocia a efectos negativos en la reproducción, en el sistema endocrino e inmune y a nivel del lipidoma.

En la actualidad las parafinas cloradas (CPs) se utilizan en aceites y fluidos lubricantes y refrigerantes utilizados en la industria del metal, debido a sus propiedades ignífugas, así como aditivos para la fabricación de PVC, como plastificantes y retardantes de llama en gomas, pinturas, adhesivos, selladores, textiles, etc. Solo en Estados Unidos su consumo anual es de 150 millones de toneladas. Son productos muy tóxicos para los organismos acuáticos y se bioacumulan a través de la cadena trófica. Hasta el momento los estudios sobre su presencia en el medio ambiente son muy limitados y se desconocen los efectos que provocan en aves y mamíferos (VAN MOURIK *et al.* 2016).

Finalmente, las dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PCDD/F) son compuestos que se generan por la combustión de la materia orgánica a elevadas temperaturas. Las incineradoras, vertederos o cementeras son las principales fuentes de emisión hacia el medio ambiente (MORALES et al. 2016). Estas sustancias se caracterizan por ser cancerígenas a niveles muy bajos de concentración y su presencia en el medio ambiente debe ser controlada para evaluar los riesgos que suponen para la salud de los organismos vivos en los diferentes compartimentos ambientales.

El mercurio (Hg) no es un contaminante orgánico persistente propiamente dicho pero se comporta de manera similar. Debido a sus propiedades únicas, el Hg se utiliza en una elevada variedad de productos, incluyendo baterías, pinturas, dispositivos electrónicos, fluorescentes y lámparas de bajo consumo, amalgamas dentales (a partir de 2018 la Unión Europea prohíbe su uso en menores de 15 años y mujeres embarazadas y en el 2030 está prevista su prohibición), pesticidas, fungicidas, antiséptico en productos farmacéuticos y en cosméticos. Una vez liberado al medio acuático, se dispersa y se distribuye en los diferentes compartimentos ambientales. En la actualidad, el Hg es un elemento ubicuo y persistente que afecta adversamente a la fauna y los seres humanos, ya que tiene la capacidad de acumularse en organismos y amplificarse en las cadenas tróficas (RUDEL et al. 2010). Por su carácter neurotóxico, afecta a la reproducción, el comportamiento e incluso la supervivencia de los organismos expuestos.

Siguiendo las pautas del Convenio de Estocolmo y con el fin de identificar la presencia e impacto de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en zonas protegidas, el objetivo de este trabajo es utilizar los huevos de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*) como bioindicador de contaminación ambiental. Para ello, se ha desarrollado y validado un diseño de muestreo y protocolo analítico capaz de determinar 77 Contaminan-

tes Orgánicos Persistentes, que incluyen Bifenilos policlorados, pesticidas organoclorados, retardantes de llama bromados, cloroparafinas, dioxinas y furanos y compuestos perfluorados. Durante el periodo 2013-2015, se ha determinado la presencia de de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Hg en huevos de gaviota recolectados en el Parque Nacional de Islas Atlánticas de Galicia y en el Refugio de Caza de Islas Chafarinas. Así mismo, se ha evaluado el efecto de los Contaminantes Orgánicos Persistentes sobre la viabilidad de los huevos a partir de índices de cáscara. Debido a la elevada presencia de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en ambas colonias, el objetivo secundario ha sido identificar las fuentes de contaminación a partir del análisis de Contaminantes Orgánicos Persistentes en aguas, suelos, sedimentos y peces circundantes a la zona. Finalmente, los resultados de este estudio contribuirán en ampliar la base de datos que se viene recopilando desde 2009 y que incluye la concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes en huevos de gaviota para poder disponer de información útil sobre su distribución geográfica y temporal, así como conocer de forma más precisa el impacto real y el grado de exposición de los organismos vivos a estos contaminantes.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Toma de muestras

**Huevos de gaviota.** Durante el periodo 2013-2015 se ha determinado la presencia de Contaminantes Orgánicos Persistentes en huevos de gaviota patiamarilla de Islas Atlánticas de Galicia (Cíes, Ons y Sálvora). En Chafarinas, las muestras analizadas corresponden solamente al año 2015, ya que los huevos de los años anteriores estaban embrionados y no se pudieron analizar. Las zonas de muestreo se indican en la Figura 2. A principios de cada periodo de puestas (abril/mayo) se recolectan 12 huevos en 3 zonas dife-

rentes de cada colonia (36 huevos por colonia) y se homogenizan de manera que se obtienen 3 muestras por zona y año. Se recoge el primer huevo de la puesta ya que es el que acumula la máxima carga de contaminantes por transferencia materna y permite comparar los niveles de Contaminantes Orgánicos Persistentes entre las distintas colonias (VICENTE *et al.* 2012). El protocolo de análisis de las muestras de huevos implica: (i) extracción sólido-líquido, purificación y determinación de las diferentes familias de Contaminantes Orgánicos Persistentes estudiadas mediante metodologías basadas en la cromatografía de gases o líquidos acoplada a la espectrometría de masas (MORALES *et al.* 2012) y (ii) determinación de mercurio a partir del método EPA 7473 (EPA, 1998) mediante espectroscopia de absorción atómica (CARRASCO *et al.* 2011). En la Figura 3 se indica un esquema del procedimiento seguido y los métodos utilizados para cada familia de contaminantes. Asimismo, se registran los datos biométricos de todos los huevos recogidos. Se pesa el huevo entero y se mide su anchura y longitud, grosor y peso de la cáscara seca. Estas medidas sirven para determinar el volumen del huevo, el índice de desecación (DI) del huevo y el índice de cáscara o *Eggshell index*, que es una medida que indica el grosor de la cáscara. Estos parámetros se asocian con la viabilidad del huevo (RATCLIFFE, 1967). Finalmente, se correlacionan los niveles de Contaminantes Orgánicos Persistentes con los parámetros de cáscara para determinar si el coctel de contaminantes detectados pueden afectar el desarrollo del huevo.

**Aguas, suelos, sedimentos y peces.** Para identificar las fuentes de contaminación, en Islas Atlánticas se han analizado aguas y sedimentos. Las zonas muestreadas corresponden a lugares donde hay vertidos de efluentes de depuradoras y de origen industrial, y abarcan desde el interior de las Rías de Vigo y Pontevedra hasta mar abierto. (Figura 2). Asimismo, se han analizado también 5 suelos de la Isla de Cíes.



