

# Calidad química de las aguas de transición de Galicia: Presencia y distribución de los aditivos del plástico

Nieves Carro Mariño  
Unidad de Organoclorados  
INTECMAR

# INTECMAR

## INTECMAR COMO ENTIDAD PÚBLICA INSTRUMENTAL DE LA CONSELLERÍA DEL MAR



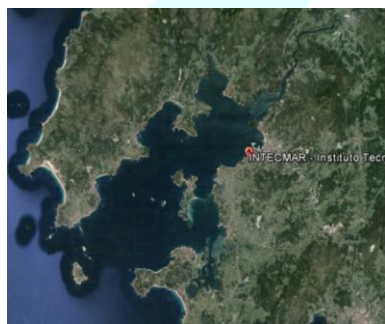
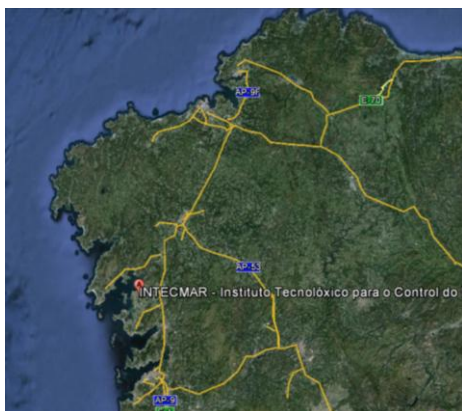
### Misión:

Control técnico-sanitario de los productos del mar y asesoría técnico-científica sobre pesca, marisqueo y acuicultura en las zonas de producción situadas en aguas competencia de la Comunidad Autónoma de Galicia

# INTECMAR (Instituto Tecnolóxico para o Control do Medio Mariño de Galicia)



XUNTA DE GALICIA  
CONSELLERÍA DO MAR



XUNTA  
DE GALICIA

CONSELLERÍA  
DO MAR

Xacobeo  2027

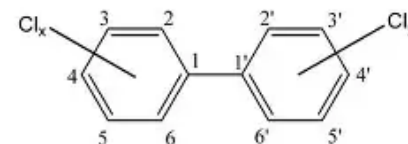


## ESTRUCTURA ORGANIZATIVA

### OBJETIVOS principales

➤ Control de POPs  
-Seguimiento del **Programa de Control** Medioambiental y Alimentario centrado en contaminantes regulados:

- PCBs
- OCPs
- PBDEs
- PCDD/Fs

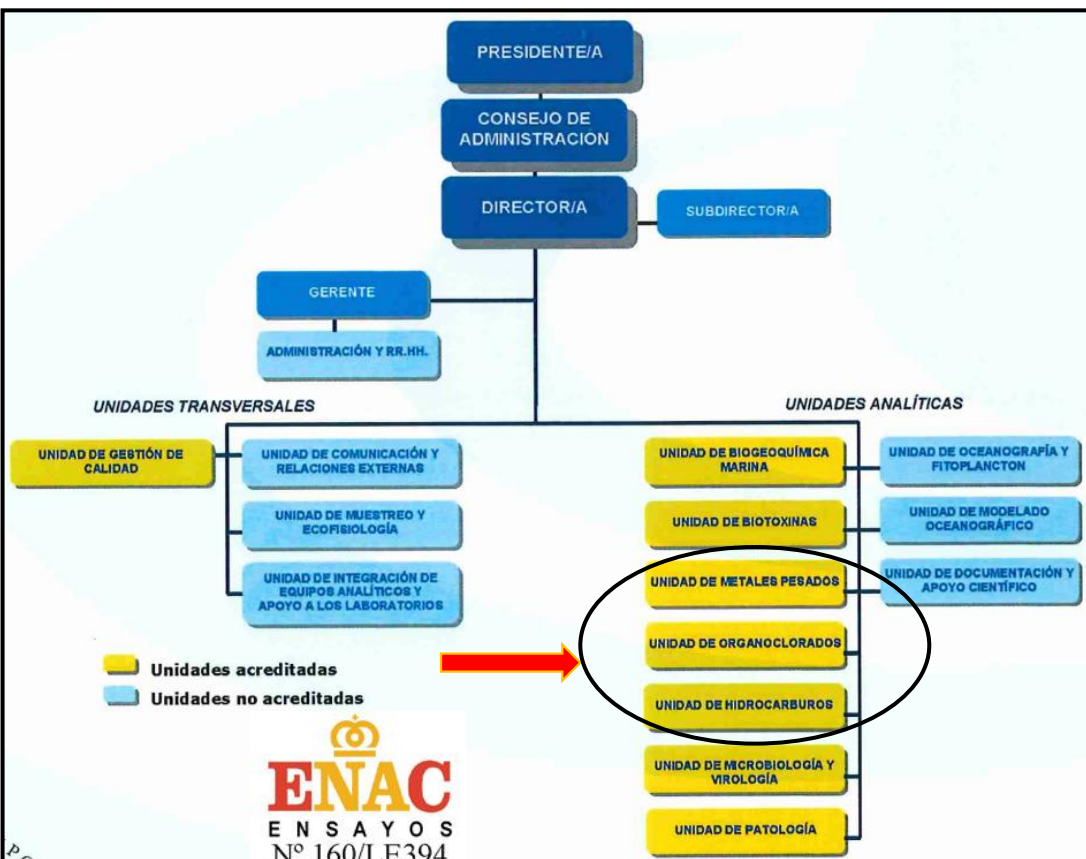
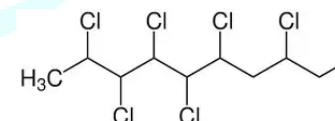


- PAHs

➤ Evaluación de CEs

-Seguimiento del **Estado** de los CEs en aguas de transición de Galicia

- Parafinas cloradas
- Ftalatos
- Bisfenoles



# PROGRAMA DE CONTROL de POPs: PCBs, OCPS, PBDEs y PCDD/Fs

## ➤ RED de 64 puntos fijos de muestreo

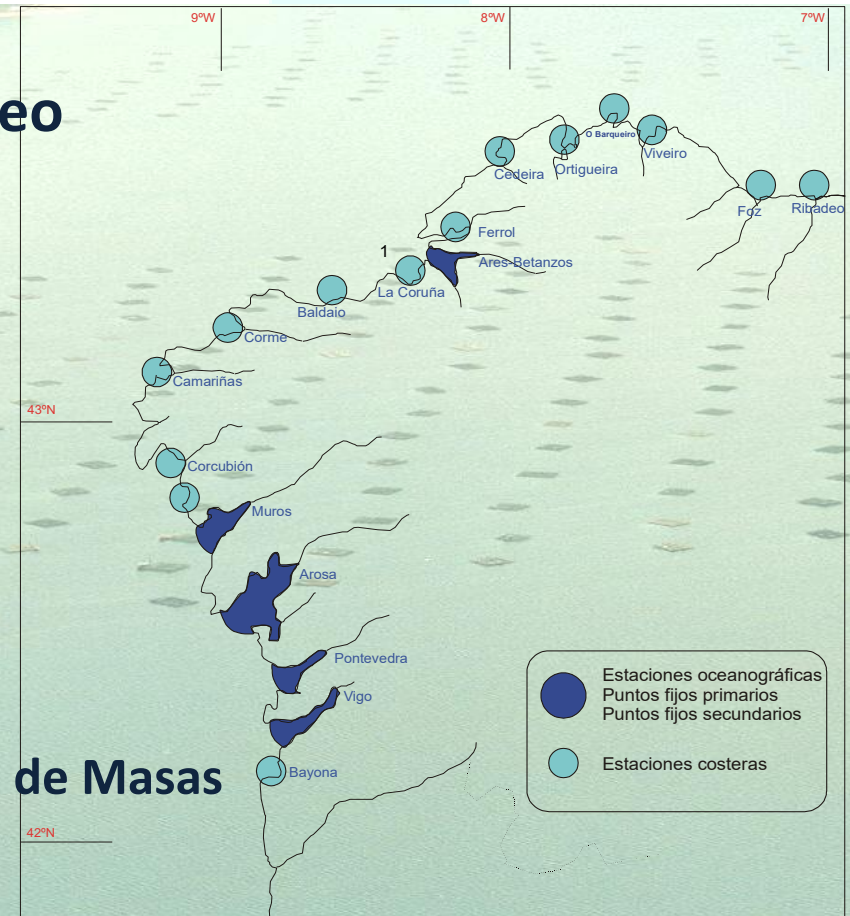
- 25 puntos fijos (mejillón en batea)
- 39 estaciones costeras (mejillón de roca)

## ➤ Frecuencia de muestreo

- Semestral/anual

## ➤ Técnica Instrumental

- Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS; GC-MS/MS)



# RED DE CONTROL: Mejillón salvaje y Mejillón cultivado



# Calidad química de las aguas de transición de Galicia: Presencia y distribución de los aditivos del plástico

➤ Evaluación del estado de los Contaminantes de Preocupación Emergente en las aguas de transición (Rías):  
Proyectos de Investigación: EMERCONFO, AQUASOME y AQUASOMIC:



- Conocimiento del estado de las aguas de transición de Galicia: Parafinas cloradas, Ftalatos y Bisfenoles
- Implantación de un Programa de Control
- Evaluación de riesgo medioambiental/humano. ¿Son seguros nuestros productos?

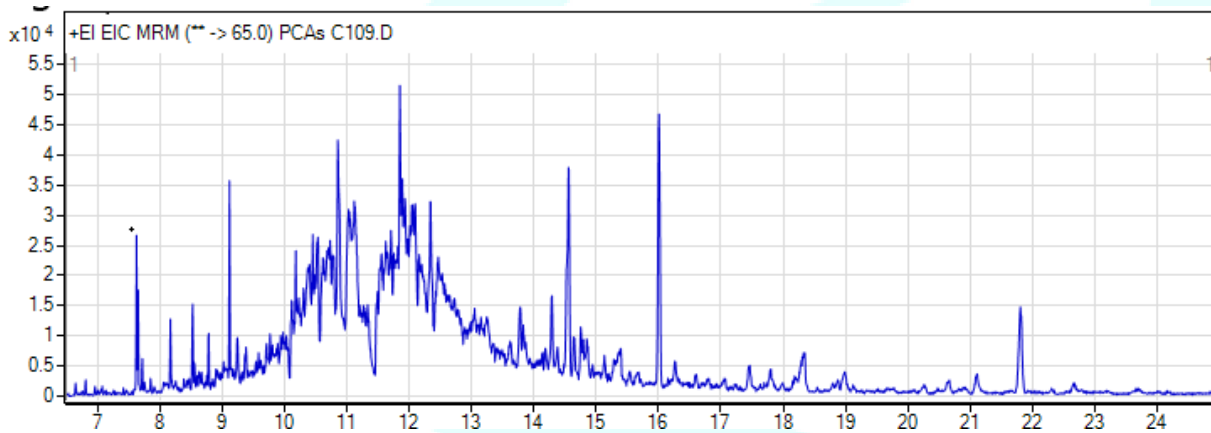


- **Parafinas cloradas (PCAs):** Hidrocarburos lineales clorados. Retardantes de llama en gomas y textiles, y plastificantes en pinturas. Aparecen en mezclas complejas.

