

O Premio de investigación “Val de Miñor” xurde como unha proposta impulsada polo IEM e apoiada pola Mancomunidade de concellos do Val de Miñor (Baiona, Gondomar e Nigrán). O obxectivo do premio é dobre, por un lado pretende impulsar e apoiar traballos de investigación realizados no Val de Miñor contribuíndo así á xeración de coñecemento sobre a nosa contorna, por outro lado pretende despertar e promover as vocacións investigadoras tanto no campo científico-tecnolóxico como no eido das ciencias sociais e as humanidades. A este premio poden concurrir (categoría A) aqueles investigadores e investigadoras vinculados a centros de investigación onde realizan por exemplo as súas teses doutorais ou os seus traballos fin de grao ou de máster, así como (categoría B) xóvenes investigadores de centros de ensino secundario (2º ciclo de ESO, Bacharelato e FP), comprometéndose as entidades convocantes á publicación dos traballos. No artigo merecente deste premio actuaron como titores Begoña Pérez Fernández (Instituto Español de Oceanografía de Vigo) e César Rodríguez López (IES Val Miñor).

Análise da concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPS) en mexillóns da costa do Val de Miñor

Raquel Xing Iglesias Iglesias

Autora para correspondencia: raquelxing@gmail.com

Como citar este artigo: Raquel Xing Iglesias Iglesias (2023). Análise da concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPS) en mexillóns da costa do Val de Miñor. *Revista Estudos Miñoráns* 22: 74-85

Resumo

Dada a elevada toxicidade que xeran os hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPS) e as diversas e abundantes fontes deste tipo de compostos que temos na nosa contorna, considérase importante coñecer o nivel de exposición ao que estamos sometidos e a orixe destes contaminantes. Para isto, empregouse como bioindicador de contaminación por HAPS os mexillóns de roca *Mytillus galloprovincialis*. A elección de mexillón para a análise fíxose por ser estes organismos filtrantes, e polo tanto moi expostos á contaminación do medio acuático e, ademais, é un organismo sésil, isto é, danos información da zona na que se atopa. A técnica para medir a concentración de HAPS é cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) conectada a un detector de fluorescencia. Os resultados amosaron unha orixe de HAPS moi relacionada coas características da contorna.

Palabras chave: Mexillón, bioindicador, hidrocarburos aromáticos policíclicos, cromatografía, HPLC.

Abstract

Given the high toxicity generated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the various and abundant sources of this type of compound that we have in our environment, it is considered important to know the level of exposure to which we are subjected. For this, rock mussels *Mytillus galloprovincialis* were used as a bioindicator of PAH contamination. The choice of mussel for the analysis was made because these filter organisms are, and therefore very exposed to the pollution of the aquatic environment, in addition to being the Ría de Vigo an important point in the production of this mollusk. A technique to measure the concentration of PAHs is high performance liquid chromatography (HPLC) connected to a fluorescence detector. The results showed a clear relationship between the origin of the PAHs and the characteristics of the environment.

Key words: Mussel, bioindicator, polycyclic aromatic hydrocarbons, chromatography, HPL.

Introdución

Os ambientes mariños, e principalmente as zonas costeiras, son cruciais para o ser humano e son determinantes para o desenvolvemento económico e social. Representan unha importante fonte de biodiversidade, produción en biomasa, produtos con valor nutricional e de materias esenciais.

Como consecuencia da importancia que teñen os ecosistemas mariños nas nosas vidas, a zona de costa vese afectada por moitas actividades que xeran produtos de refugallo, polo que é fundamental facer estudos que amosen cal é a situación ambiental na que se atopan. Concretamente a baía do Val de Miñor, que abrangue áreas costeiras dos concellos de Nigrán e Baiona, experimentou incrementos demográficos moi importantes no último século. Dende o ano 1930, a poboación de Nigrán aumentou nun 154% e a de Baiona nun 116% (Chamorro, 2020).

Un tipo de contaminante de especial interese son os hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). A importancia destes radica en que poden ser abundantes no medio, xa que as fontes das que proceden son múltiples e moitas delas asociadas a orixes antropoxénicas. Non obstante, é a súa toxicidade o que fai necesaria controlar a situación ambiental respecto a estes compostos.

Antecedentes

Os HAPs son un grupo de axentes químicos formados pola fusión dun número variable de aneis bencénicos, alomenos dous. A principal fonte destes contaminantes químicos é a combustión incompleta de materia orgánica, pero tamén están presentes no petróleo, alcatrán carbón e en produtos de orixe petroquímica (ATSDR, 1995; Chen, C-W e Chen C-F, 2011)

Así, a presenza no medio destes compostos pode deberse a fontes naturais, pero son as antropoxénicas as máis importantes e as principais responsables do incremento xeneralizado dos HAPs no medio que se ten observado nos últimos cen anos (Soriano-Sanz, 2009).

Entre as fontes de orixe humano caben destacar:

- O tráfico, o desgaste de pneumáticos e o po de estrada contribúen á acumulación de HAPs no medio, pero é a combustión de combustibles nos motores o principal foco.
- Pinturas de barcos, estaleiros e de estruturas mariñas, sobre todo pinturas baseadas na preparación de brea.
- Navegación e vertidos accidentais.
- Combustión doméstica, no feluxe acumúlanse os HAPs de maior peso molecular mentres que os máis pequenos pasarían ao medio aéreo.