**Fig. 2.** Mapa de las zonas de estudio donde se indican los puntos de muestreo de huevos de gaviota, aguas, sedimentos y suelos. A) Islas Atlánticas; B) Chafarinas.

En Chafarinas se han analizado aguas del Puerto de Melilla, de vertido de la depuradora de Melilla, de la Bocana de la Mar Chica, y del río Muluja, suelos agrícolas (cultivos de naranja, patatas y trigo), pescado (jurel, sardina y boquerón) y mejillones que son parte esencial de la dieta de la gaviota patiamarilla. El procedimiento seguido para el análisis de las muestras de agua se basa en la extracción en fase sólida de 500 mL de agua y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En el caso de los sedimentos, suelos y biota, las muestras se extraen siguiendo el mismo protocolo que el utilizado por los huevos de gaviota partiendo de 1 g de muestra.

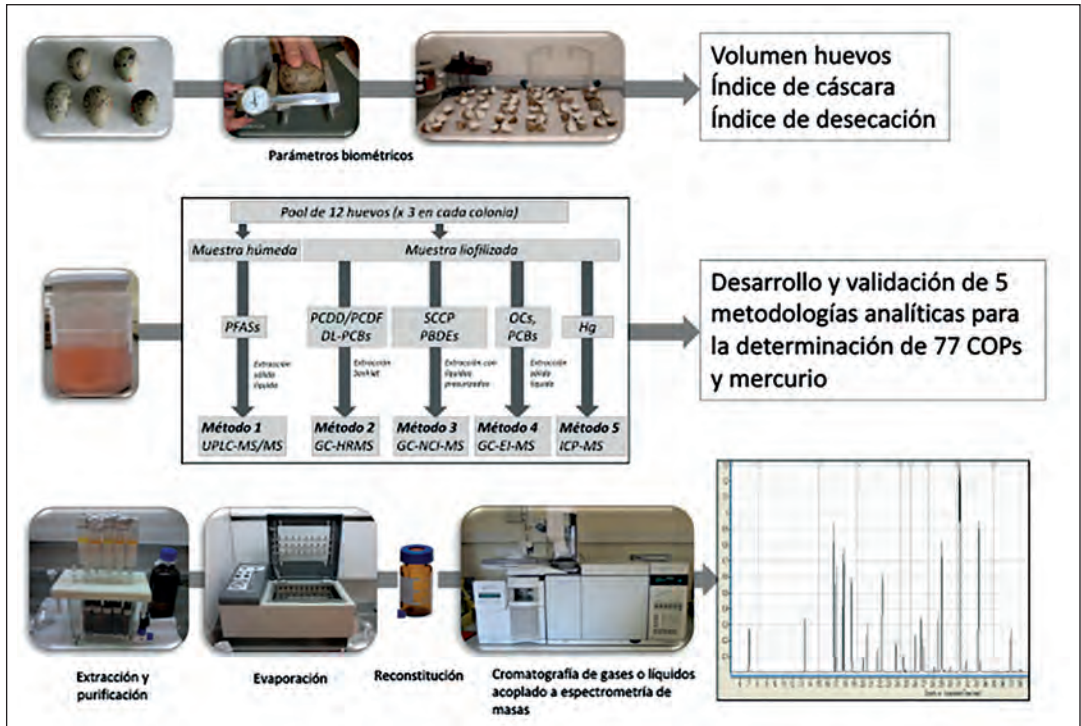


Fig. 3. Protocolo analítico desarrollado y validado para la determinación de 77 COPs y Hg en huevos de gaviota.

**Banco de datos.** Desde el 2009 se está realizando un banco de muestras sistemático utilizando los huevos de gaviota como bioindicadores de la contaminación ambiental que ha permitido determinar la presencia e impacto de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en 2 zonas de gran interés ecológico.

## RESULTADOS

La estrategia desarrollada para el control anual de Contaminantes Orgánicos Persistentes contemplados en el Convenio de Estocolmo y mercurio utilizando huevos de gaviota ha permitido evaluar las distribuciones geográficas y las variaciones temporales. Actualmente se dispone de un banco de muestras que cubre el periodo 2009-2017 y que ha generado una base de datos para 77 contaminantes y medidas biométricas

de los huevos recolectados en el Parque Nacional de las Islas Atlánticas de Galicia y el Refugio Nacional de Caza de Islas Chafarinas durante 9 años.

### Concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes y mercurio en huevos de gaviota

Durante el periodo que cubre el presente proyecto, 2013-2015, se ha observado una contaminación generalizada en los huevos de las dos colonias objeto de estudio (Tabla 1). Se han detectado concentraciones totales ( $\Sigma$ Contaminantes Orgánicos Persistentes) entre 212 y 681 ng/g peso fresco en Islas Atlánticas y de 796 ng/g peso fresco en Chafarinas. Las elevadas concentraciones detectadas en Chafarinas se debe a una elevada contribución del 4,4'-DDE.



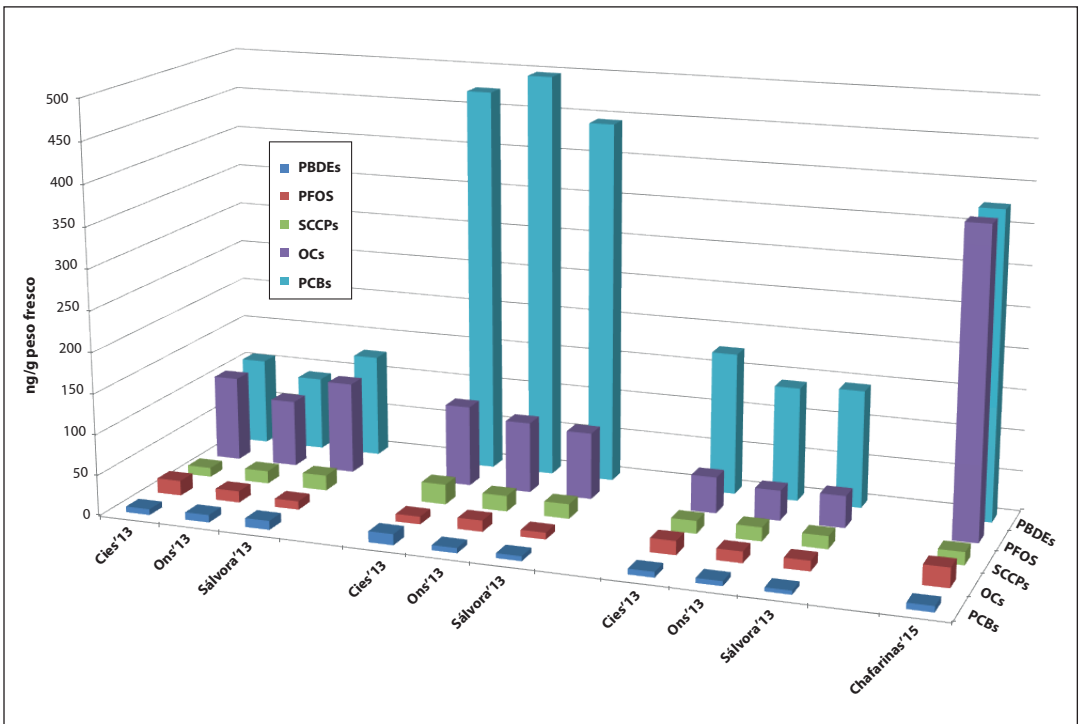
**Tabla 1.** Concentración (ng/g peso fresco y pg/g peso fresco para dioxinas/furanos y PCBs similares a las dioxinas, DL-PCBs) de los COPs individuales en huevos de gaviota recolectados en Islas Atlánticas (N=3, promedio de Cíes, Ons and Sálvora, excepto para dioxinas, furanos y DL-PCBs, N=1) durante el periodo 2013-15 y en Chafarinas (N=1) en 2015. n.d.=no detectado.