## Los más preocupantes

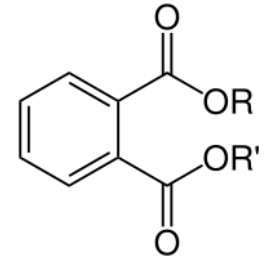
Los de **cadena corta**  $C_{10}$ - $C_{13}$  tienen mayor repercusión ambiental y toxicidad (lista sustancias persistentes del Convenio de Estocolmo)  
Toxicidad hepática y alteraciones en tiroides. Carcinogénicos

Cumple **PTB** (Toxicidad en invertebrados y peces; se acumulan en organismos marinos)



# Aditivos del plástico

- **Ftalatos:** Diésteres del ácido ftálico. Plásticos flexibles, envase en contacto con alimentos, productos médicos, cosméticos, juguetes, pinturas y adhesivos.



**DMP** (dimetil ftalato), **DEHP** (di(2-etilhexil) ftalato), **DBP** (dibutil ftalato), **BBzP** (butil benzil ftalato), **DINP** (diisononil ftalato), **DIDP** (diisodecil ftalato), **DEP** (dietil ftalato), **DnOP** (Di-n-octil ftalato)...

Efectos tóxicos en hígado, riñón, sistema reproductivo. Carcinogénicos, mutagénicos. **DISRUPTORES ENDOCRINOS**  
Estrés oxidativo en peces, alteración reproductiva en moluscos



**No se unen de forma covalente al plástico**



# Aditivos del plástico

- **Bisfenoles:** Dos anillos fenólicos unidos a través de grupo carbono. Envases de policarbonatos, resinas epoxi en tuberías, equipos médicos, Recubrimientos de latas.

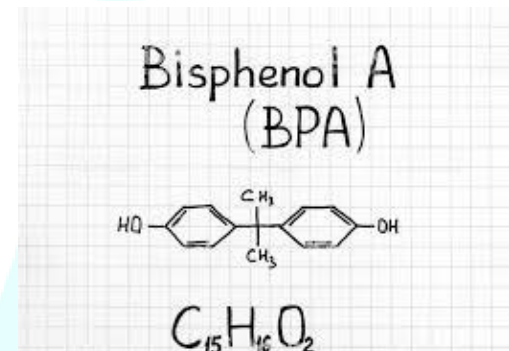
**BPA, BPS, BPF, BPAF, BPE, BPG, BPM, BPZ, BPC2**

## DISRUPTORES ENDOCRINOS

Afecta al desarrollo fetal e infantil  
Síndrome metabólico

Los moluscos son muy sensibles al Bisfenol A, afecta al desarrollo larvario, efecto estrogénico

Se han restringido en juguetes, cosméticos, materiales en contacto con alimentos, en especial de uso en infancia. **EXPOSICIÓN CONSTANTE**



# Evaluación del estado de los aditivos del plástico en las aguas de transición (Rías)

## TRES COMPARTIMENTOS

Agua, biota y sedimento



Programa de Cooperación EP-  
INTERREG VI A España Portugal  
(POCTEP 2021-2027)(2023-2026):  
BLUEWATER

Programa Plan nacional: CTM2014-56628-C3-2-R)  
(2015-2018), “EMERCONFO”; CTM2017-84763-  
C3-2-R) (2018-2020),“AQUASOME”; PID2020-  
117686RB-C32(2023-2025),“AQUASOMIC”

## ➤ **Molusco bivalvo: MEJILLÓN y OSTRA**

Las especies tienen que reflejar los cambios en concentración de la zona.

2/3 órdenes de magnitud superior a los **del agua** (factor de bioconcentración).

Ser representativos y abundantes en el área de estudio.

Tener tamaño razonable, ser fácil de muestrear y **sésiles**.  
Alta supervivencia en el laboratorio.



# Análisis químico



## ➤ Pretratamiento de muestra

- Liofilización
- Homogeneización



# Análisis químico: Parafinas cloradas de cadena corta

## ➤ Preparación de muestra: Extracción y purificación

**SCCPs:** Soxtec™ 2055 System (FOSS Analytical): 4 g muestra; 50 mL Hexane-DCM (1:1), 2 h.

Columna *multilayer*: Alumina hidratada y silica ácida

Cromatografía de gases-Espectrometría de Masas (GC-MS/MS)

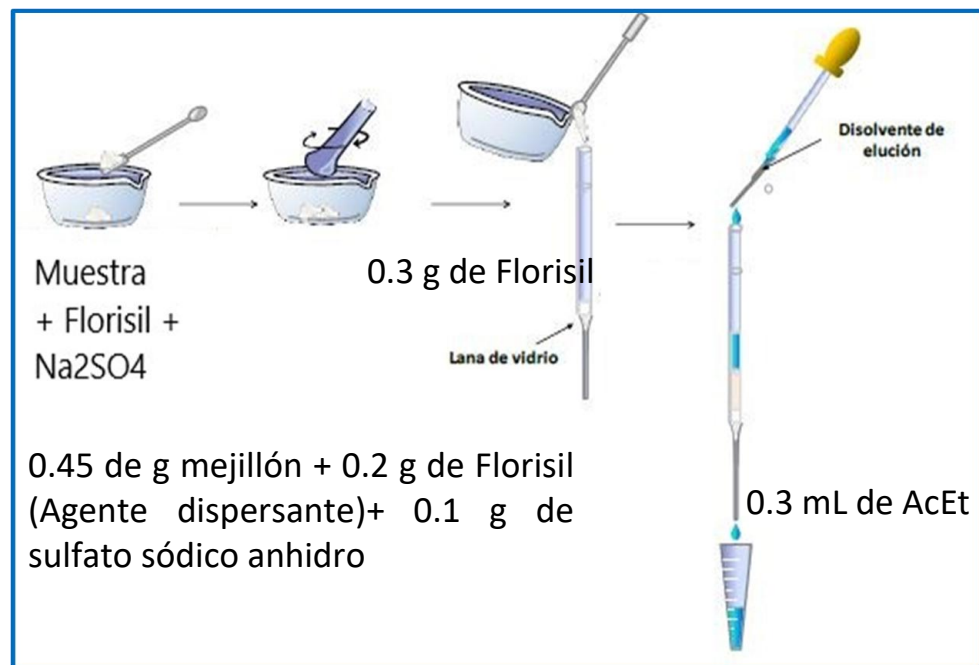


# Análisis químico: Ftalatos

## ➤ Preparación de muestra: Extracción y purificación

PAEs:  $\mu$ -MSPD

Cromatografía de gases-  
Espectrometría de Masas (GC-MS/MS)



Journal of Analytical Science and Technology

RESEARCH ARTICLE Open Access

Fast determination of phthalates in mussel samples by micro-matrix solid-phase dispersion (micro-MSPD) coupled with GC-MS/MS

Neves Carré, Ana Moutón, Isabel García, María Ignacio and Julio Cobas

**Abstract**  
A fast, effective and low cost sample preparation method based on miniaturized matrix solid-phase dispersion (micro-MSPD) combined with gas chromatography coupled to tandem triple quadrupole-mass spectrometry (GC-MS/MS) has been developed for the determination of six phthalate diesters (DMP, DEP, DBP, DEHP and DnOP) in mussel samples. The six target compounds have been included in the list of priority pollutants by United States Environmental Protection Agency. The extraction step was optimized on real spiked mussel coming from Galicia (NW) by means of a factorial design. The final procedure involved the use of 0.45 g of sample, 0.3 g of dispersant agent (Florisil) and 0.1 g of organic solvent (ethyl acetate). The optimized method was validated giving satisfactory analytical performance, low detection limits (DQ to 6.71 ng g<sup>-1</sup> dw) and high recoveries (93 and 114%). The validated method was applied to four real mussel samples coming from Galicia (NW).

**Keywords:** Galicia; mussel; factorial design; Micro-MSPD; GC-MS/MS

Compound	Qualifier transition		Quantifier transition	
	Precursor ion	Product ion	Precursor ion	Product ion
DMP	163	135	163	77
	163	92		
DEP	177	149	149	65
	149	93		
DBP	149	121	149	65
	149	93		
BzBP	91	65	149	65
	149	93		
DEHP	167	149	149	65
DnOP	279	71	149	65
	261	149		
	279	149		
	149	121		

# Análisis químico: Bisfenoles

## ➤ Preparación de muestra: Extracción y purificación

**BPs:**  $\mu$ -MSPD

Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS/MS)

**Material MSPD:** 0.5 de g mejillón  
+ 0.3 g de C<sub>18</sub> (Agente dispersante)+  
0.5 g de sulfato sódico anhidro

MSPD material = Sample + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + C<sub>18</sub>

2 mL de MeOH

600  $\mu$ L  
MeOH extract + water  
(80:20)

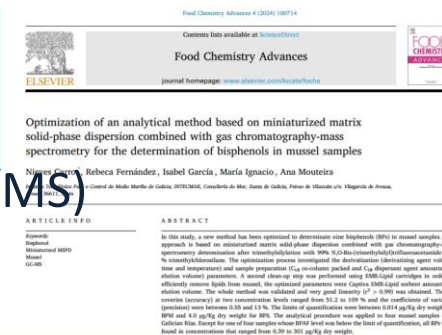
EMR-Lipid + Glass wool  
0.15 de g de EMR-Lipid