En canto á presenza dos HAPs no medio mariño, pode ser por introdución directa ou por vías secundarias como descargas de plantas industriais e plantas de tratamento de augas residuais, por lixiviado dos chans contaminados, estradas e lugares de almacenamento de refugallo, ou ben transvase atmosférico. Por esta última vía, os compostos máis lixeiros son máis solubles na auga, e os de maior peso molecular irán adheridos a partículas de tisne que finalmente se depositarán nas augas superficiais. (Soriano-Sanz, 2009; ATSDR, 1995).

A toxicidade dos hidrocarburos aromáticos policíclicos está recollida en múltiples documentos de organismos gubernamentais ou intergubernamentais coma no JRC (Joint Research Centre) da Comisión Europea, a ESFA (European Food Safety Authority) a EPA (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos, Codex (código alimentario do programa conxunto FAO/OMS sobre normas alimentarias) ou OSPAR (Convention for the Protection of the Marine Environment of North-East Atlantic), que é un convenio sobre a protección do medio mariño do Atlántico Nordeste do que é firmante España.

Estudos experimentais demostraron que moitos dos HAPs son xenotóxicos, mutaxénicos e/ou canceríxenos (EFSA, 2008), representando un grupo prioritario de contaminantes químicos con efectos adversos a longo prazo para a saúde. Estes contaminantes poden eliminarse a través das feces e ouriños ao metabolizarse, pero algúns, poden xerar restos metabólicos moi reactivos que se unen ao ADN, sendo estes os que presentan capacidade mutaxénica e carcinóxena (Codex, 2016). Os seus efectos sobre os organismos son moi variados e en parte débense a súa capacidade de bioacumulación por as súas características lipofílicas, así que, unha vez inxeridos, tenden a acumularse nos tecidos graxos (Fernández e Freire, 2005).

De tódolos xeitos, a perigosidade dos HAP's depende das concentracións existentes e tamén da súa estrutura molecular, influíndo factores como o tamaño, a forma das moléculas e a presenza de substituínte en determinadas posicións dos aneis bencénicos (Codex, 2016).

O convenio sobre a protección do medio mariño do Atlántico Nordeste, ou convenio OSPAR, subscrito en París o 22 de setembro de 1992, foi ratificado por España mediante instrumento do 25 de xaneiro de 1994 (publicado no BOE do 24 de xuño de 1998). Neste establécense un listado de hidrocarburos aromáticos policíclicos que deben ser de seguimento continuo. Dito seguimento anual veno facendo o IEO (Instituto Español de Oceanografía).

Entre os hidrocarburos aromáticos policíclicos de interese recollidos na Comisión OSPAR encóntranse: fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(g,h,i)pirileno (BghiP), cri-

seno (Chry), benzo(e)pireno (BeP), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (dBahA), e indeno(1,2,3-c,d)pireno (In123cdP) (Fernández, B. *et al.*, 2010).

A medición da concentración dos HAPs no medio mariño pode facerse por diversas vías, sendo o uso de bioindicadores unha das máis importantes.

Os organismos mariños toman doadamente os HAPs a través da súa dieta pudiendo chegar a bioacumulalos. Os peixes están expostos a estes contaminantes químicos pero non adoitan bioacumulalos por ter unha gran capacidade de metabolizalos e eliminalos. Polo contrario, os moluscos teñen unha capacidade menor para metabolizar estes compostos, facendo que a concentración destes nos seus tecidos sexa maior que na dos peixes (OSPAR Commission, 2002).

Os mexillóns, son considerados os mellores bioindicadores de HAPs por diversos motivos. Por unha banda, como moluscos, teñen unha capacidade limitada para metabolizar os HAPs e eliminalos, é dicir, son bioacumuladores destes compostos. Por outra banda son organismos sedentarios, abundantemente distribuídos pola costa do Atlántico Nordeste, o que fai que a información que nos aportan sexa dunha zona concreta. Pero ademais, son organismos filtrantes, o mexillón filtra unha media de 50 l de auga ao día, o que o fai un organismo moi exposto aos contaminantes do medio mariño (Fernández, B. *et al.*, 2010; Soriano-Sanz *et al.*, 2006, OSPAR Commission, 2002).

Polo tanto, e tendo en conta a gran presión de poboación e industrial á que está sometida a contorna do Val de Miñor, o obxectivo deste estudo é medir o nivel de contaminación de HAPs empregando o mexillón de rocha *Mytilus galloprovincialis* como bioindicador e, identificar as fontes destes contaminantes.

Tamén se considerou de interese facer a mesma análise nun punto moi característico da Ría de Vigo como é a ponte de Rande. Este punto é salientable por ser un lugar de elevada densidade de tráfico rodado, máis de 70.000 vehículos diarios, segundo AUDASA, e por conter infraestruturas do porto de Vigo, e polo tanto ser camiño de tránsito de diversos tipos de embarcacións. Este punto de mostraxe, nun principio bastante exposto a fontes de contaminantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, pode axudar, por comparativa, a comprender os niveis de exposición aos HAPs nos demais puntos de mostraxe dentro da baía do Val de Miñor.