Familia	Compuesto	Chafarinas		Islas Atlánticas	
		2015	2013	2014	2015
PFAS	PFHxS	n.d.	2,80±0,05	0,26±0,14	0,52±0,07
	PFOS	24,2	14,4±4,0	10,6±2,90	14,7±2,2
	PFNA	n.d.	0,72±0,23	0,92±0,50	0,26±0,03
PCDD PCDF (pg/g peso fresco)	2,3,7,8-TCDF	0,020	0,154	0,022	0,018
	1,2,3,7,8-PeCDF	0,014	0,230	0,013	0,016
	2,3,4,7,8-PeCDF	0,101	0,033	0,100	0,087
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,075	0,502	0,078	0,041
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,105	0,142	0,277	0,064
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,204	1,145	0,213	0,025
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,009	5,435	0,010	0,008
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,114	0,031	0,125	0,092
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,071	0,020	0,074	0,011
	OCDF	0,226	0,123	0,264	0,037
	2,3,7,8-TCDD	0,166	0,074	0,174	0,142
	1,2,3,7,8-PeCDD	0,154	0,165	0,153	0,174
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,016	0,062	0,015	0,022
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,210	0,011	0,238	0,265
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,052	0,172	0,048	0,096
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,839	0,026	0,906	0,336
	OCDD	8,359	0,107	8,476	3,147
DL-PCB (pg/g peso fresco)	PCB-81	1,1	1,58	4,0	0,9
	PCB-77	8,2	6,49	12,4	7,0
	PCB-123	102	74,9	402,8	77,3
	PCB-118	6961	5224	29040	6329
	PCB-114	125	105	510	110
	PCB-105	1751	1515	7033	1558
	PCB-126	34,3	30	145	29,7
	PCB-167	1139	802	6314	990
	PCB-156	2058	1619	10670	1788
	PCB-157	462	362	2456	415
PCB Marca-dores	PCB-169	7,6	6,34	27,0	6,8
	PCB-189	453	364	3639	400
	PCB-28	0,13	1,24±0,32	2,32±0,13	0,44±0,12
	PCB-52	n.d.	0,25±0,05	2,51±0,55	0,06±0,01
	PCB-101	0,51	0,36±0,15	3,48±0,2	0,57±0,08
	PCB-138	95,4	26,5±5,18	130±7,20	43,8±3,97
SCCPs	PCB-153	155	58,4±8,99	188±10,4	70,7±8,15
	PCB-180	124	17,0±4,32	115±6,40	37,9±6,83
SCCPs	SCCPs	15,8	15,2±3,73	20,7±3,49	16,3±0,73

Familia	Compuesto	Chafarinas 2015	2013	Islas Atlánticas 2014	2015
PBDE	BDE 28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	BDE 47	1,09	1,52±0,59	1,60±0,82	0,80±0,09
	BDE 99	2,32	2,51±0,28	2,65±1,91	1,20±0,27
	BDE 100	0,55	0,71±0,19	0,69±0,37	0,28±0,04
	BDE 153	0,25	1,01±0,52	0,88±0,63	0,34±0,10
	BDE 154	0,52	0,09±0,07	0,04±0,01	0,12±0,02
	BDE 183	0,17	0,67±0,43	0,61±0,48	0,16±0,09
	BDE 209	2,54	2,71±0,68	2,15±0,28	3,03±0,58
OCs	Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dieldrin	0,83	6,56±3,80	5,70±0,76	2,27±0,09
	Endrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Isodrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	α-Endosulfán	4,10	n.d.	n.d.	5,61±0,23
	β-Endosulfán	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	α-HCH	0,63	n.d.	n.d.	n.d.
	β-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	δ-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	γ-HCH	1,74	1,97±0,18	1,36±0,31	0,60±0,15
	Hexaclorobutadieno	0,66	0,30±0,22	4,25±3,68	1,61±0,22
	Hexaclorobenceno	2,60	8,22±4,40	7,47±2,49	6,38±3,18
	Pentaclorobenceno	0,32	0,76±0,34	0,73±0,27	0,43±0,04
	Heptacloro epóxido	7,03	6,28±5,00	5,55±1,89	2,63±0,83
	Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Metoxicloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	4,4'-DDT	0,16	0,11±0,04	0,13±0,05	0,15±0,12
	4,4'-DDE	353	71,8±16,1	57,8±8,33	17,8±1,62
	4,4'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2,4-DDT+4,4-DDD	0,03	0,05±0,03	0,08±0,05	0,03±0,02
	2,4-DDE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2,4-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
α-clordano	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
γ-chlordano	n.d.	0,24±0,14	0,57±0,31	0,10±0,02	
Oxiclordano	3,33	3,86±3,26	4,05±2,70	1,84±0,44	
Mirex	0,88	2,22±1,72	2,48±0,70	0,83	
Dicofol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Hg (mg/kg peso seco)	0,33	1,20±0,66	1,25±0,46	0,84±0,57	

En la Figura 4 se indican los niveles y perfiles de las distintas familias de Contaminantes Orgánicos Persistentes. Los contaminantes más ubicuos son los Bifenilos policlorados seguidos de los pesticidas organoclorados. A niveles de concentración mucho más bajos se detectaron los PBDEs, los PFASs y las parafinas cloradas. Es de resaltar que todas las

muestras analizadas contienen dioxinas y furanos. La presencia de Contaminantes Orgánicos Persistentes indica un estado ecológico deficiente de estos ecosistemas, ya que muchos Contaminantes Orgánicos Persistentes son neurotóxicos, disruptores endocrinos y además pueden ejercer efectos nocivos a largo plazo.