C<sub>18</sub> + Glass wool  
0.1 de g de C<sub>18</sub>

MeOH extract



**BSTFA+1% TMCS 200  $\mu$ L**  
**Tiempo derivatización: 60 min**  
**Temperatura de derivatización: 60  $^{\circ}$ C**





# Puntos de muestreo: PARAFINAS CLORADAS (SCCPs)

## 1. Ría de Ferrol:

Roca: As Pías, Mugaros y Barallobre

## 2. Ría de Ares-Betanzos:

Roca: Pontedeume y Miño  
Batea: Sada 1

## 3. Ría de Coruña:

Roca: Santa Cruz y Pasaxe

## 4. Ría de Muros-Noia:

Roca: Muros y Esteiro  
Batea: Noia A

## 5. Ría de Arousa

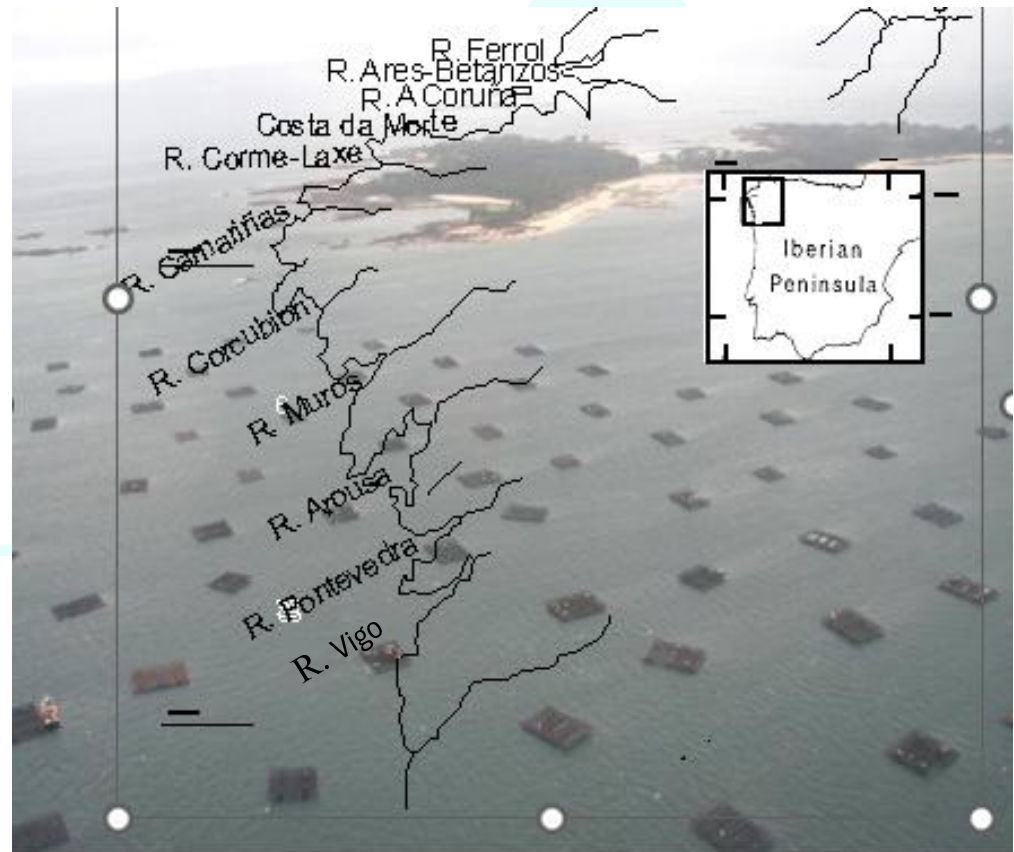
Roca: Vilanova y O Grove  
Batea: Pobra E

## 6. Ría de Pontevedra:

Roca: Lourizán y Aldán  
Batea: Portonovo A

## 7. Ría de Vigo:

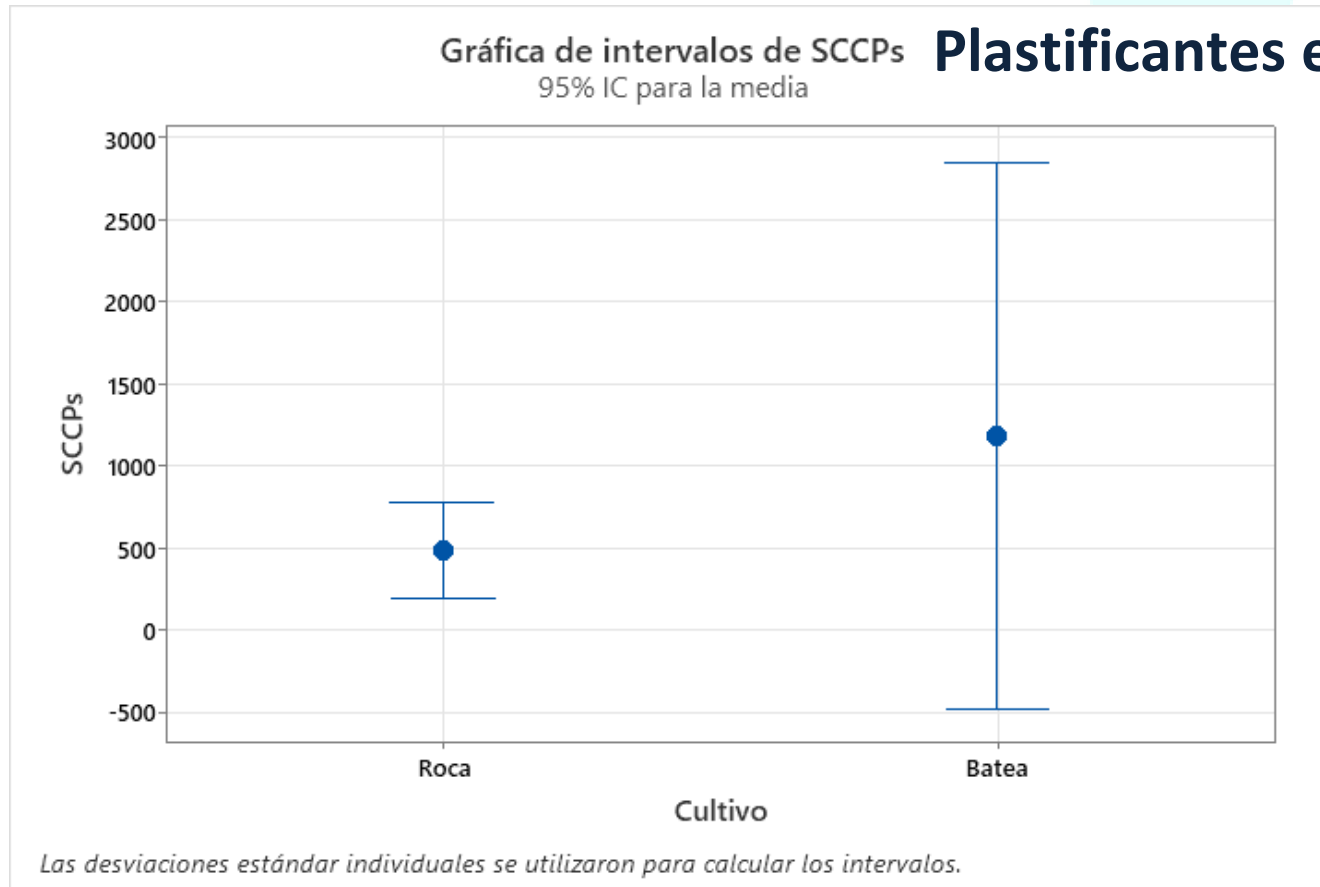
Roca: Moaña, Arcade y Baiona  
Batea: Vigo A