Hipótese e obxectivos

A Baía do Val de Miñor caracterízase por ser unha zona densamente poboada e cunha importante actividade industrial e tránsito marítimo, igual que o conxunto da Ría de

Vigo, o que leva que sexan zonas moi expostas a diversos tipos de axentes contaminantes. Un tipo de contaminante moi relacionado con diversas actividades domésticas, tráfico por estradas y tráfico marítimo son os hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Dadas as diferentes características dos puntos de mostraxe agardábase medir diferentes concentracións de HAPs e de diferentes orixes.

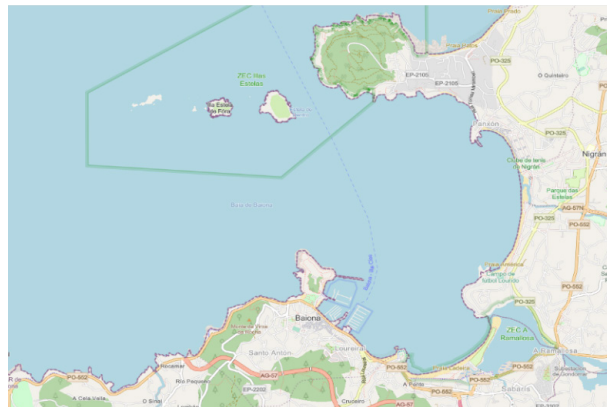
Os obxectivos deste traballo foron determinar as concentracións destes contaminantes en tres puntos da baía do Val de Miñor e mais na Ponte de Rande, achar se hai un problema de contaminación do medio acuático e, atopar a procedencia destes compostos.

Material e método

Para a recollida da mostra débense considerar zonas que teñan unha poboación de individuos suficiente e cunha ampla distribución de tamaños. As estacións tamén deben ser de fácil acceso para poder realizar a recollida de mostras e ser representativas da súa contorna.

O mexillón é apañado nun curto período de tempo para tentar limitar as diferenzas debidas a variacións ambientais ou fisiolóxicas que inflúan na concentración dos HAPs. É importante que a toma de mostras sexa nos primeiros meses do ano posto que é cando o mexillón presentaría, debido ao seu ciclo vital, as maiores concentracións de HAPs. Ao final da primavera ou comezo do verán, os mexillóns poden perder o 50% da súa masa debido a que é a época reprodutiva e de desove (Soriano-Sanz, 2009 e OSPAR Commission 2002).

Recolléronse arredor de 50 individuos de mexillón silvestre adultos (*Mytilus galloprovincialis*) de lonxitude de entre 30 mm- 50 mm, en tres puntos da baía do Val de Miñor no mes de febreiro do 2021 e na ponte de Rande (indicados na *imaxe 1* e *táboa 1*). A recolección fíxose no momento de baixamar para asegurarse de escoller individuos que estivesen vivos (cunchas pechadas) e que pasasen a meirande parte do tempo dentro do medio acuático. Posteriormente



Imaxe 1. Mapa dos puntos de extracción das mostras na baía.

Estación	Descrición	Latitude	Lonxitude
1	Espigón de Praia América (Nigrán)	Zona lixeiramente afastada de rúas e núcleos de poboación	42° 125' 671" N 8° 822' 938" W
2	Praia da Madorra (Nigrán)	Praia urbana con núcleo de poboación e pequena rúa anexa	42° 148' 248" N 8° 829' 669" W
3	Porto de Baiona (Baiona)	Zona poboada e con gran tránsito marítimo e vehículos por estrada.	42° 107' 056" N 8° 50' 451" W
4	Ponte de Rande (Redondela) Fora do mapa anterior	Zona de tránsito marítimo e elevado tránsito de vehículos por estrada.	42° 286' 463" N 8° 660' 960" W

Táboa 1. Localización e descrición das estacións de mostraxe.

Nestas descricións consultáronse o *Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda Urbana* e mais da plataforma tecnolóxica de *Pesca de Galicia*.

o mexillón foi conxelado e almacenado a -20°C no laboratorio ata a súa preparación para a mostraxe do laboratorio.

A mostraxe no laboratorio fíxose collendo aleatoriamente 25 individuos de cada estación. Mediuse o tamaño



Imaxes 2 e 3. Recollida de mostras en Praia América e mostraxe do mexillón no laboratorio.

de cada individuo, retirouse a cuncha para facer pesada do tecido, homoxeneizado por trituración e cálculo da porcentaxe de humidade.

Finalmente, o triturado de cada mostra foi secado con sulfato cúprico, almacenado en recipientes ámbar e conxelado ata -20°C ata o procesado das mostras para a súa análise.

Os HAPs que se analizaron foron un total de 13 compostos: fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benz(a)antraceno (BaA), benzo(g,h,i)pirileno (BghiP), criseno (Chry), benzo(e)pireno (BeP), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (dBahA), e indeno(1,2,3-c,d)pireno (In123cdP) (Fernández, B. *et al.* 2010).