**Fig. 4.** Concentración (ng/g peso fresco) de las 5 familias de COPs en huevos de gaviota recolectados en Islas Atlánticas (Cíes, Ons y Sálvora) y Chafarinas durante el periodo 2013-15.

Como se ha indicado anteriormente, los Bifenilos policlorados representan la familia de contaminantes más ubicua en las Islas Atlánticas (Cíes, Ons y Sálvora), con una concentración de  $\Sigma$ Bifenilos policlorados, suma de los 7 congéneres marcadores, de entre 91 y 497 ng/g peso fresco, siendo los niveles más elevados en 2014 (Figura 4). En lo que respecta a las muestras recogidas dentro de un mismo año, no se observan diferencias entre los ni-

veles determinados en Cíes, Ons y Sálvora. En Chafarinas se detectan niveles similares, con  $\Sigma$ Bifenilos policlorados en 2015 de 376 ng/g peso fresco. En todas las muestras, las concentraciones más elevadas corresponden a los Bifenilos policlorados 138, 153 y 180, que son los congéneres mayoritarios en las formulaciones industriales, con niveles más elevados de cloración y los más bioacumulables (PARRA et al. 2013).

En cuanto a los pesticidas organoclorados (OCs) la suma de concentraciones de todos los compuestos estudiados osciló entre 37 y 113 ng/g peso fresco en las Islas Atlánticas y se detectaron niveles más elevados en Chafarinas con valores de hasta 375 ng/g peso fresco, siendo el 4,4'-DDE, el metabolito principal del 4,4'-DDT, el compuesto detectado a mayor concentración. Del resto de pesticidas OCs estudiados cabe destacar la presencia de  $\gamma$ -HCH (lindano), hexaclorobenceno, heptaclor-epóxido, oxiclordano, dieldrin, hexaclorobutadieno, pentaclorobenceno y mirex. El dicofol, que se ha utilizado y producido en España hasta el 2008, no se ha detectado en huevos de gaviota pero sí en un suelo de Cíes. El dicofol ha sido recientemente propuesto por el Convenio de Estocolmo.

La presencia de retardantes de llama en las Islas Atlánticas y en Chafarinas se debe principalmente al tráfico marino que libera estos compuestos hacia las aguas circundantes. La  $\Sigma$ PBDEs detectados oscila entre 4,8 y 13,6 ng/g peso fresco. De los 8 congéneres estudiados, el BDE-209 ha sido el compuesto detectado a concentraciones más elevadas y coincide con el uso generalizado de formulaciones decabromadas en España. Los niveles detectados son bajos si se compara con peces del delta del Ebro (PARRERA et al. 2013).

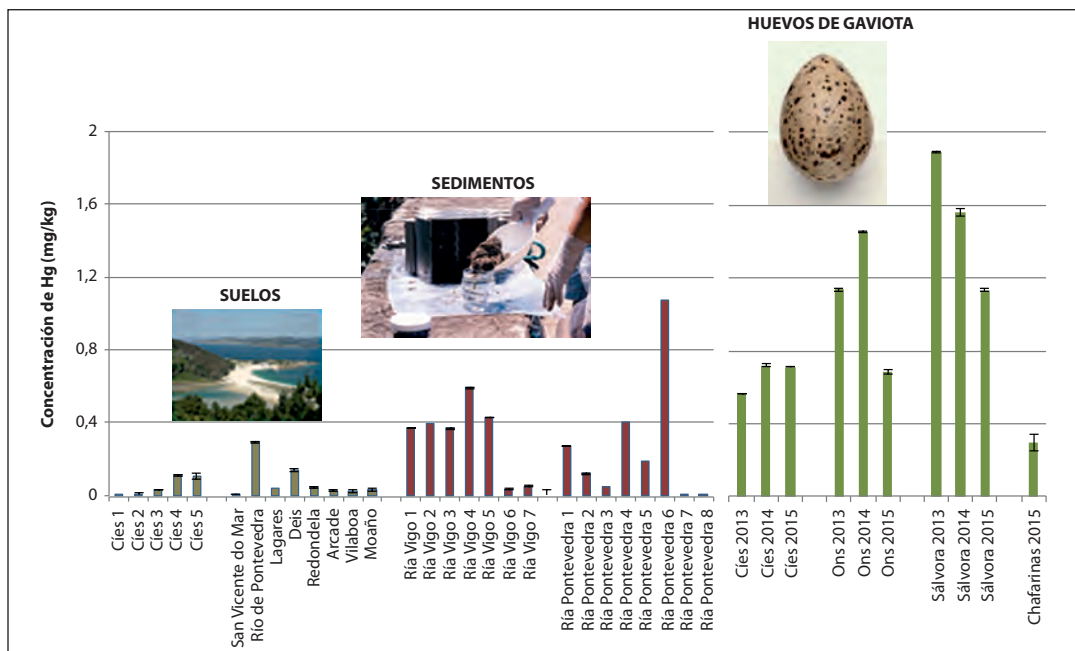
En relación con los PFASs, el ácido perfluoro-octano sulfónico (PFOS) se ha detectado en todas las muestras. Los niveles de concentración oscilaron entre 10,6 $\pm$ 2,90 y 14,7 $\pm$ 2,20 ng/g peso fresco para las Islas Atlánticas durante el periodo 2013-2015, sin una variación significativa entre los huevos recolectados en las 3 islas ni a lo largo del periodo estudiado. En Chafarinas los niveles detectados son ligeramente superiores, con valores de 24,2 ng/g peso fresco. Estas concentraciones más elevadas encontradas en las Islas Chafarinas se atribuyen al mayor grado de contaminación

del mar Mediterráneo en comparación con el Atlántico, donde los contaminantes se diluyen más fácilmente y por tanto, revierte en niveles más bajos en los huevos de gaviota (VICENTE et al. 2012). El PFHxS y el PFNA se detectaron a niveles traza (Tabla 1).