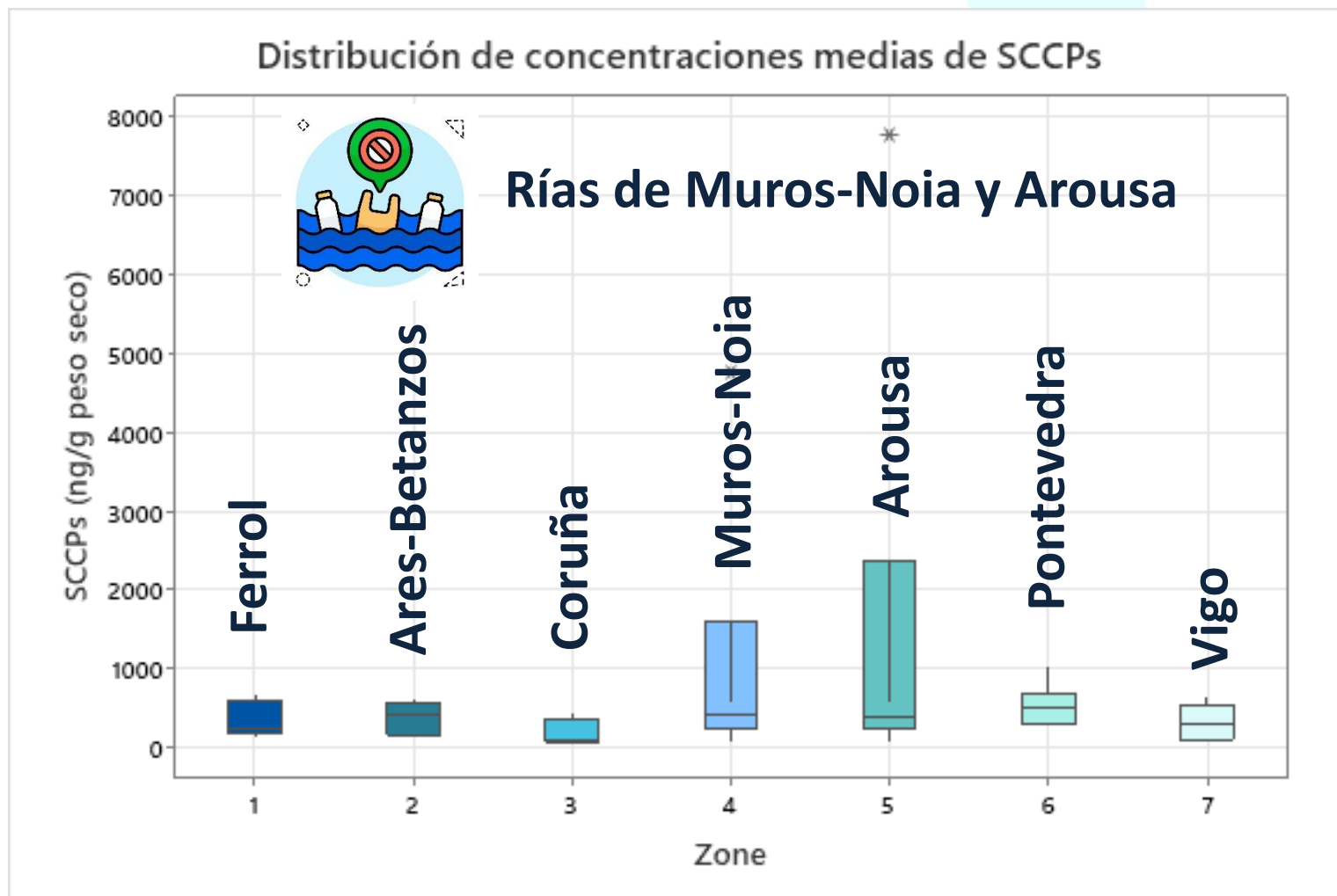
**AÑO 2017**

# Resultados

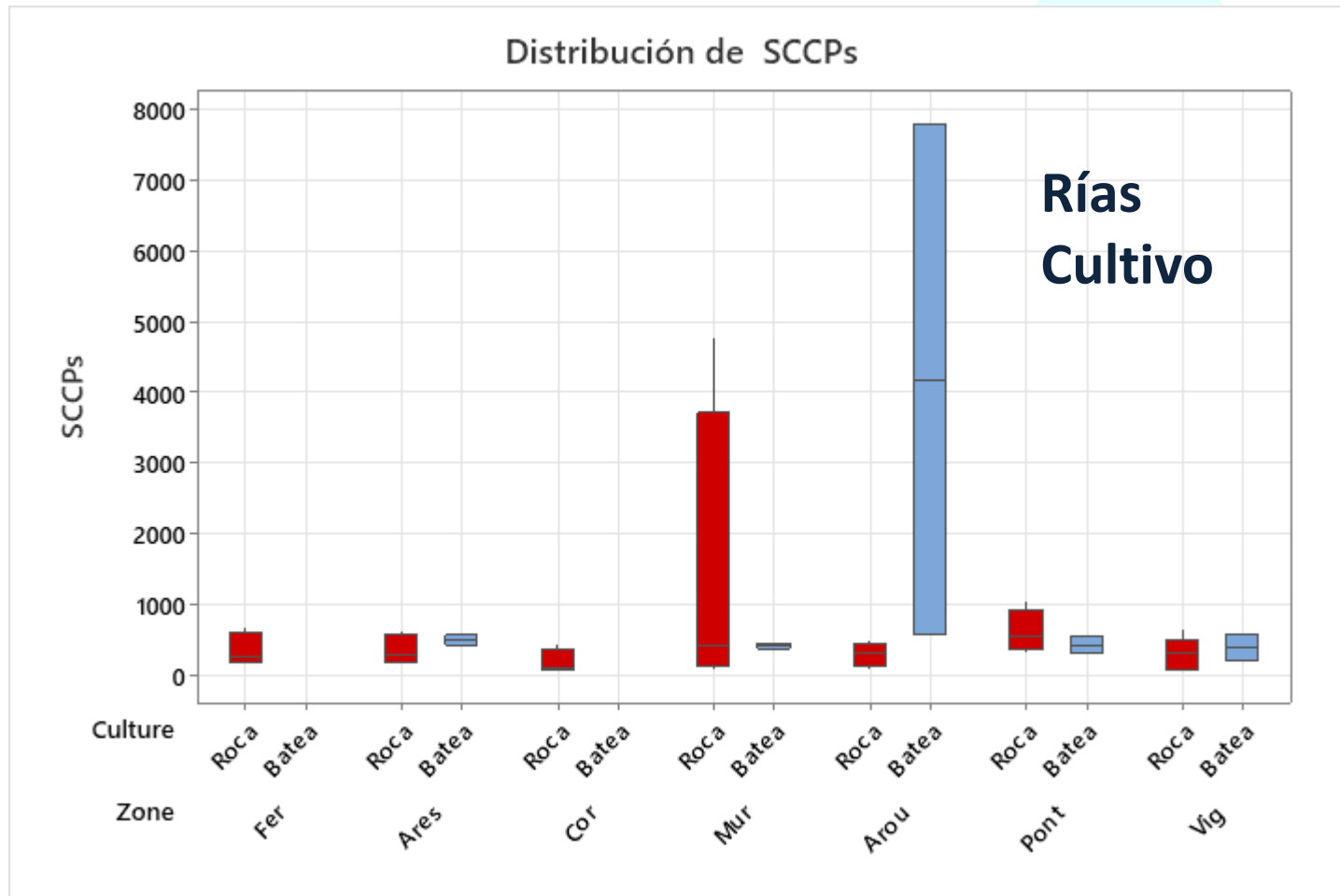
## Niveles y distribución : PARAFINAS CLORADAS (SCCPs)



# Resultados: Variabilidad espacial. PARAFINAS CLORADAS (SCCPs)



# Resultados: Niveles y distribución. PARAFINAS CLORADAS (SCCPs)



# Seguridad alimentaria: Parafinas cadena corta (SCCPs)

## ➤ Cociente de riesgo (RQ):

RQ < 1 (sin riesgo) o RQ > 1 (con riesgo potencial)

- Levels of Concern (LOC)
- Tolerable Daily Intake for SCCPs (TDI, 100 µg/kg body weight/day (WHO, 1996))
- Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake (ESAADI, µg/person/day)
- Rate shellfish Consumption (RSC)

$$RQ = \frac{\text{Contaminant concentration in mollusk } (\mu\text{g/g})}{LOC (\mu\text{g/g})} < 1$$

**NO RISK !!**

Concentración máxima en mejillón de batea 7,792 µg/g

$$LOC = \frac{ESAADI}{RSC} = 2247,2 \mu\text{g/g}$$

$$RSC = 3,56 \text{ g/person/day (Elespanol, 2019)}$$

$$ESAADI = TDI \times \text{Body Weight (kg)} = 100 \mu\text{g/Kg} \times 80 \text{ Kg} = 8000 \mu\text{g}$$

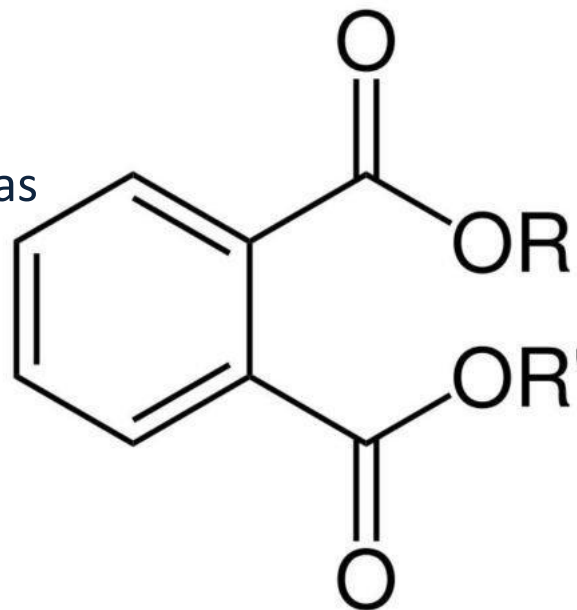


# Objetivos

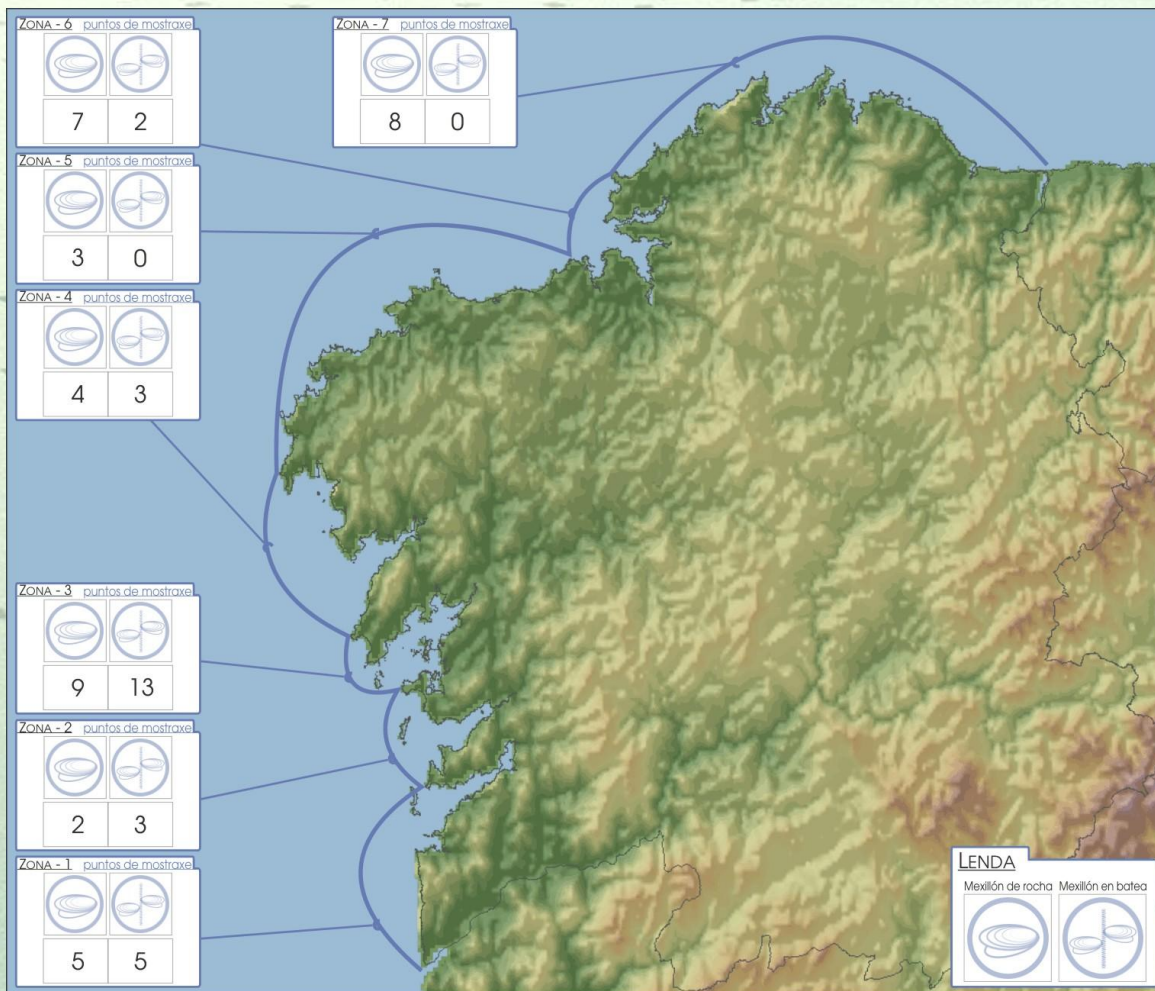
## Evaluación de la Calidad: Ftalatos (PAEs)

### ➤ Objetivos

- ✓ Conocer las concentraciones y perfiles en las aguas de transición de Galicia: Mejillón de roca y batea
- ✓ Analizar variabilidad espacial entre rías
- ✓ Identificar posibles fuentes antropogénicas
- ✓ Evaluar riesgo para la salud humana