Para a súa análise química fíxose unha extracción con soxhlet en mestura acetona:hexano 1:3, durante 24 horas, seguida da limpeza do extracto líquido, previamente concentrado en rotavapor, por cromatografía en columna de alúmina desactivada (*imaxe 4*), coa fin de eliminar restos de graxas e pigmentos que puidesen quedar na mostra. A cromatografía levouse a cabo eluíndo con hexano.



Imaxe 4. Purificación dos HAPS

A técnica analítica para a determinación dos HAPs é a cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) conectada a un detector de fluorescencia de lonxitude de onda variable. Para a lectura en HPLC é necesario o cambio de disolvente (hexano por acetonitrilo), por iso se volve a concentrar a mostra no rotavapor, engádesse acetonitrilo e elimínase o hexano en corrente de nitróxeno. (Fernández, B. *et al.* 2010; Viñas, 2002)

O método analítico está suxeito a un continuo control de calidade externo participando regularmente en exercicios de intercalibración internacionais como QUASIME-ME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) o último feito a mesma semana da análise das mostras.

Resultados e discusión

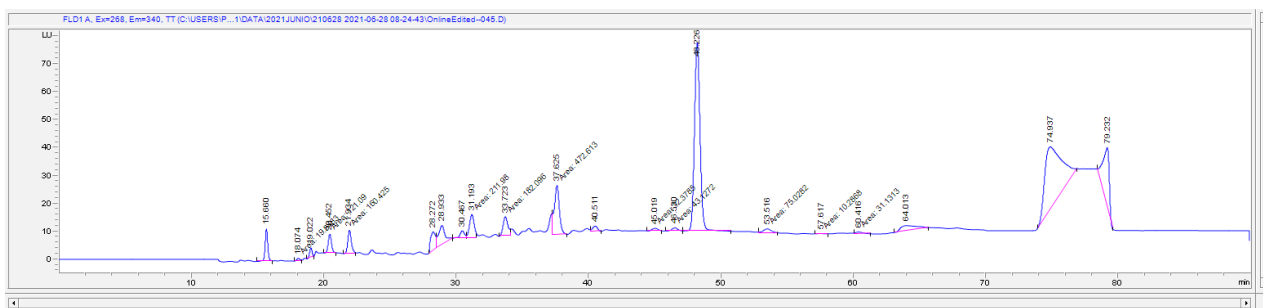
Os resultados de concentración dos trece hidrocarburos aromáticos policíclicos obtidos por HPLC con detección por fluorescencia están recollidos entre as páxinas 17 e 19 nos anexos. Estas táboas recollen, por unha banda, o tempo de retención na columna cromatográfica, o cal permite a identificación do hidrocarburo aromático presente nas mostras. Por outra banda se indica a altura do pico de cada hidrocarburo, o cal se relaciona coa concentración de cada un deles. A maiores, tras calcular o factor de concentración, obtido a partir dos datos biométricos, de humidade e de procesado da mostra (táboa da páxina 20 nos anexos) xunto co patrón de calibración, multiplícase pola altura de pico do cromatograma e determínase a concentración en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de mexillón seco para cada HAP.

Nunha primeira análise de resultados, obsérvase a concentración total de HAPs, é dicir, a suma de todos os hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes nas mostras. Así, en Praia América hai un total de 66,16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mexillón seco, na praia de A Madorra 68,32, no porto de Baiona 276,40 e na ponte de Rande 223,17 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

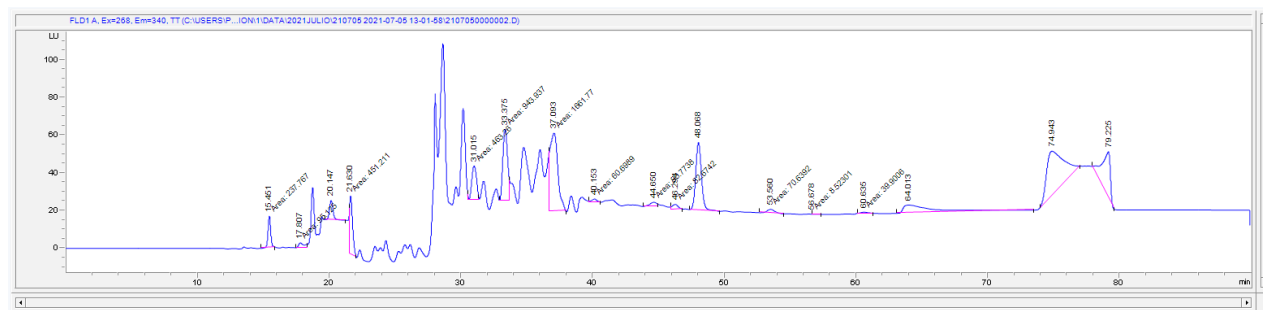
Estes resultados, recollidos na *táboa 2*, amosan unha concentración total de HAPs moi superior no porto e en Rande, o cal era esperable posto que nestes puntos están presentes varias das consideradas fontes principais de HAPs coma son a combustión de combustibles dos tráfico rodado e marítimo, posibles derrames destes ao auga e pinturas a base de breas nas embarcacións.