Hay muy pocos trabajos que analicen las parafinas cloradas en huevos de gaviota u otros organismos y este estudio proporciona nuevos datos sobre la capacidad de bioacumulación de estos compuestos en aves y su transferencia hacia las puestas. Se ha detectado su presencia en todas las muestras a niveles hasta 20,7 $\pm$ 3,49 ng/g peso fresco, pero a fecha de hoy se desconocen los efectos que puedan ocasionar.

Finalmente, las dioxinas y furanos están presentes en todas las muestras a una concentración media de 2,07 $\pm$ 0,90 pg/g peso fresco, que corresponde a un valor de WHO-TEQ inferiores a los que producen efectos toxicológicos en aves (MORALES et al. 2016).

Se ha detectado la presencia de mercurio en todas las muestras analizadas. Los resultados, expresados en mg/kg de peso seco, muestran que el contenido de Hg en los huevos de las Islas Atlánticas es casi tres veces superior al de las Islas Chafarinas, con valores medios de concentración de 1,10 $\pm$ 0,01 mg/kg frente a 0,33 $\pm$ 0,05 mg/kg (Figura 5), respectivamente. Esto puede ser debido a la fábrica cloro-álcali situada en las Rías Baixas. Al analizar los valores detectados en cada una de las Islas Atlánticas (Figura 5), la isla de Sálvora es la que presenta valores más elevados de Hg en huevos durante los tres años de muestreo con valores medios de 1,53 $\pm$ 0,01 mg/kg, seguido de isla de Ons (1,09 $\pm$ 0,01 mg/kg) y finalmente se encuentra la isla de Cíes con los niveles más bajos (0,67 $\pm$ 0,01 mg/kg).



**Fig. 5.** Concentración (mg/kg peso seco) de Hg en suelos de Cíes (Cíes), suelos del entorno de la Rías Bajas (se indica el nombre de cada localidad), sedimentos de la Rías de Vigo (RV) y Ría de Pontevedra (RP) y huevos de gaviota de Islas Atlánticas y Chafarinas.

### Índice de cáscara

En la Figura 6 se muestra la variación del volumen, del índice de desecación (DI) y del índice de la cáscara de los huevos según colonias y años. Se indica la mediana, el 25 y 75 percentil (barras inferiores y superiores, respectivamente) y la barra vertical el rango intercuartil. El tamaño de los huevos en Galicia presentó diferencias significativas entre años, con un volumen inferior en 2014, medio en 2013 y mayor en 2015 ( $F_{2,103} = 35.48$ ,  $p < 0.001$ ; test Tukey a *posteriori* significativo en todos los pares de comparaciones). Esto puede estar relacionado con las condiciones tróficas en el momento de las puestas, que a priori habrían sido peores en 2014. En el DI también se encontraron diferencias significativas entre años (Kruskal-Wallis test  $\chi^2_2 = 18.16$ ,  $p < 0.001$ ). Sin embargo, para este parámetro los huevos de 2014 presentaron mejores condiciones de hidratación que los de 2013 y 2015. No se encontraron dife-

rencias en el índice de cáscara entre años ( $F_{2,88} = 1.68$ ,  $p = 0.193$ ). Los huevos de Chafarinas tienen un índice de cáscara inferior al de Islas Atlánticas y puede atribuirse a las concentraciones elevadas de DDTs, pero no se observaron diferencias con los otros parámetros biométricos.

### Concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes y mercurio en suelos, sedimentos y peces

*Islas Atlánticas.* Para identificar las fuentes de contaminación se han analizado aguas y sedimentos del entorno de Islas Atlánticas. De los resultados obtenidos, se deduce que las aguas mantienen una excelente calidad química en relación a los Contaminantes Orgánicos Persistentes contemplados en la Directiva Marco del Agua (Directiva 39/2012/UE), ya que no se han detectado en ninguna de las muestras analizadas. Sin embargo,

debe indicarse que el carácter lipofílico de estos compuestos produce una rápida acumulación en sedimentos y en organismos, que son matrices más adecuadas para determinar su presencia. En muestras de sedimentos, sólo se detectan trazas de PCB 138, 153 y 180 a niveles entre 5 y 23 ng/g en la Ría de Vigo. En suelos próximos a las Rías no se han detectado la presencia de los Contaminantes Orgánicos Persistentes. En cambio, se han detectado trazas de Hg en todas las muestras de suelos y sedimentos, siendo los niveles más elevados los que se encuentran en las Rías de Vigo y Pontevedra, con valores medios de  $0,32 \pm 0,01$  y  $0,26 \pm 0,01$  mg/kg, respectivamente, y se observa una disminución de la concentración al aproximarse a mar abierto debido al efecto de dilución. Los resultados del muestreo de sedimentos y suelos realizado en las Rías de Vigo y Pontevedra e Isla de Cíes en noviembre 2014 se muestran en la Figura 5.

Finalmente, se ha detectado la presencia de 4,4'-DDT, sus isómeros y productos de degradación (4,4'-DDE) en los suelos de Cíes. Los niveles de 4,4'-DDT oscilan entre 44 y 129 ng/g peso seco en tres suelos recolectados en la zona de montes, y su presencia se atribuye a la fumigación de eucaliptus durante los años 70-80. Los niveles más bajos se detectaron en la playa de Rodas con valores de concentración que oscilan entre 0,06 y 4,4 ng/g peso seco y se atribuyen a la naturaleza silícica de estos suelos. Es relevante que en todas las muestras, el producto de degradación 4,4'-DDE se detecta a niveles inferiores que el 4,4'-DDT (niveles máximos de 46,3 ng/g peso seco) lo que denota una contaminación reciente. Los valores de 4,4'-DDT son próximos al máximo permitido según la legislación para el caso de suelos de uso no industrial o urbano y que está fijado en 200 ng/g peso seco para el 4,4'-DDT considerando los efectos que provocan sobre el medio y la salud humana (B.O.E 2005). La presencia del 4,4'-DDT a concentraciones relativamente altas es motivo de preocupación teniendo en cuenta que se trata de una

zona protegida sin actividad industrial ni agrícola y que el uso de este compuesto está prohibido en España desde 1994. En los suelos de Cíes también se detectan trazas de pentaclorobenceno, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, así como de mercurio.