# PUNTOS DE MUESTREO (Red de control)



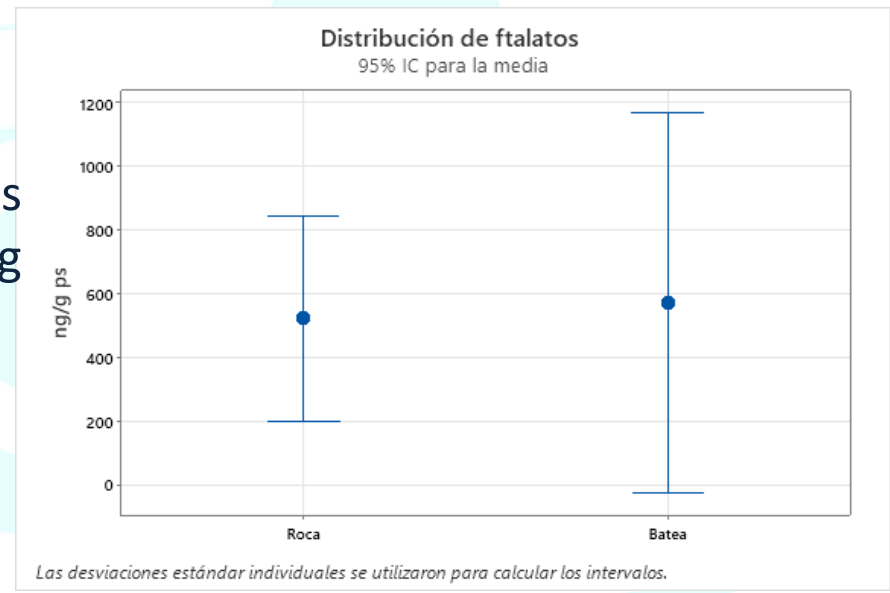
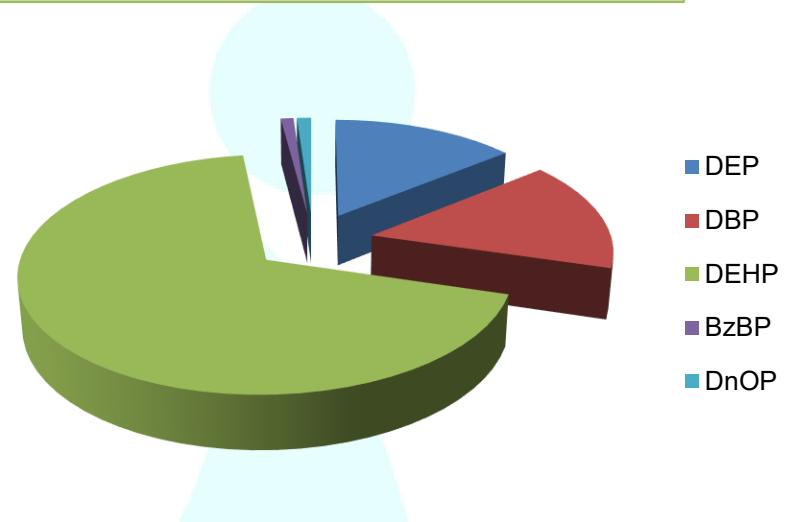
40 Muestras mejillón roca

27 Muestras mejillón batea

Año 2020

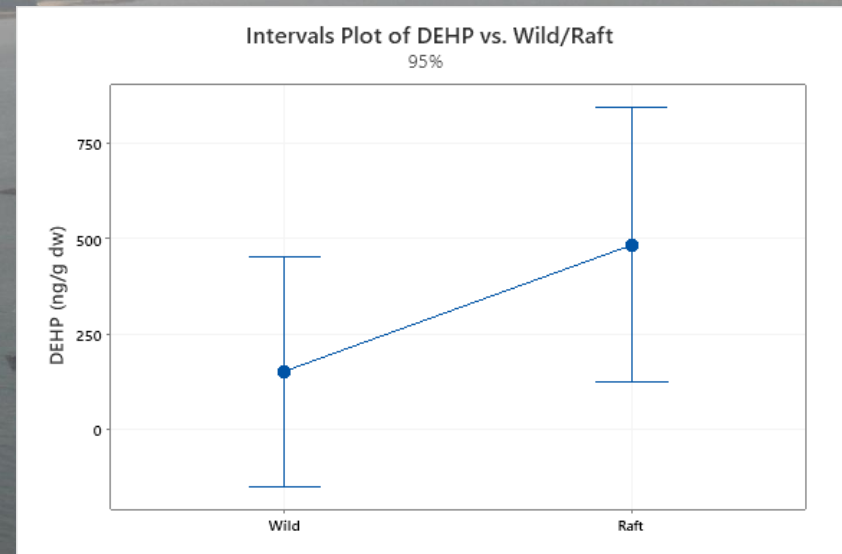
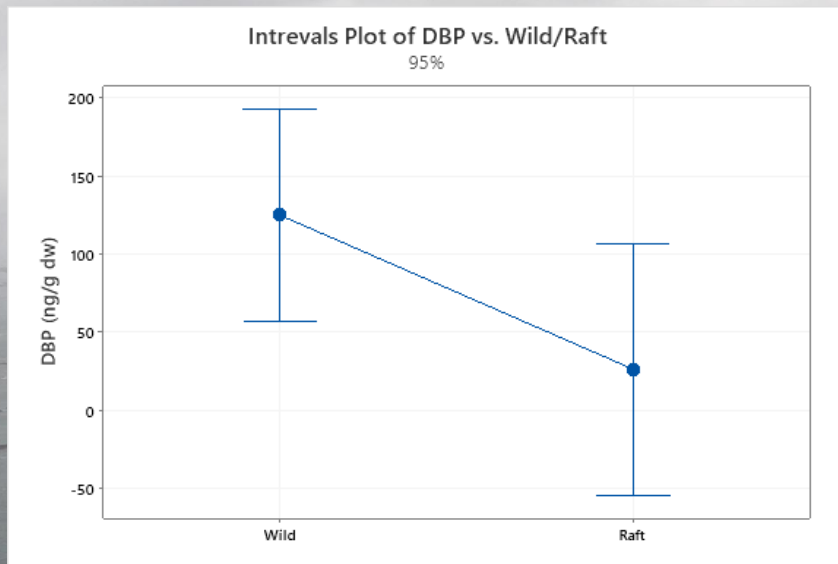
# Resultados: Niveles y distribución. Ftalatos (PAEs)

- ✓ Ftalatos detectados en la totalidad o gran mayoría de muestras analizadas
- ✓ DEHP (aditivo del PVC) fue el compuesto dominante en concentración, seguido de DBP y DEP
- ✓ Niveles similares de  $\Sigma$ PAEs en mejillones de roca (522 ng /g p.s.) y batea (571 ng/g p.s.)



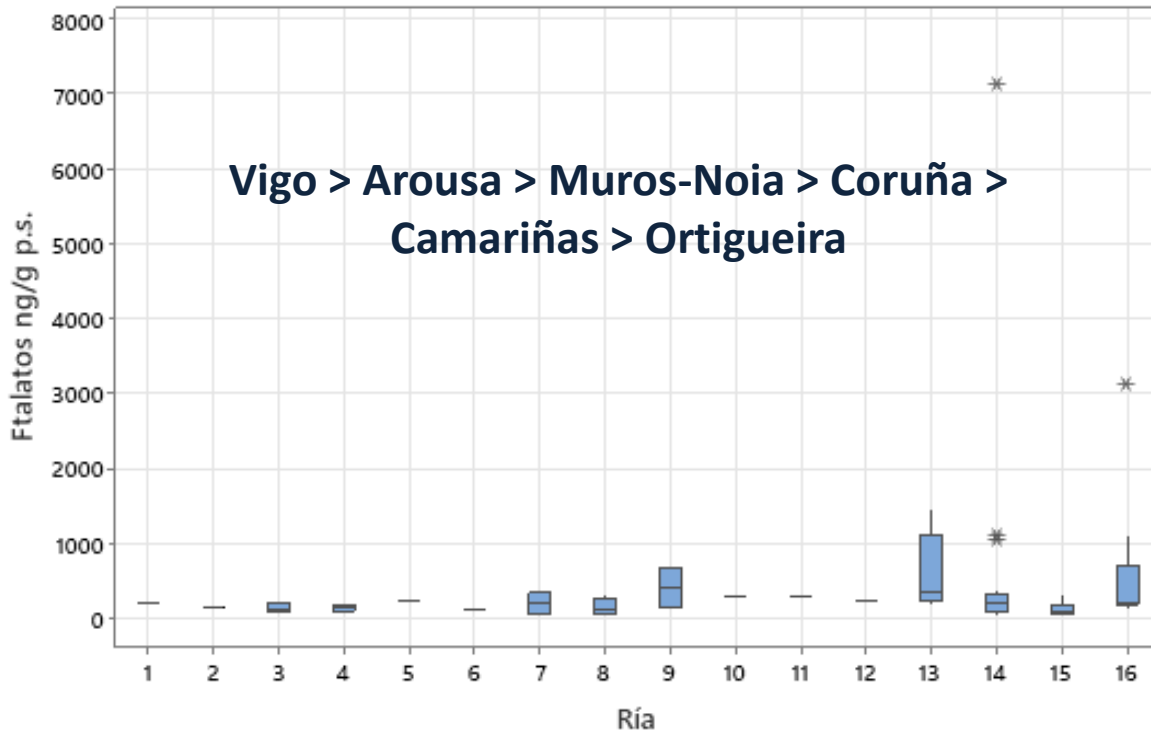
# Resultados: Niveles y distribución. Ftalatos (PAEs)

- ✓ Mayor concentración de DEHP en los mejillones de batea



# Resultados: Variabilidad espacial. Ftalatos (PAEs)

Distribución de ftalatos



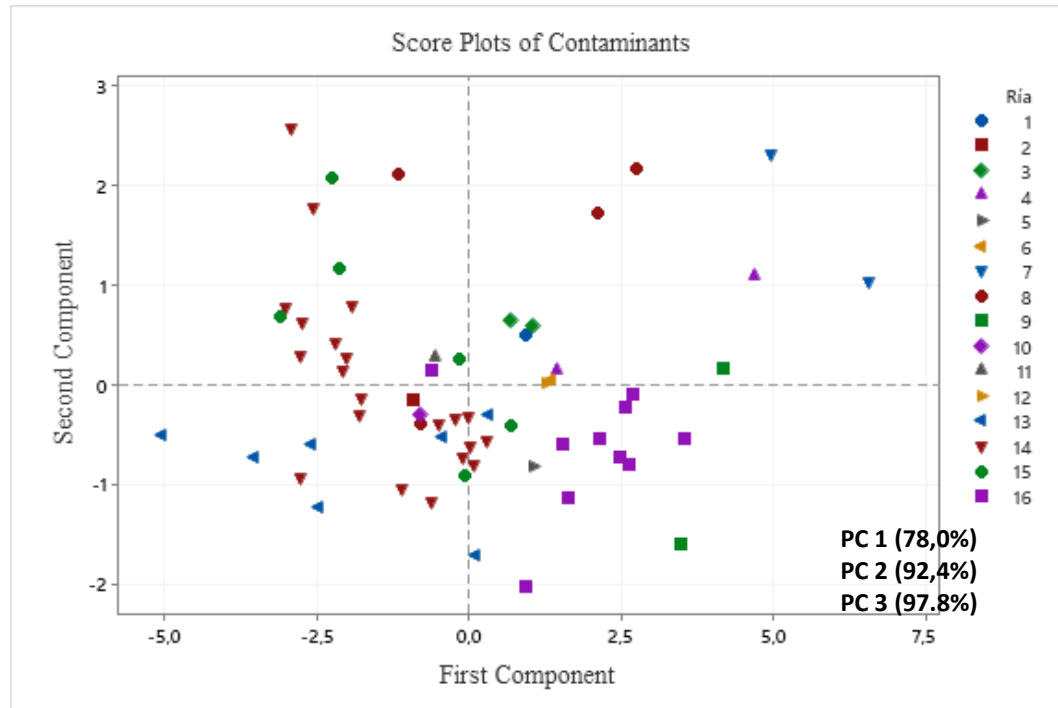
- ✓ Mayores concentraciones asociadas a zonas con:
- Actividad industrial
  - Tráfico portuario
  - Presión urbana



1. Ría de Eo, 2. Ría de Foz, 3. Ría de Viveiro, 4. Ría de Barqueiro, 5. Ría de Ortigueira, 6. Ría de Cedeira, 7. Ría de Ferrol, 8. Ría de Ares-Betanzos, 9. Ría de A Coruña, 10. Ría de Corme-Laxe, 11. Ría de Camariñas, 12. Ría de Corcubión, 13. Ría de Muros-Noia, 14. Ría de Arousa, 15. Ría de Pontevedra and 16. Ría de Vigo.