Para axudarnos na avaliación da contaminación por hidrocarburos aromáticos compáranse os resultados obtidos coas concentracións referenciadas na Comisión OSPAR, da que España é membro. Nesta comisión establécense dous tipos de niveis de concentración para os HAPs. Por unha banda temos os niveis BAC (background) que serían os asociados ás concentracións que habería de forma natural. Por outra banda temos os niveis EAC (environmental assessment criteria) que serían os valores críticos, é dicir, os valores que poderían causar efectos nocivos nos organismos acuáticos (OSPAR, 2021).

Nesta *táboa 2*, pódese observar que, en xeral, a concentración dos hidrocarburos aromáticos policíclicos en Praia América e A Madorra é similar aos valores BAC, mentres que no porto de Baiona e na ponte de Rande son considerablemente superiores aos niveis considerados naturais, polo



Imaxe 5. Cromatograma da estación de Praia América (tempo de retención e altura de pico nos anexos).



Imaxe 6. Cromatograma da estación do porto de Baiona. (tempo de retención e altura de pico nos anexos).

tanto, existe aporte antropoxénica destes contaminantes nestes dous últimos puntos.

Tamén comprobouse que as concentracións dos HAPs en todos os puntos de estudo son moito menores dos límites establecidos polo nivel EAC, e polo tanto as concentracións están moi por debaixo dos niveis considerados perigosos para a vida mariña. Isto coincide cos resultados obtidos en estudos anteriores sobre a concentración de HAPs en sedimentos mariños da Ría de Vigo (Pérez-Fernández, 2016).

Outra parte interesante deste estudo, unha vez demostrada que existe aporte antropoxénico de HAPs ao medio, é intentar establecer a orixe dos mesmos, é dicir, intentar asociar o aporte destes compostos a actividades concretas. Para isto, hai unha serie de valores baseados na relación entre concentracións de diversos HAPs, e recollidos nas táboas dos anexos, que permiten facer dita asociación. Esta análise farase para tódolos puntos de estudo, incluídos Praia América e A Madorra, xa que se ben nestes a concentración de HAPs e similar ao natural, as concentracións dalgún destes compostos estaban lixeiramente por riba do nivel BAC e para outros non está rexistrado dito nivel basal.

Para identificar a orixe destes compostos químicos, primeiramente diferéncianse os tipos de fontes principais en dous tipos, petroquímicas (compostos derivados do cru do

petróleo) e pirolíticas (resultado da combustión de sustancias), os denominados aportes principais (páxina 22 nos anexos). Os resultados relacionados coa orixe petroxénica ou pirolítica recóllense na seguinte *táboa 3*. Nesta obsérvanse hai claras diferencias entre os puntos de Praia América e A Madorra, nos que os indicadores son claramente pirolíticos, fronte ao porto de Baiona e a ponte de Rande, nos que os indicadores son claramente petroquímicos. Estes resultados poden estar debidos a que os dous primeiros puntos non están expostos directamente a tráfico marítimo e os dous segundos si e, polo tanto son máis susceptibles a recibir produtos asociados a vertidos de combustibles sen queimar ou brea das impermeabilizacións de embarcacións (Soriano-Sanz, 2009).

Unha segunda análise das fontes de HAPs xa concreta un pouco máis a orixe dos mesmos (nos anexos). Neste punto clasifícanse as fontes dos HAPs en materiais derivados do petróleo sen combustionar ou fontes asociadas á combustión de compostos orgánicos.

En canto ás fontes de HAPs relacionadas con materiais non combustionados, en Praia América e A Madorra, so dous indicadores son positivos e tradúcense en aporte asociado a combustible diésel ou asfalto. En Baiona e en Rande, son catro os indicadores positivos, que sinalan cara a mesma orixe, combustibles diésel.

NOME	Conc. BAC ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)	Conc. EAC ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)	Praia América ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)	A Madorra ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)	Porto de Baiona ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)	Ponte de Rande ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mex. seco)
Fenantreno	11	1700	8,19	14,27	21,85	22,92
Antraceno	-	290	0,00	0,00	1,78	0,86
Fluoranteno	12,2	110	6,88	9,75	16,61	29,36
Pireno	9	100	5,19	8,55	40,45	33,48
Benzo [a] antraceno	2,5	80	1,96	2,80	8,03	10,42
Criseno	8,1	-	4,64	5,81	51,47	33,00
Benzo [e] pireno	-	600	32,07	18,67	112,99	52,68
Benzo [b] fluoranteno	-	-	2,51	3,16	4,14	16,46
Benzo [k] fluoranteno	-	260	1,22	1,76	7,80	7,86
Benzo [a] pireno	1,4	-	0,68	1,01	5,13	6,92
Benzo [g, h, i] perileno	2,5	110	1,52	1,27	3,57	6,90
Dibenzo [a, h] antraceno			0,00	0,00	0,38	0,18
Indeno [1, 2, 3-cd] pireno	2,4	-	1,31	1,28	2,21	2,11
TOTAIS			66,17	68,32	276,41	223,17

Táboa 2. Datos de concentración dos niveis BAC e EAC da Comisión OSPAR xunto cos resultados obtidos nos catro puntos de mostraxe.