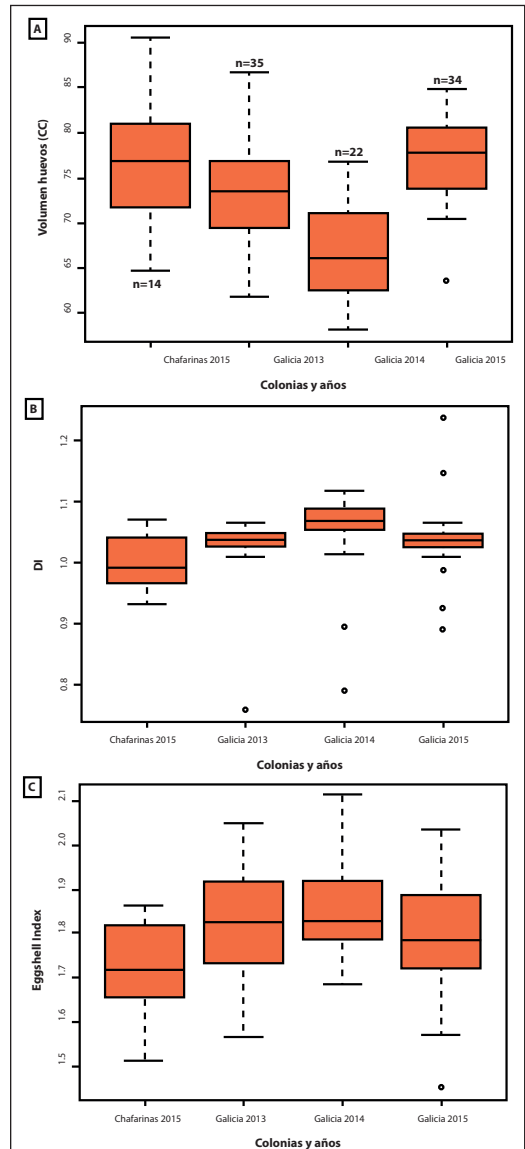


Fig. 6. Parámetros de cáscara estudiados (a) volumen de huevos; (b) índice de desecación (DI) y (c) índice de cáscara.

*Islas Chafarinas.* En el entorno de Islas Chafarinas se han analizado aguas, suelos, pescado (sardinas, boquerones y jureles) y mejillones que conforman la dieta de las gaviotas con el fin de identificar las fuentes de contaminación de la zona. En aguas del puerto de Melilla se han detectado los Bifenilos policlorados 138, 153 y 180, a concentraciones entre 2 y 62 ng/L y también se ha identificado la presencia del hexaclorobenceno y el pentaclorobenceno a niveles entre 1 y 18 ng/L. En el caso de los DDTs las concentraciones encontradas son relevantes (332 ng/L) y muy superiores al estándar de calidad de 10 ng/L fijado por la Unión Europea en relación a las aguas costeras (Directiva 39/2013/UE). No se han detectado trazas en la zona de vertido de la estación depuradora de Melilla, indicando que esta depuradora no afecta a dicha área de estudio. Sin embargo, se ha detectado la presencia de hexaclorobenceno a niveles hasta 10 ng/L y trazas de lindano, y pentaclorobenceno en aguas del Río Muluya, lo que indica que sus aguas son una fuente de contaminación hacia la zona costera en las que desemboca. Estos compuestos también se han detectado en la Bocana de la Mar Chica a niveles de hasta 900 ng/L para el pentaclorobenceno, que sobrepasan los límites de 7 ng/L establecidos por la Unión Europea (DIRECTIVA 39/2013/UE).

La concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes en aguas queda reflejada en su presencia en peces y mejillones. Se han detectado  $\Sigma$ PCB a niveles entre 0,9 y 51 ng/g peso fresco en mejillones, boquerones, jureles y sardinas, siendo ésta última la especie más contaminada. Las sardinas también contienen  $\Sigma$ DDTs y de Mirex a 45 y 5 ng/g peso fresco, respectivamente. El hexaclorobutadieno, hexaclorobenceno y pentaclorobenceno se han detectado también en todas las muestras de peces y mejillones. En relación al Hg, los niveles son bajos para jurel ( $0,22 \pm 0,01$  mg/kg), sardina ( $0,13 \pm 0,01$  mg/kg), y boquerón ( $0,06 \pm 0,01$  mg/kg). Hay que destacar que ninguno de los productos pesqueros analizados supera los niveles máximos permitidos de 0,5 mg/kg de

peso fresco en alimentos a nivel europeo (REGLAMENTO CE N° 1881/2006). La presencia de Bifenilos policlorados, pesticidas OCs y Hg en biota representa para las gaviotas una fuente directa de ingesta de estos contaminantes, ya que constituyen buena parte de su dieta.

En relación a los suelos agrícolas cercanos al Río Muluya en el norte de Marruecos, se han detectado varios pesticidas organoclorados, destacando la presencia de dieldrin,  $\alpha$ -HCH, hexaclorobutadieno, hexaclorobenceno, pentaclorobenceno y clordano a niveles entre 0,1 y 3 ng/g peso seco mientras que los DDTs, especialmente el 4,4'-DDE, se han detectado a concentraciones de 20 ng/g peso seco. La elevada presencia de pesticidas OCs en suelos de cultivos de naranjos, patatas y trigo sugiere que estos compuestos no están sujetos a restricciones de uso en Marruecos y, contribuyen a su presencia en el medio.

## DISCUSIÓN

Este estudio ha permitido identificar los Contaminantes Orgánicos Persistentes y Hg más ubicuos en Islas Atlánticas de Galicia y Chafarinas, las fuentes de contaminación y el impacto que ejercen sobre las poblaciones de gaviota. Teniendo en cuenta que muchas especies marinas comparten hábitat, es previsible que otras aves estén afectadas por estos contaminantes y esto puede ocasionar graves consecuencias sobre todo para las especies más vulnerables. Por lo tanto, el control de la contaminación química es un aspecto clave para la protección y conservación de zonas ecológicamente importantes como son los Parques Nacionales.

### Huevos de gaviota como bioindicadores de la contaminación ambiental

En el marco del presente proyecto queda patente que los huevos de gaviotas son excelentes

bioindicadores de la contaminación producida por los Contaminantes Orgánicos Persistentes y por mercurio, ya que las gaviotas anualmente son capaces de acumular dichos contaminantes y transferirlos hacia las puestas. Es muy relevante que a lo largo del periodo 2013-2105 se hayan detectado todas las familias de contaminantes en todas las muestras analizadas, lo que confirma su presencia habitual en el hábitat de estas aves.