# Resultados: Variabilidad espacial. Ftalatos (PAEs)

- ✓ Diferencias estadísticamente significativas entre rías



1. Ría de Eo, 2. Ría de Foz, 3. Ría de Viveiro, 4. Ría de Barqueiro, 5. Ría de Ortigueira, 6. Ría de Cedeira, 7. Ría de Ferrol, 8. Ría de Ares-Betanzos, 9. Ría de A Coruña, 10. Ría de Corme-Laxe, 11. Ría de Camariñas, 12. Ría de Corcubión, 13. Ría de Muros-Noia, 14. Ría de Arousa, 15. Ría de Pontevedra and 16. Ría de Vigo.

- ✓ La distribución sugiere una contaminación difusa de origen antropogénico más que focos puntuales aislados

# Seguridad alimentaria: Ftalatos (PAEs: DEHP, DBP y BBP)

## ➤ Cociente de riesgo (RQ):

RQ < 1 (sin riesgo) o RQ > 1 (con riesgo potencial)

- Levels of Concern (LOC)
- Tolerable Daily Intake (TDI, 50 µg/kg body weight/day (EFSA, 2019))
- Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake (ESAADI, µg/person/day)
- Rate shellfish Consumption (RSC)

$$RQ = \frac{\text{Contaminant concentration in mollusk } (\mu\text{g/g})}{LOC (\mu\text{g/g})} < 1$$

**NO RISK !!**

Concentración máxima en mejillón de batea expresada como DEHP equivalentes = 7.42 µg/g

$$LOC = \frac{ESAADI}{RSC} = 1198 \mu\text{g/g}$$

$$RSC = 3,56 \text{ g/person/day (Elespanol, 2019)}$$

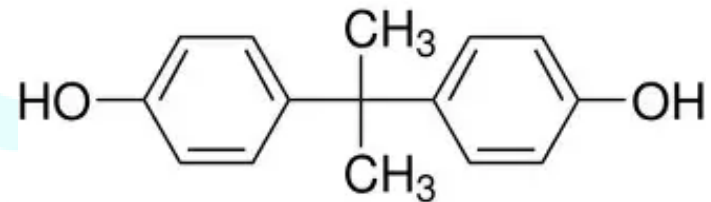
$$ESAADI = TDI \times \text{Body Weight (kg)} = 50 \mu\text{g/Kg} \times 80 \text{ Kg} = 4000 \mu\text{g}$$



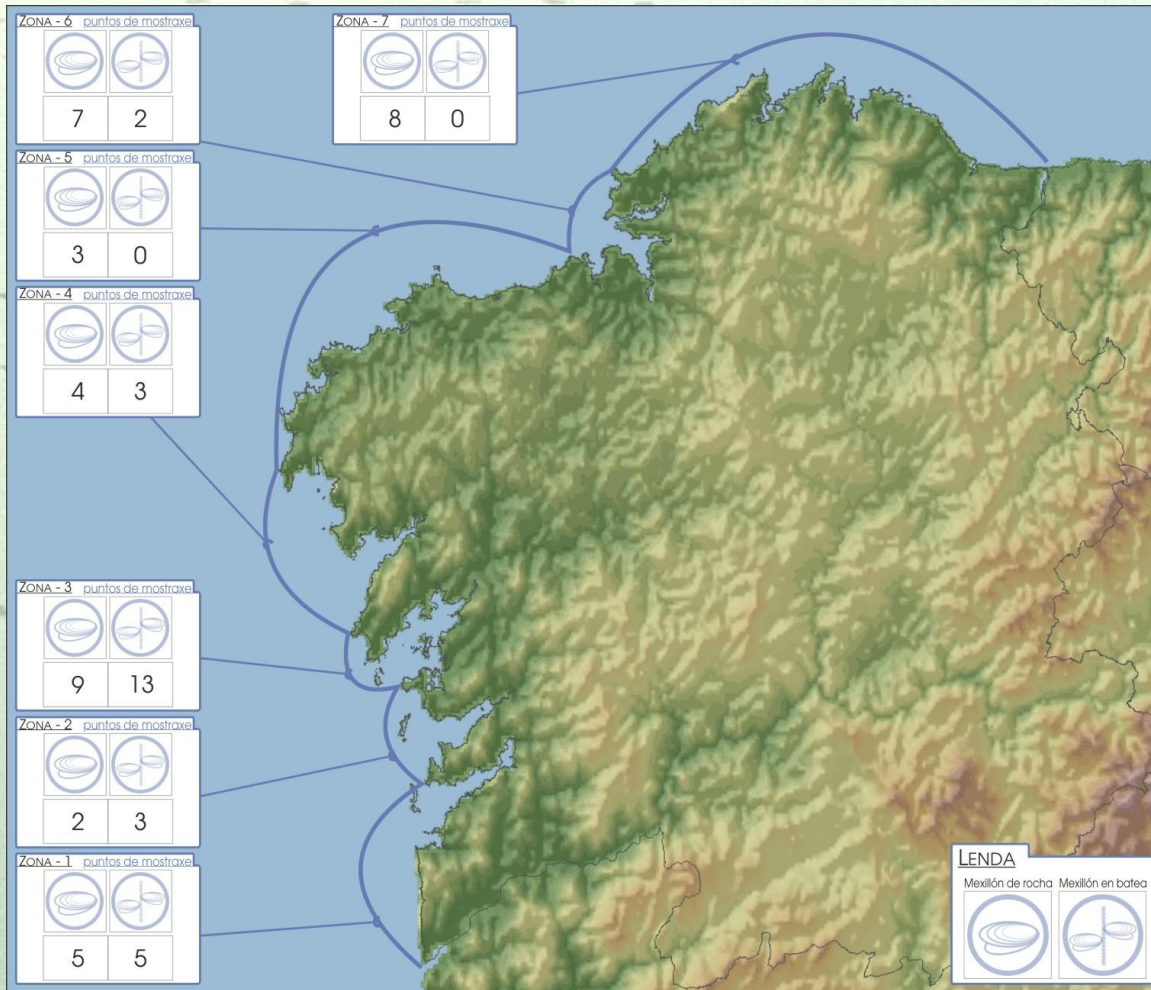
# Objetivos

## Evaluación de la Calidad: Bisfenoles (BPs)

- ✓ Conocer las concentraciones y perfiles en las aguas de transición de Galicia: Mejillón de roca y batea
- ✓ Analizar variabilidad espacial entre rías
- ✓ Identificar posibles fuentes antropogénicas
- ✓ Diferencias de concentración entre distintas especies de molusco infaunal
- ✓ Evaluar riesgo para la salud humana



# PUNTOS DE MUESTREO (Red de control)



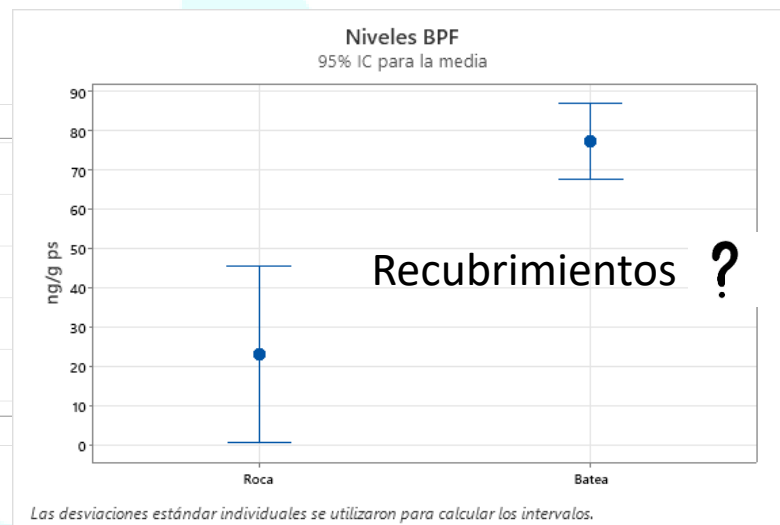
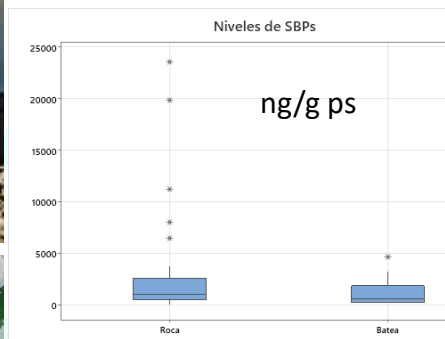
40 Muestras mejillón roca