Relacións	Orixe petroxénico	Orixe pirolítico	Praia América	Madorra	Baiona	Rande
Fen/Ant	>15	<10	0	0	12,26	26,65
Ant/(Ant+Fen)	<0.10	>0.10	3,28	0,59	0,65	0,57
Cris/BaA	>15	<1	2,37	2,07	6,41	3,17
BaA/(BaA+Cris)	<0.20	>0.35	0,3	0,33	0,14	0,24
Fluo/Pir	<1	>1	1,32	1,14	0,41	0,88
FLuo/(Fluo+Pir)	<0.5	>0.5	0,57	0,53	0,29	0,47
BeP/BaA	>5	<2	47,44	18,48	22,02	7,61
Ind123cdP/ (Ind123cdP+BghiP)	0.20	>0.50 (biomasa e carbón)	0,46	0,5	0,38	0,23
LHAPs/HAPs3	Alto	Baixo	1,71	2,28	1,08	1,18

Táboa 3. Aportes principais para os resultados das catro estacións de mostraxe

Respecto a fontes de materiais combustionados, os indicadores son máis numerosos. Aquí tamén hai claras diferenzas entre os catro puntos de mostraxe.

En Praia América e a Madorra, as orixes de HAPs estarían maiormente asociadas á queima de madeira e diésel. Isto pode deberse a que a toma das mostras se fixo en inverno e un dos principais focos de contaminación por hidrocarburos aromáticos son as cociñas e as calefaccións domésticas, nas que os HAPs pasan á atmosfera adheridos á cinza e posteriormente depositáanse no medio mariño (Soriano-Sanz, 2009 e ATSDR, 1995).

No porto de Baiona e na ponte de Rande, o número de indicadores é menor que nos outros dous puntos, e a maioría están relacionados con combustibles, diésel en Baiona e gasolina na ponte, o que volve a incidir en que a orixe dos HAPs estaría asociada ao tráfico existente nestas zonas.

Conclusións

A análise de concentracións de HAPs nos puntos de Praia América e A Madorra amosan moi pouca contribución antropoxénica.

A análise de concentracións de HAPs no porto de Baiona e ponte de Rande indican que hai un considerable aporte de orixe humano.

As concentracións de HAPs nos puntos de mostraxe son inferiores aos considerados perigosos para a vida acuática na Comisión OSPAR.

As fontes dos HAPs en Praia América e A Madorra son a combustión de material orgánico, destacando a madeira e diésel como combustibles principais.

As fontes de HAPs no porto de Baiona e na ponte de Rande son de material petroquímico sen combustionar, polo que se podería asociar a pequenos verteduras do tráfico arítimo.

Agradecementos

- Instituto Español de Oceanografía de Vigo.
- Jéscica Bargiela Barros, investigadora no IEO
- Emilio Fernández Suárez. Departamento de Ecoloxía Mariña da Universidade de Vigo.
- Juan J. Hermida Lago. Coordinador do STEMBAch no IES Val Miñor.

Bibliografía

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 1995. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Department of Health and Human Services Public Health Service. EEUU
- AUTORIDAD EUROPEA DE SEGURIDAD ALIMENTARIA (EFSA). 2008. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *The EFSA Journal* 724:1-114.
- CHAMORRO, L. 2020. Estudio de la contaminación por coliformes fecales en la Foz del río Miñor (A Ramallosa).
- CHEN C-W & CHEN, C-F. 2011. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Mar Poll Bull* 63(5-12): 417-423.
- CODEx ALIMENTARIUS. 2016. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias* 10 (1) 2016: 1-15.
- FERNÁNDEZ, B.; ALBENTOSA, M.; VIÑAS, L.; FRANCO, A.; GONZÁLEZ, J.E CAMPILLO, J. 2010. Integrated assessment of

- water quality of the Costa da Morte (Galicia, NW Spain) by means of mussel chemical, biochemical and physiological parameters. *Ecotoxicology* 19: 735-50.
- FERNÁNDEZ, L. & FREIRE, J. 2005. Relaciones entre la salud de los ecosistemas marinos y la seguridad alimentaria: La marea negra del Prestige como un caso de estudio. In Ferreras, J. & Freire, J. (eds). *Seguridad Alimentaria (I): Pesca, Acuicultura y Marisqueo*: 91-128. Biblioteca Monográfica de la Fundación Instituto de Estudios Políticos y Sociales. A Coruña,
- PÉREZ-FERNÁNDEZ, B.; VIÑAS, L. e BARGIELA, J. 2016. Historical Profile of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine Sediment cores from Northwest Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 71. 10.1007/s00244-016-0312-6.
- SORIANO-SANZ, J. A. 2009. Evaluación y seguimiento del contenido en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en mejillón silvestre de la costa de Galicia y Cantábrico, antes y después del vertido del B/Prestige. 5-45, 79-96.
- SORIANO-SANZ, J. A.; FRANCO-HERNÁNDEZ, A.; VIÑAS-DIÉGUEZ, L.; CAMBEIRO-CAMBEIRO, B.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, J. J. 2006. Datos preliminares de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en mejillón silvestre de la costa cantábrica (España) después del vertido del Prestige *Ciencias Marinas*, 32 (2B): 457-463.
- OSPAR COMMISSION. 2002. Technical Annex 3: *Determination of parent and alkylated PAHs in biological materials*.
- OSPAR [CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF NORTH-EAST ATLANTIC], 2021. *Status and Trends in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Shellfish*. OSPAR Assessments Portal. Acceso o 28 decembro 2022. <https://oap.ospar.org/en/ospar-assessments/intermediate-assessment-2017/pressures-human-activities/contaminants/status-and-trends-concentrations-polycyclic-aromatic-hydrocarbon/>
- VIÑAS, L. 2002. *Evaluación de hidrocarburos policíclicos (HAPs) por cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE) en el entorno marino gallego*. Tesis doctoral. Departamento de Química Analítica y Alimentaria, Universidad de Vigo.

