



INFORME REFERENTE AL CONTROL DE PBDEs (Polibromo difenil éteres) EN MUESTRAS DE MEJILLÓN DE ROCA Y BATEA PROCEDENTES DE LAS RÍAS GALLEGAS RECOGIDAS DURANTE EL AÑO 2020

UNIDAD DE ORGANOCORADOS





OBJETO:

Este informe tiene como objetivo dar cumplimiento a la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo 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. Los compuestos PBDEs (polibromo difenil éteres) están incluidos en dicha directiva como sustancias prioritarias.

El artículo 3, punto 6, de la Directiva 2013/39/UE dice que: *"Los Estados miembros determinarán la periodicidad del seguimiento de los sedimentos o de la biota, de manera que se obtengan datos suficientes para un análisis fiable de la tendencia a largo plazo. A título orientativo, el seguimiento deberá tener una **frecuencia trienal**, salvo si los conocimientos técnicos y el dictamen de expertos justifican otro intervalo"*. Siguiendo dicha directiva, estos compuestos están siendo monitorizados cada 3 años.

Los primeros controles realizados por el INTECMAR en los años 2013 y 2017 se enfocaron principalmente en la búsqueda de los niveles *background* de dichos contaminantes en las rías gallegas, en el marco de los estudios realizados dentro de las actividades de dos proyectos de investigación (ECHEMAR y EMERCONFO). En este informe se presentan los datos del primer *monitoring* de los compuestos PBDEs en las rías gallegas.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos PBDEs (polibromo difenil éteres) son una familia de 209 congéneres cuya principal aplicación es la de actuar como retardantes de llama en una extensa variedad de productos de consumo, principalmente plásticos y espumas. Se utilizan como formulaciones comerciales formando mezclas técnicas de penta, octa y deca-BDEs. Estos compuestos tienen varios efectos toxicológicos y un gran potencial de bioacumulación. Debido a ese motivo, el uso de los PBDE se ha regulado en lo que respecta a las mezclas comercializadas y a los artículos de uso que presentan dichas sustancias en Europa y Estados Unidos. Además, se han añadido varios





congéneres de las mezclas de penta-BDE y octa-BDE a la lista de sustancias prioritarias del Convenio de Estocolmo.

En la actualidad no existe legislación de los PBDEs a nivel alimentario pero dichos compuestos están incluidos como sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas en la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. En dicha directiva se establece un valor para NCA (Norma de calidad ambiental) de 0.085 µg/Kg peso fresco en biota para la suma de 6 congéneres BDE con nº IUPAC 28, 47, 99, 100, 153 y 154.

MUESTRAS

Muestras de mejillón de roca y batea recogidas en los meses de febrero y mayo del año 2020, respectivamente.

Las muestras de mejillón de roca fueron recogidas en un punto de las rías de Ribadeo (Vilavella), Viveiro (Praia Covas), Barqueiro (Vicedo), Cedeira (Praia Madalena), Ferrol (As Pías), Ares-Betanzos (Pontedeume) y Corme-Laxe (Anllóns), en dos puntos de las rías de A Coruña (Santa Cruz y Pasaxe), Muros-Noia (Muros y Esteiro) y Pontevedra (Lourizán y Aldán), en 4 puntos de la ría de Arousa (Cabo de Cruz, Rañó, Vilanova-Pte Esteiro y O Grove) y por último, en 4 puntos de la ría de Vigo (Moaña, Arcade, Redondela y Baiona).

Las muestras de mejillón de batea procedían de un polígono de las rías de Ares-Betanzos (Sada 2), Muros-Noia (Noia A) y Pontevedra (Portonovo A), y de 3 polígonos de las rías de Arousa (Pobra E, Cambados CN, Cambados D) y Vigo (Cangas D, Redondela B y Vigo A).

PROCEDIMIENTO

El procedimiento de trabajo se basa en el método desarrollado por Negreira et al. en 2015. Las extracciones se realizaron mediante un extractor, Soxtec™ 2055 (FOSS Analytical AB, Höganäs, Suecia). El procedimiento es como sigue a continuación: 1 g de muestra liofilizada y 2 g de sulfato sódico anhidro introducidos en un dedal de extracción de celulosa son extraídos con 100 mL de la mezcla n-hexano-acetona (4:1) después de 1,5 y 1 h de





tiempos de ebullición y enjuague, respectivamente. Los extractos obtenidos en el Soxtec son concentrados a 1 mL, y purificados en una columna multicapa (sulfato sódico anhidro, sílice activada, sílice ácida y alúmina básica hidratada). Los compuestos PBDEs de interés son eluidos con 90 mL de n-hexano. El extracto después de su concentración a sequedad, es reconstituido con 0.4 mL de isooctano y se le adicionan 10 μ L del PCB155 como patrón interno.

El extracto de PBDEs compuesto por los congéneres BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-183, es analizado en un sistema GC/MS (Modo SIM) compuesto por un cromatógrafo de gases (Agilent 6890N) conectado a un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (Agilent MS 5973N). De los 9 congéneres analizados sólo 6 (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154) integran el sumatorio cuyo valor de NCA está establecido en la Directiva 2013/39/UE.