27 Muestras mejillón batea

Año 2022

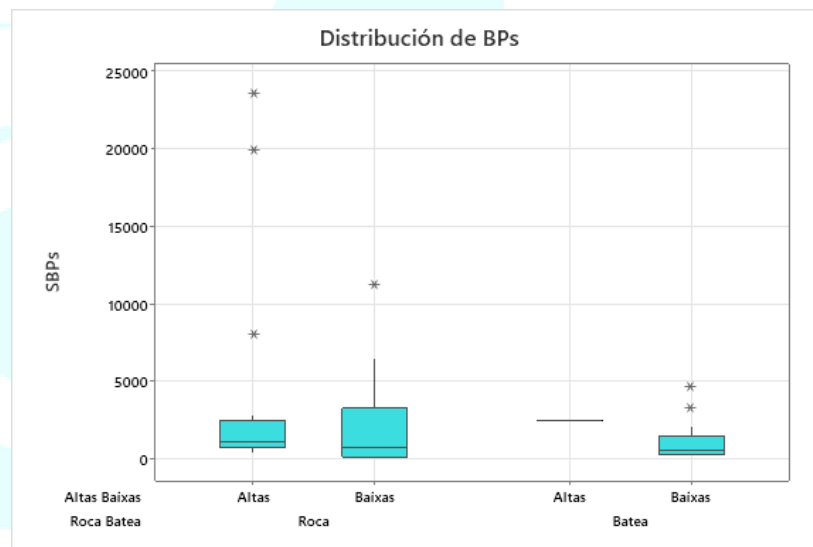
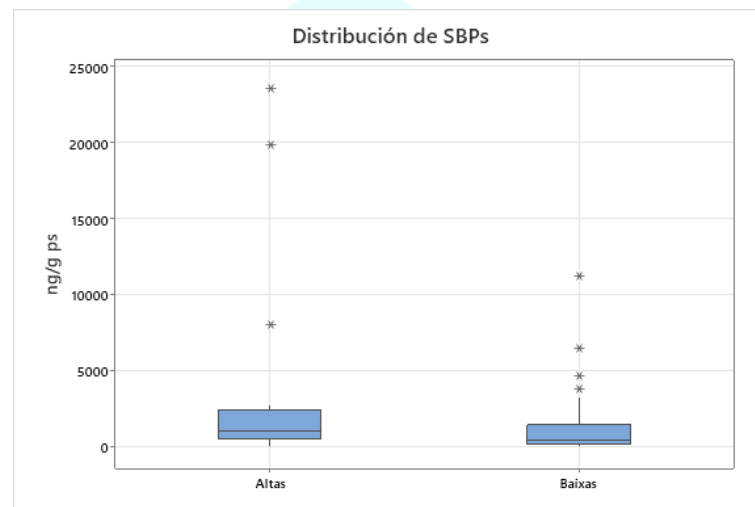
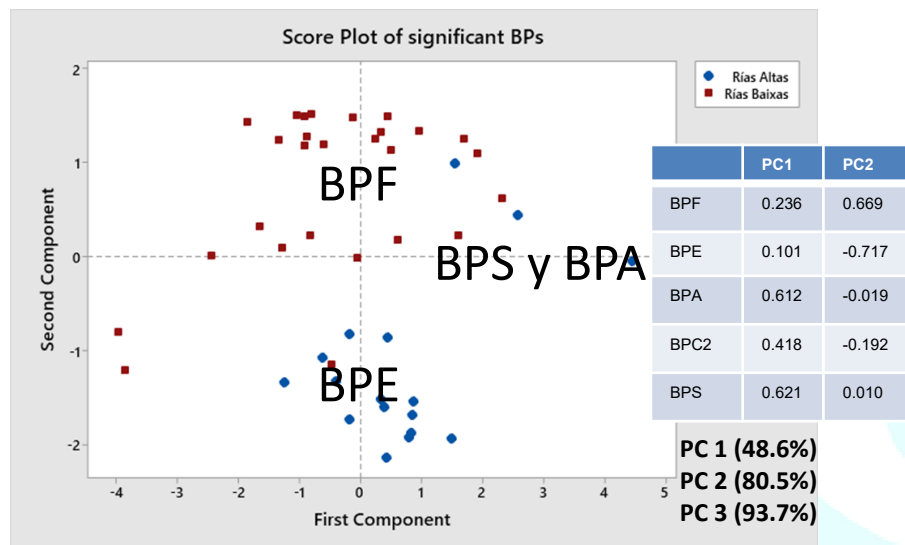
# Resultados: Niveles y distribución. Bisfenoles (BPs)

- ✓ El compuesto predominante en mejillón salvaje fue BPA (97%) > BPS (1%)
- ✓ El compuesto predominante en mejillón de batea fue BPA (92%) > BPF (7%)
- ✓ Mejillón salvaje → mayores concentraciones medias (3,06 mg/kg dw frente al cultivado 1,16 mg/Kg dw)



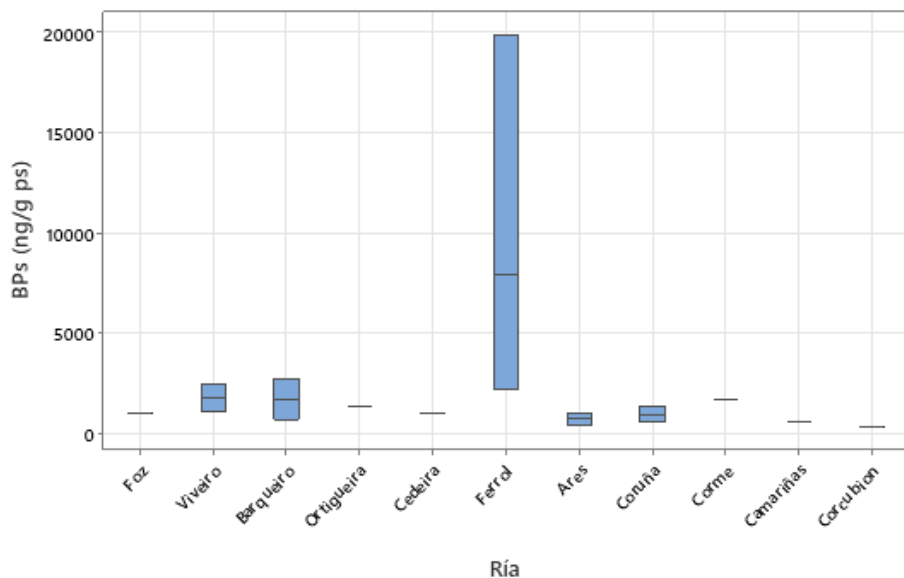
# Resultados: Variabilidad espacial. Bisfenoles (BPs)

- ✓ Las Rías Altas presentaron mayores concentraciones que las Rías Baixas: Posible relación con mayor actividad industrial y urbana

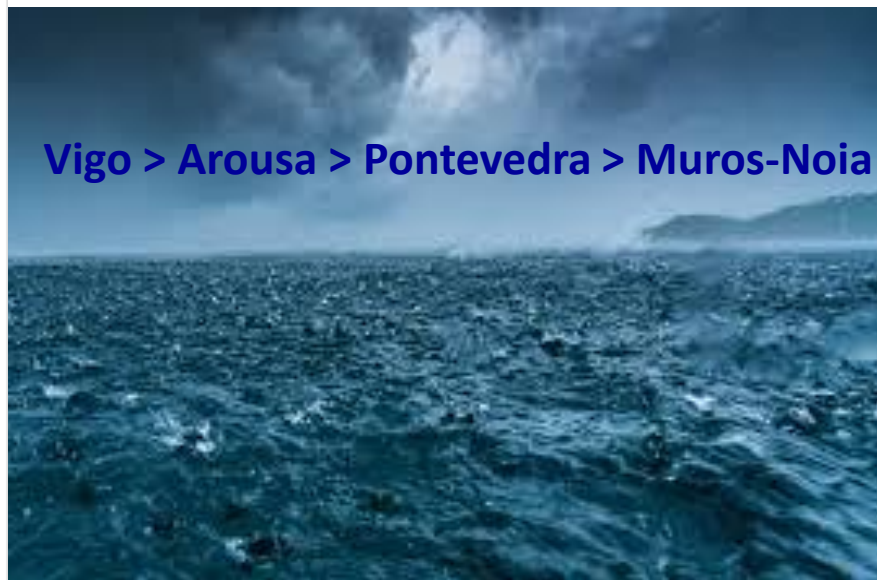


# Resultados: Variabilidad espacial. Bisfenoles (BPs)

Distribución de BPs (RÍAS ALTAS)

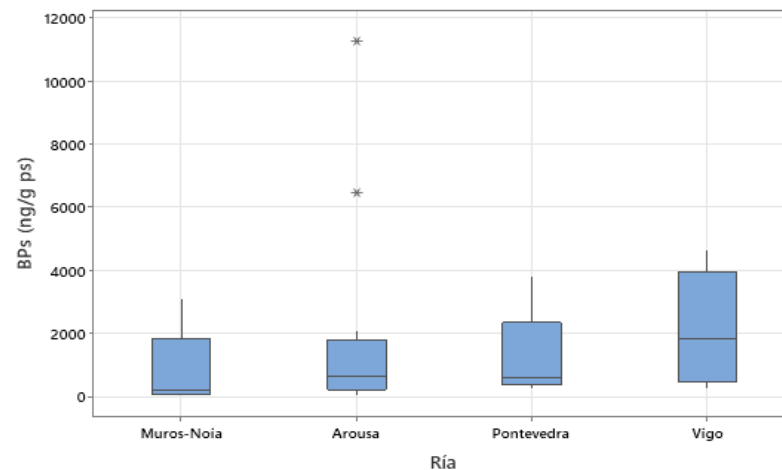


Vigo > Arousa > Pontevedra > Muros-Noia



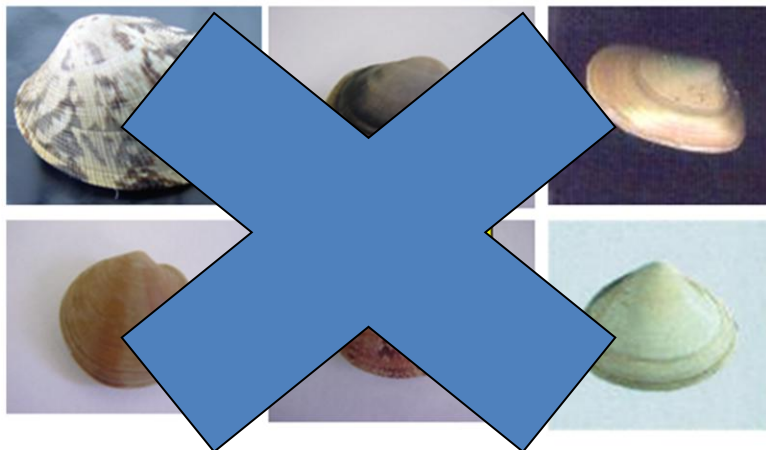
Ferrol > Viveiro > Barqueiro > Corme > Coruña

Distribución BPs (RIAS BAIXAS)

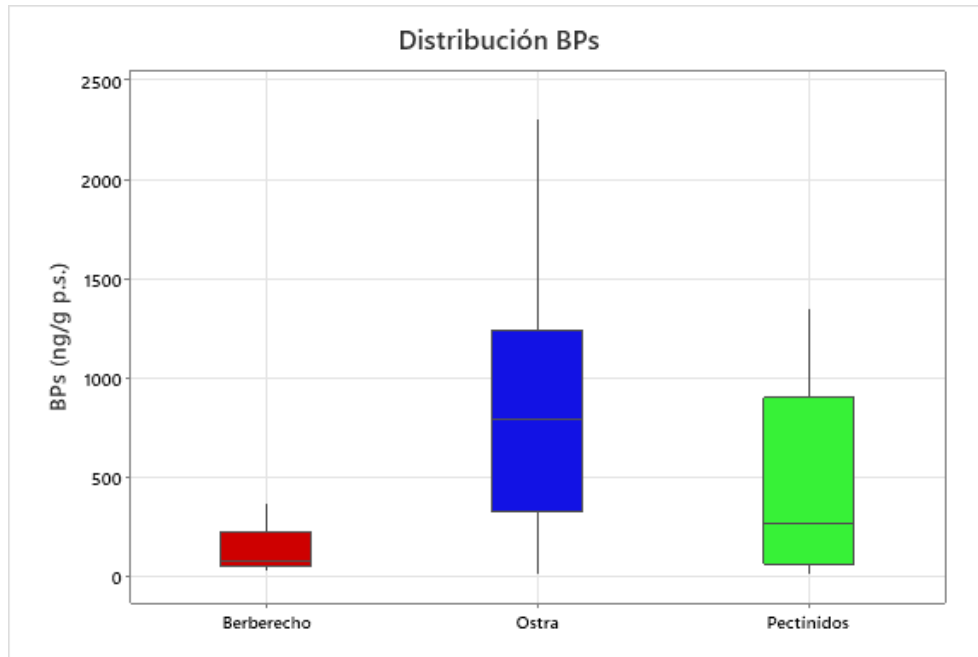


# Resultados: Diferencias entre especies. Bisfenoles (BPs)

Variedades de moluscos bivalvos producidos en banco natural



# Resultados: Diferencias entre especies. Bisfenoles (BPs)



**Berberecho:** *Cerastoderma edulis*.  
**Habitat:** arenoso-fangoso. Intermareal

**Ostra:** *Magallana gigas* (*O. Japonesa*), *Ostrea edulis* (*O. Plana*).  
**Habitat:** conchas y roca. Submareal e intermareal