Anexos

1. Táboas de resultados nos catro puntos de mostraxe

A MADORRA

NOME	Tiempo Retención (min)	Altura Pico (LU)	Concentración (µg/Kg)
Fenantreno	15,748	16,36	14,27
Antraceno	18,278	1,18	0,00
Fluoranteno	20,785	8,69	9,75
Pireno	22,329	11,05	8,55
Benzo [a] antraceno	31,966	10,18	2,80
Criseno	34,599	7,59	5,81
Benzo [e] pireno	38,842	10,13	18,67
Benzo [b] fluoranteno	41,647	2,17	3,16
Benzo [k] fluoranteno	46,248	1,11	1,76
Benzo [a] pireno	47,755	1,30	1,01
2-metil-criseno	49,541	58,74	426,20
Benzo [g, h, i] perileno	55,443	1,32	1,27
Dibenzo [a, h] antraceno	58,553	1,72E-01	0,00
Indeno [1, 2, 3-cd] pireno	62,525	7,31E-01	1,28

PRAIA AMÉRICA

NOME	Tiempo Retención (min)	Altura Pico (LU)	Concentración (µg/Kg)
Fenantreno	15,66	11,58	8,19
Antraceno	18,074	1,05	0,00
Fluoranteno	20,452	6,88	6,88
Pireno	21,934	8,42	5,19
Benzo [a] antraceno	31,193	8,36	1,96
Criseno	33,723	6,99	4,64
Benzo [e] pireno	37,625	17,79	32,07
Benzo [b] fluoranteno	40,511	1,91	2,51
Benzo [k] fluoranteno	45,019	1,00	1,22
Benzo [a] pireno	46,53	1,24	0,68
2-metil-criseno	48,226	67,86	467,00
Benzo [g, h, i] perileno	53,516	1,61	1,52
Dibenzo [a, h] antraceno	57,617	2,12E-01	0,00
Indeno [1, 2, 3-cd] pireno	60,416	7,97E-01	1,31

PORTO DE BAIONA

NOME	Tiempo de Retención (min)	Altura Pico (LU)	Concentración (µg/Kg)
Fenantreno	15,451	16,80	21,85
Antraceno	17,807	2,90	1,78
Fluoranteno	20,63	10,21	16,61
Pireno	21,63	30,80	40,45
Benzo [a] antraceno	31,015	18,33	8,03
Criseno	33,375	38,05	51,47
Benzo [e] pireno	37,093	41,63	112,99
Benzo [b] fluoranteno	40,153	1,97	4,14
Benzo [k] fluoranteno	44,65	2,41	7,80
Benzo [a] pireno	46,294	2,63	5,13
2-metil-criseno	48,068	53,95	653,00
Benzo [g, h, i] perileno	53,56	1,89	3,57
Dibenzo [a, h] antraceno	56,678	3,93E-01	0,38
Indeno [1, 2, 3-cd] pireno	60,635	8,65E-01	2,21

PONTE DE RANDE

NOME	Tiempo de Retención (min)	Altura Pico (LU)	Concentración (µg/Kg)
Fenantreno	15,872	36,67	22,92
Antraceno	18,335	3,98	0,86
Fluoranteno	20,777	37,20	29,36
Pireno	22,275	54,30	33,48
Benzo [a] antraceno	31,798	49,38	10,42
Criseno	34,326	52,41	33,00
Benzo [e] pireno	38,107	41,72	52,68
Benzo [b] fluoranteno	41,239	15,45	16,46
Benzo [k] fluoranteno	45,756	5,07	7,86
Benzo [a] pireno	47,245	7,08	6,92
2-metil-criseno	48,98	64,35	412,00
Benzo [g, h, i] perileno	54,68	6,93	6,90
Dibenzo [a, h] antraceno	58,85	5,71E-01	0,18
Indeno [1, 2, 3-cd] pireno	64,165	1,74E+00	2,11

2. Táboa de datos biométricos e humidade

Localización	Tamaño medio (mm)	Masa individuo medio (g)	Masa petri (g)	Masa Petri+ MexHúm. (g)	Masa Húm. (g)	Masa Seco (g)	% Auga	% Seco
Praia América	53,95	3,025	0,87	5,26	4,39	0,28	86,79	13,21
A Madorra	41,95	1,805	0,56	4,74	4,18	0,57	86,36	13,64
Porto de Baiona	43,5	1,795	0,46	4,07	3,61	0,43	88,09	11,91
Ponte de Rande	42,85	1,755	0,64	4,77	4,13	0,57	86,20	13,80