Como control de calidad interno, dos muestras dopadas con los 9 congéneres de PBDEs se han sometido al mismo procedimiento analítico que las muestras problema, obteniéndose valores muy satisfactorios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se pueden observar las concentraciones de los 9 congéneres de PBDEs (BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-100, BDE-99, BDE-85, BDE-153, BDE-154 y BDE-183) expresadas en μ g/Kg de peso fresco. Sólo los congéneres BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-100 y BDE-85 aparecen como valor cuantificable (positivo) en alguna de las muestras analizadas. La mayor parte de los compuestos están por debajo del límite de cuantificación del método.

Los valores positivos presentes en las muestras son del mismo orden que los encontrados por Rodil et al. en 2019 en muestras de molusco bivalvo procedente de las rías gallegas. Sin embargo se observa un descenso considerable en la mayor parte de los congéneres puesto que se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método.





La muestra de mejillón de roca correspondiente a la Ría de Ribadeo es la que presenta mayor número de congéneres positivos, es decir por encima del límite de cuantificación, (BDEs 28, 66, 100 y 85). El mejillón de roca procedente de la ría de Ferrol tiene dos valores por encima del límite de cuantificación para los congéneres BDEs 28 y 66. Las muestras de mejillón de roca procedentes de las rías de Barqueiro, A Coruña (Pasaxe), Arousa (Rañó), Pontevedra (Aldán) y Vigo (Moaña y Baiona) sólo presentan el BDE-47 con valor cuantificable. Este es el congénere predominante en muestras del medio marino, tal y como se recoge en la bibliografía (Rodil et al., 2019).

Con respecto al mejillón de batea, las muestras procedentes de las rías de Muros-Noia y Vigo (Redondela B) son las que presentan valores cuantificables para 2 de los PBDEs: BDEs 47 y 100, y BDEs 28 y 47, respectivamente. Las muestras de Cambados D y Portonovo A tienen un valor cuantificable para BDE 28 y BDE 47, respectivamente.

Todas las muestras con valores de PBDEs cuantificables superan las NCAs para el sumatorio de los 6 congéneres (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-154) establecidos en la Directiva 2013/39/UE, si bien se ve una mejora en relación a los datos correspondientes a los años anteriores. Este hecho indica que se han tomado las medidas necesarias por parte de las administraciones y se está en línea con la Directiva que en el artículo 3, punto 6 dice que: *"Los Estados miembros tomarán medidas destinadas a garantizar que dichas concentraciones no aumenten significativamente en los sedimentos ni en la biota pertinente"*.

Referencia:

Negreira, N., Cobas, J., Carro, N. 2015. Optimization of Soxtec extraction procedure for determination of polybrominated diphenyl ethers in bivalve mollusc. 70(7), 804–813.

Rodil R., Villaverde-de-Saa, E., Cobas, J., Quintana, J.B., Cela, R., Carro, N. 2019. Legacy and emerging pollutants in marine bivalves from the Galician coast (NW Spain). Environment International 129, 364–375.



Tabla 1. Concentración de PBDEs expresadas en µg/Kg peso fresco en mejillón durante el año 2020.

Muestra	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154	ΣBDE _{NCA}	BDE85	BDE66	BDE183
Vilavella/R. Ribadeo	3.56	<LQ	<LQ	2.83	<LQ	<LQ	6.39	9.04	1.92	<LQ
Praia Covas/R. Viveiro	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Vicedo/R. Barqueiro	<LQ	0.29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.29	<LQ	<LQ	<LQ
Pr. Madalena/R. Cedeira	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
As Pías/R. Ferrol	0.44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.44	<LQ	0.39	<LQ
Pontedeume/R. Ares-Betanzos	<LQ	0.21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.21	<LQ	<LQ	<LQ
Sta Cruz/R. A Coruña	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Pasaxe/R. Coruña	<LQ	0.26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.26	<LQ	<LQ	<LQ
Anllóns/R. Corme-Laxe	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Muros/R. Muros-Noia	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Esteiro/R. Muros-Noia	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cabo de Cruz/R. Arousa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Rañó/R. Arousa	<LQ	0.18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.18	<LQ	<LQ	<LQ
Vilanova Pte Esteiro/R. Arousa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
O Grove/R. Arousa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Lourizán/R. Pontevedra	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldán/R. Pontevedra	<LQ	0.20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.20	<LQ	<LQ	<LQ
Moaña/R. Vigo	<LQ	0.21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.21	<LQ	<LQ	<LQ
Arcade/R. Vigo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Redondela/R. Vigo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Baiona/R. Vigo	<LQ	0.26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.26	<LQ	<LQ	<LQ
Sada 2 /R. Ares-Betanzos	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Noia A/R. Muros-Noia	<LQ	0.19	<LQ	0.38	<LQ	<LQ	0.57	<LQ	<LQ	<LQ
Pobra E/R. Arousa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cambados CN/R. Arousa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cambados D/R. Arousa	0.29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.29	<LQ	<LQ	<LQ
Portonovo A/R. Pontevedra	<LQ	0.24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.24	<LQ	<LQ	<LQ
Cangas D/R. Vigo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Redondela B/R. Vigo	0.24	0.30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.54	<LQ	<LQ	<LQ
Vigo A/R. Vigo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ



Vilaxoán, en la fecha de la firma electrónica.

Nieves Carro Mariño

Jefa de Unidad de Organoclorados