De todos los Contaminantes Orgánicos Persistentes estudiados, los que se detectan en concentraciones más elevadas son los Bifenilos policlorados y los pesticidas organoclorados. Su presencia en huevos de gaviota de Chafarinas y, en menor grado, en las Islas Atlánticas, debido al efecto de dilución de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en aguas oceánicas, indica que el uso histórico de estos compuestos en agricultura o en actividades industriales ha conllevado su distribución en el medio costero con el consiguiente impacto sobre las especies acuáticas. En Islas Chafarinas es muy probable que esta contaminación provenga también del continente africano, donde las medidas de uso y aplicación de pesticidas y otros compuestos químicos no está tan regulada como en Europa. En Islas Atlánticas, la presencia de pesticidas OCs se origina presumiblemente debido a su uso en la fumigación de plantaciones de eucaliptus y en agricultura. Las concentraciones detectadas pueden afectar el desarrollo embrionario y a la viabilidad de las puestas en aves y ejercer una toxicidad crónica a largo plazo (CONVENIO DE ESTOCOLMO, 2016). Estos efectos pueden ser importantes a nivel de reproducción y supervivencia de otras especies marinas que habitan en una zona afectada por la contaminación química. Tanto los bifenilos policlorados como los pesticidas OCs están actualmente prohibidos según la legislación Europea (DIRECTIVA 79/117/CEE) ratificada en España en 1994 (B.O.E. 1994); sin embargo, estos compuestos siguen persistiendo en el medio.

Por otro lado, la presencia, aunque a concentraciones no tan elevadas, de retardantes de llama bromados, compuestos perfluorados y cloroparafinas en huevos de gaviota de las Islas Atlánticas y Chafarinas es fruto de su uso reciente y al resultado de una contaminación difusa originada por el uso y vertido al medio de estos compuestos. Las concentraciones de dioxinas y furanos son inferiores a los niveles toxicológicos (MORALES et al. 2016). Finalmente, la presencia de Hg a niveles moderadamente bajos en comparación con otros estudios, muestran claramente el carácter ubicuo y persistente de este metal tóxico.

### Distribuciones temporales

Se ha evaluado la distribución temporal de todos los 77 contaminantes con el fin de determinar las variaciones durante el periodo 2013-2015. Estas variaciones permiten identificar las posibles fuentes puntuales de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Hg durante un periodo determinado o bien determinar las concentraciones de fondo que reflejan una contaminación difusa. En zonas protegidas, una disminución de los niveles de contaminantes a lo largo del tiempo refleja que las medidas de protección de la contaminación son efectivas. En contra de lo que se esperaba, en las Islas Atlánticas no se observan diferencias en las concentraciones de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Hg en huevos de gaviota de Cíes, Ons y Sálvora durante el periodo 2013-2015. Esto indica que se trata de una contaminación difusa y que las medidas de reducción de la contaminación impuestas por la Unión Europea y el Convenio de Estocolmo no han contribuido a disminuir los niveles de estos contaminantes en las zonas estudiadas, al menos esta tendencia no se ha podido observar a través de los huevos de gaviota utilizados como bioindicadores de contaminación. Además, las concentraciones detectadas son elevadas y sugieren un estado ecológico deficiente de los hábitats estudiados. Esto implica que zonas con



un elevado grado de conservación y protección están afectadas por la presencia de compuestos altamente persistentes y bioacumulables, y que esto puede tener consecuencias graves a largo plazo. Existe una manifiesta necesidad de determinar las tendencias temporales a largo plazo con el fin de evaluar la efectividad de las acciones de conservación realizadas en estas áreas ante la contaminación química.

### Fuentes de contaminación

Finalmente, el estudio de aguas y sedimentos permite determinar las fuentes de contaminación. De los resultados obtenidos se extrae que en la zona de las Islas Atlánticas las aguas no contienen los Contaminantes Orgánicos Persistentes contemplados en la Directiva Marco del Agua (Directiva 39/2013/CE). Sin embargo, se han detectado concentraciones elevadas de DDT en suelos de Cíes lo que puede representar un impacto ambiental importante. En cambio, es importante resaltar el elevado grado de contaminación en Chafarinas, específicamente debida a la presencia de los Bifenilos policlorados y pesticidas OCs detectados en aguas del puerto de Melilla, del río Muluya y de la mar Chica. Destaca también los elevados niveles de contaminación de los suelos agrícolas del norte de Marruecos. La elevada incidencia de estos compuestos en suelos del entorno de Islas Chafarinas sugiere que son compuestos que aún están en uso y esto puede conllevar efectos perjudiciales a nivel poblacional tanto en aves acuáticas como rapaces de la zona.

La presencia de niveles de concentración relativamente bajos y constantes de PBDEs, PFOS y parafinas cloradas en huevos de gaviota, y su ausencia en aguas, suelos o sedimentos indica que se trata de una contaminación a niveles de fondo y de origen difuso, lo que dificulta aplicar medidas correctoras para minimizar la contaminación por estos compuestos.

Es relevante que en todas las muestras se detecten dioxinas y furanos. Es difícil identificar las fuentes de contaminación, pero la incineración así como las aportaciones de la industria cementera y metalurgia son las principales fuentes de formación de las dioxinas y furanos. El proceso de quema de los residuos que se generan en la isla en la incineradora de Chafarinas puede representar una fuente local de dioxinas y furanos.

De forma similar, la presencia de plantas cloro-álcali y otras actividades antropogénicas son las causantes del vertido de Hg al medio, que revierte en la acumulación y biomagnificación de este compuesto a lo largo de la cadena trófica marina (CARRASCO *et al.* 2011).

Aunque no se puede extrapolar directamente, la presencia ubicua de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Hg en huevos de gaviota de las Islas Atlánticas y Chafarinas indica que pueden también afectar a otras especies marinas más sensibles que habitan en los dos Parques Nacionales estudiados (p.e. gaviota de Audouin en Chafarinas o cormorán moñudo en Islas Atlánticas), lo que es relevante en el caso de especies amenazadas y protegidas.

## CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que los Parques Nacionales o refugio de Caza son zonas de gran interés ecológico y con un elevado grado de protección, el control de la contaminación química es necesario para evitar que estos compuestos afecten al desarrollo y supervivencia de las especies que allí habitan. Se ha evaluado el uso de huevos de gaviota como bioindicadores de contaminación ambiental y se han identificado las fuentes de contaminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes y el mercurio. Se extraen las siguientes conclusiones:

- Los huevos de gaviota han permitido identificar que las Islas Atlánticas y las Islas

Chafarinas están afectadas por una contaminación importante de bifenilos policlorados y pesticidas organoclorados, compuestos prohibidos según la legislación europea, que denota una contaminación histórica importante. Se han detectado también un coctel de Contaminantes Orgánicos Persistentes de uso más reciente que puede conllevar efectos neurotóxicos o sobre la reproducción en las especies terrestres y marinas que habitan en estos entornos.