3. Táboa do procesado da mostra

Mostra	humidade			Masa mostra (g)	Masa seco (g)	Tubo (g)	Tubo+mtra (g)	Vial (g)	Vial+1ml (g)	+2MeC (g)	Factor	[2MeC] muestra µg/Kg	[2MeC] que añadimos µg/Kg
	Masa Petri (g)	P+Mex hum (g)	P+mex seco (g)										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J			
Praia America	0,87	5,26	1,450	12,65	1,671	32,0815	32,7855	2,6046	3,2305	3,2537	0,44	467	13078
A Madorra	0,56	4,74	1,130	12,11	1,651	35,3798	36,1388	2,6545	3,3788	3,4016	0,47	399	13078
Porto de Baiona	0,46	4,07	0,890	12,04	1,434	36,6734	36,9938	2,6379	2,9291	2,9444	0,24	653	13078
Ponte de Rande	0,64	4,77	1,210	12,05	1,663	35,8291	36,3416	2,6694	3,1464	3,1619	0,32	412	13078

O factor obtido nesta táboa multiplícase polos resultados de altura de pico do cromatograma e así calcúlase a concentración de cada hidrocarburo.

- A - Masa petri:** p masa da placa petri na que se pesa o mexillón húmido.
- B - p+mex hum:** cantidade de mexillón húmido que se pesa para calcular a humidade.
- C - p+mex seco:** masa do mexillón na placa petri ao sír da estufa (despois de acadar peso constante no deshumidificador).
- D - Masa mostra:** cantidade de mexillón húmido que se engade no cartucho do soxhlet.
- E - Masa seco:** cantidade de mexillón seco metido no soxhlet metido.
- F - Tubo:** masa do tubo no que se recolle o extracto despois da extracción no soxhlet.
- G - Tubo +mtra:** masa do tubo mais do extracto.
- H - Vial:** masa do vial no que separamos 1 mL do extracto.
- I - Vial+1mL:** masa do vial mais o mililitro do extracto.
- J - +2MeC:** o 2 metilcriseno é o patrón interno que se engade para controlar o proceso.

4. Táboa de aportes principais (petroquímicos e pirolíticos)

Relacións	Orixe petroxénico	Orixe pirolítico
Fen/Ant	>15	<10
Ant/(Ant+Fen)	<0.10	>0.10
Cris/BaA	>15	<1
BaA/(BaA+Cris)	<0.20	>0.35
Fluo/Pir	<1	>1
FLuo/(Fluo+Pir)	<0.5	>0.5
BeP/BaA	>5	<2
Ind123cdP/(Ind123cdP+BghiP)	0.20	>0.50 (biomasa e carbón)
LHAPs/HAPs3	Alto	Baixo

5. Táboa de relación/orixe de derivados do pretróleo non combustionado

Relación	Keroseno	Diésel	Cru de petróleo	Fuel Oil	Carbón	Asfalto
Ant/Fen+Ant	0.04	0.04-0.14	0.07	-	0.07-0.33	-
Fen/Ant	-	-	-	50	-	-
Fluo/Fluo+Pir	0.46	0.10-0.42	0.15-0.29	-	-	-
Fluo/Pir	-	-	0.64	0.9	-	-
BaA/BaA+Cris	0.35	0.11-0.59	0.06-0.18	-	-	-
BaA/Cris	-	-	-	-	-	0.50
Ind123cdP/ Ind123cdP+BghiP	0.48	0.22-0.58	0.09	-	-	0.52-0.54
BaP/BghiP	-	-	2.8	-	-	-

6. Táboa de relación/orixe de mostras derivadas da combustión

RELACIÓN	Motores gasolina	Motores Diésel	Carbón	Madeira	Incendios forestais	Emisións de refinería
Ant/Fen+Ant	0.11	0.06-0.16	0.08	0.15-0.23	-	-
Fen/Ant	-	-	-	2.14-11.17	-	3-24-8.24
Fluo/Fluo+Pir	0.35-0.51	0.28-0.50	0.72	0.45-0.57	0.61	-
Fluo/Pir	0.49	-	-	0.7-1.37	0.63-0.99	-
BaA/BaA+Cris	0.44-0.49	0.27-0.49	0.39-0.57	0.37-0.57	0.23	-
BaA/Cris	-	-	1.05-1.17	0.58-0.92	-	-
BeP/BeP+BaP	-	-	0.22-0.38	0.30-0.46	-	-
BaP/BeP	-	-	1.45-1.51	1.33-1.71	-	-
Ind123cdP/ Ind123cdP+BghiP	0.09-0.22	0.25-0.45	0.44-0.68	0.55-0.71	0.70	-
Ind123cdP/BghiP	-	-	1.06-1.12	0.23-0.33	-	-
BaP/BghiP	0.3-0.4	0.46-0.81	-	1.2-5	0.56	0.34-1.16
BbF/BkF	-	-	3.53-3.83	0.76-1.08	-	-