- El Hg también está presente en todos los huevos analizados a concentraciones moderadamente bajas. Sin embargo, debido a sus demostrados efectos nocivos en diferentes ecosistemas incluso a niveles bajos, se estima necesario un futuro seguimiento para el control de la salud de aves marinas.
- Se han caracterizado los parámetros de cáscara de los huevos para determinar el efecto de los Contaminantes Orgánicos Persistentes sobre la viabilidad de los huevos de gaviota patiamarilla. Se observa que en Chafarinas los huevos tienen un índice de cáscara más bajo, que puede atribuirse a los niveles elevados de DDTs.
- El plan de muestreo diseñado que incluye el análisis de aguas, sedimentos, suelos y peces ha permitido determinar las fuentes de contaminación en Islas Atlánticas y Chafarinas.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de todo el personal del P.N. de Islas Atlánticas de Galicia y del Refugio de Caza de Islas Chafarinas, por su ayuda y colaboración en la toma y transporte de los huevos de gaviotas. Agradecimientos a Javier Díaz por la recolección de muestras de aguas, sedimentos, suelos y peces del entorno de Islas Chafarinas. En especial queremos dar las gracias a Javier Zapata, José Antonio Fernández-Bouza y Vicente Piorno por su implicación, entusiasmo, apoyo logístico y valiosas aportaciones al proyecto. Esta investigación ha sido financiada por el Organismo Autónomo de Parques Nacionales (proyecto 2012/768) dentro del programa de Investigación en la Red de Parques Nacionales. R. Ballesteros agradece el Programa de Garantía Juvenil (Convocatoria 2015) en el marco del Programa Operativo Empleo Juvenil 2014-2020, la Iniciativa de Empleo Juvenil y el Fondo Social Europeo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B.O.E.: N° 15, 18 enero 2005, Anexo V, p. 1840.

B.O.E.: N° 41, 17 febrero 1994, p. 5132.

CARRASCO, L.; BENEJAM, L.; BENITO, J.; BAYONA, J. M. y DIEZ, S. (2011): Methylmercury levels and bioaccumulation in the aquatic food web of a highly mercury-contaminated reservoir. *Environment International* 37: 1213-1218.

CRISTALE, J.; GARCÍA VÁZQUEZ, A.; BARATA, C. y LACORTE, S. (2013): Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environment International* 59: 232-243.

CONVENIO DE ESTOCOLMO: Decisión del consejo de 14 de octubre de 2004 relativa a la firma, en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

DIRECTIVA 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

DIRECTIVA 79/117/CEE del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, relativa a la prohibición de salida al mercado y de utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas.

EPA Method 7473 (SW-846) (1998): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation,

- and Atomic Absorption Spectrophotometry, Revision 0.
- MATEO, R.; LACORTE, S. y TAGGART M.A. (2016): An overview of recent trends in wildlife ecotoxicology. En: J.T. Garcia et al. (eds.), *Current Trends in Wildlife Research, Wildlife Research Monographs 1*. Springer book, Springer International Publishing Switzerland. DOI 10.1007/978-3-319-27912-1\_6.
- MMA, GABINETE DE PRENSA DEL MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE (2008): Se prohíbe la producción de Dicofol en el último centro industrial que lo usaba en España. Publicado 11 abril 2008.
- MOLINA, B. y BERMEJO, A. (2009): «Gaviota patiamarilla». En: MOLINA, B. (ed.): *Gaviotas reidora, sombría y patiamarilla en España. Población en 2007-2009 y método de censo*, SEO/Birdlife, Madrid, pp. 50-111.
- MORALES, L.; MARTRAT, M. G.; OLMOS, J. (...); SANTOS, F. J. y ABAD, E. (2012): Persistent Organic Pollutants in gull eggs of two species (*Larus michahellis* and *Larus audouinii*) from the Ebro delta Natural Park. *Chemosphere* 88: 1306-1316.
- MORALES, L.; MARTRAT, M. G.; PARERA, J.; BERTOLERO, A.; ÁBALOS, M.; SANTOS, F. J.; LACORTE, S. y ABAD E. (2016): Dioxins and dl-Bifenilos policlorados in gull eggs from Spanish Natural Parks (2010–2013). *Science of the Total Environment*, 550: 114-122.
- NADAL, M.; MARQUÉS, M.; MARI, M. y DOMINGO, J. L. (2015): Climate change and environmental concentrations of POPs: A review. *Environmental Research* 43: 77-185.
- PARERA, J.; ÁBALOS, M.; SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. y ABAD, E. (2013): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, paraffins and polybrominated diphenyl ethers in marine fish species from Ebro River Delta (Spain). *Chemosphere* 93: 499-505.
- RATCLIFFE, D.A. (1967): «Decrease in eggshell weight in certain birds of prey». *Nature* 215: 208–10.
- REGLAMENTO CE nº 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. DO L 364 de 19 de diciembre de 2006, pp. 5-24.
- ROSNER, D. y MARKOWITZ, G. (2013): Persistent pollutants: A brief history of the discovery of the widespread toxicity of chlorinated hydrocarbons. *Environmental Research* 120: 126-133.
- RUDEL, H.; FLIEDNER, A.; KOSTERS, J. y SCHROTER-KERMANI, C. (2010): Twenty years of elemental analysis of marine biota within the German Environmental Specimen Bank—a thorough look at the data. *Environmental Science and Pollution Research* 17: 1025-1034.
- VAN LEEUWEN, S. P. J.; DE BOER, J.; VAN LEEUWEN, S. P. J. y VAN BAVEL, B. (2013): First worldwide UNEP interlaboratory study on persistent organic pollutants (POPs), with data on polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 46: 110-117.
- VAN MOURIK, L. M.; GAUS, C.; LEONARDS, P. E. G. y DE BOER, J. (2016): Chlorinated paraffins in the environment: A review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015. *Chemosphere* 155: 415-428.
- VICENTE, J.; BERTOLERO, A.; MEYER, J.; VIANA, P. y LACORTE, S. (2012): Distribution of perfluorinated compounds in Yellow-legged gull eggs (*Larus michahellis*) from the Iberian Peninsula *Science of the Total Environment* 416: 468-475.