**Pectínidos:** *Pecten maximus* (*Vieira*), *Chlamys varia* (*Zamburiña*), *Chlamys opercularis* (*Volanderia*).  
**Habitat:** arenoso-fangoso. Submareal



>



>



Mayor tasa de filtración

# Resultados: Ostra, Bisfenoles (BPs)

## OSTRA

*Ostrea edulis* (*O. Plana*): Zonas submareales (submergida).  
Fondos naturales

*Magallana gigas* (*O. rizada*): Zonas intermareales. Pueden estar suspendidas en batea

*O. edulis* (ostra plana) → más contaminada 543 µg/kg dw

*M. gigas* (ostra rizada) → menos contaminada 215 µg/kg dw



**BPA>BPS**

• Rías Baixas > Rías Altas  
(582 vs 315 µg/kg dw)



# Resultados: Pectinidos, Bisfenoles (BPs)

## PECTINIDOS

*Pecten maximus* (Vieira): Zonas submareales (arenosos)

*Chlamys varia* (Zamburiña): Zonas submareales poco profundas (arenosos o rocosos)

*Chlamys opercularis* (Volandeira): Zonas submareales (fangosos)

**BPA > BPS**

En pectínidos, los bisfenoles no muestran diferencias claras entre especies

La variabilidad observada es ambiental, no biológica

- **Pecten maximus** (Vieira)

496 µg/kg dw

- **Chlamys opercularis** (Volandeira)

467 µg/kg dw

- **Chlamys varia** (Zamburiña)

20 µg/kg dw (1 muestra) ⚠



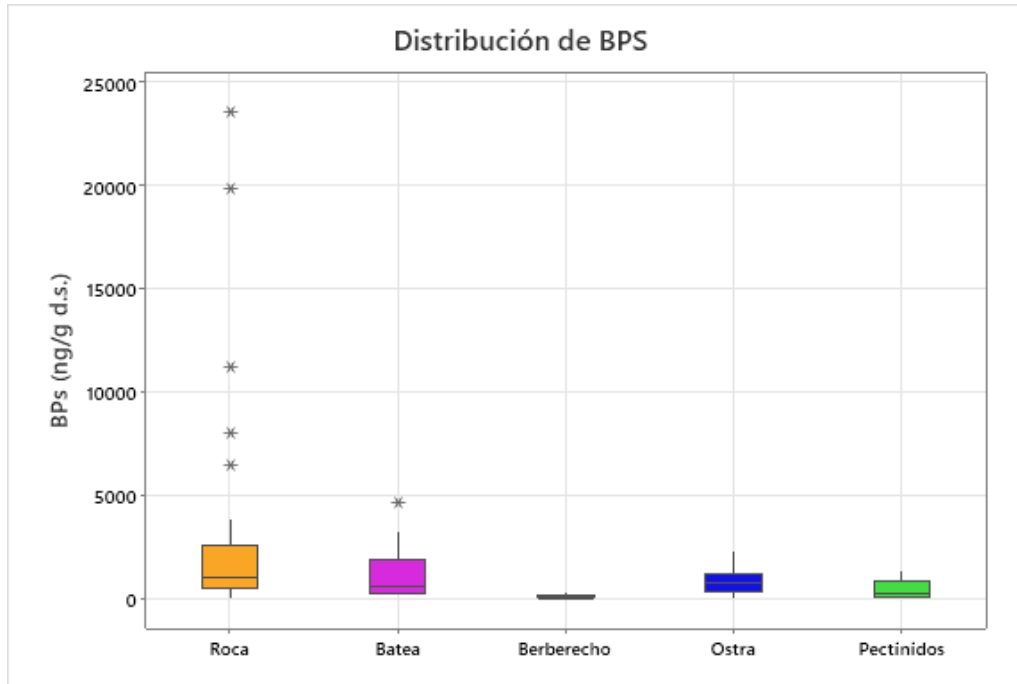
- **Rías Altas**

566 µg/kg dw

- **Rías Baixas**

413 µg/kg dw

# Resultados: Diferencias entre especies. Bisfenoles (BPs)



**Mejillón de roca:** *Mytilus galloprovincialis*.  
**Habitat:** Roca. Intermareal.

**Mejillón de batea:** *Mytilus galloprovincialis*.  
**Habitat:** Cuerda. Submareal (suspendido).

**Berberecho:** *Cerastoderma edulis*. **Habitat:** arenoso-fangoso. Intermareal

**Ostra:** *Magallana gigas* (*O. Japonesa*),  
*Ostrea edulis* (*O. Plana*). **Habitat:** conchas roca. Submareal e intermareal

**Pectínidos:** *Pecten maximus* (*Vieira*),  
*Chlamys varia* (*Zamburiña*), *Chlamys opercularis* (*Volanderia*).  
**Habitat:** arenoso-fangoso. Submareal

Mayor tasa de filtración



>



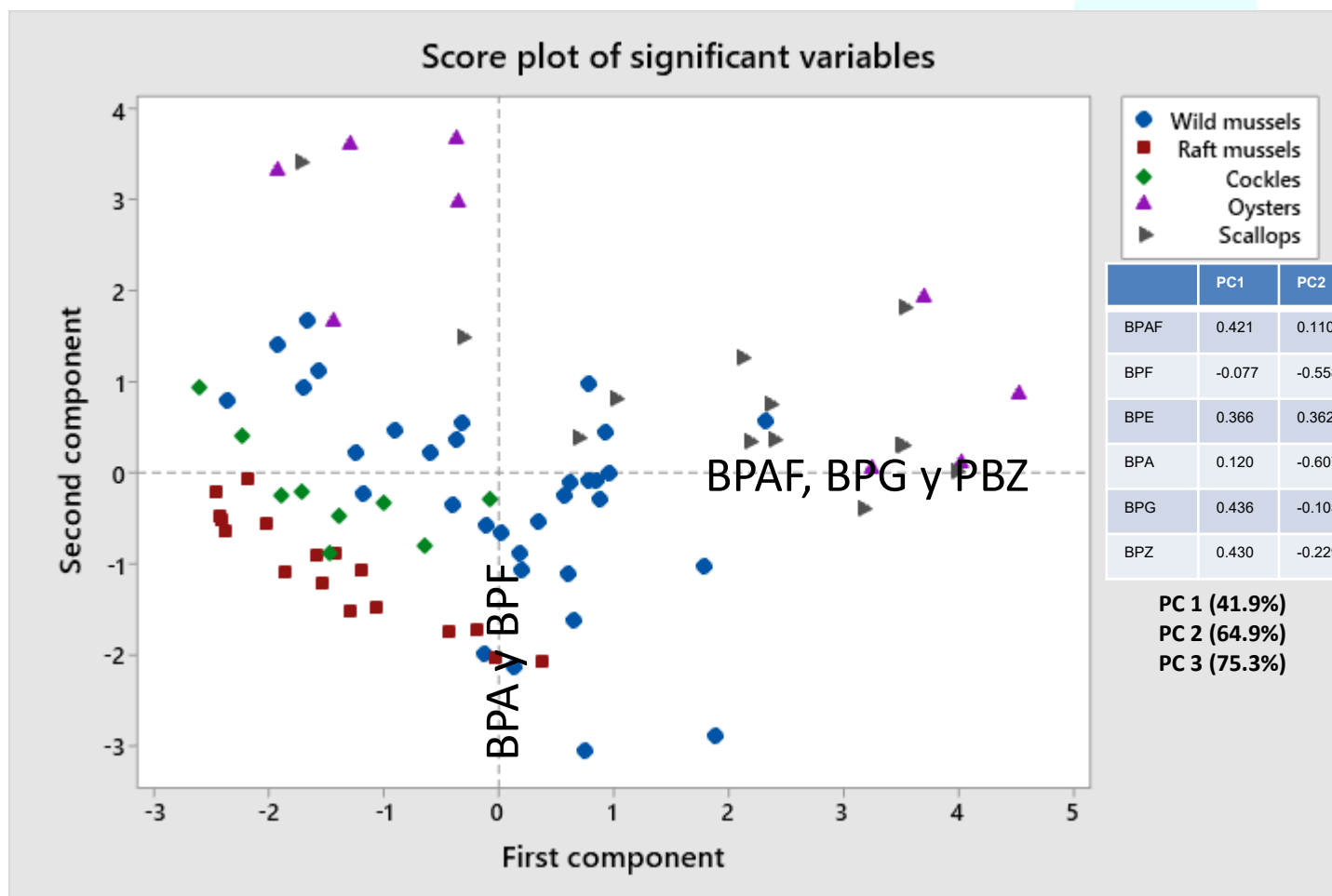
>



>



# Resultados: Diferencias entre especies. Bisfenoles (BPs)

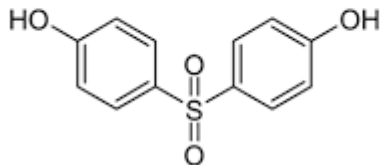


# Resultados: Diferencias entre especies. Bisfenoles (BPs)

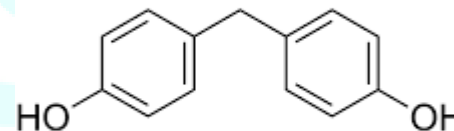
Especie	Bisfenol principal	Bisfenol Secundario
Mejillón (no se sabe/2022)	BPA	BPS (roca)/BPF (batea)
Berberecho (2022)	BPA	BPF
Ostra (2012-2014)	BPA	BPS
Pectínidos (2010)	BPA	BPS

## BPS uso anterior al BPF???

Bisphenol S (BPS)



Bisphenol F (BPF)



# Seguridad alimentaria: Bisfenoles (BPA)

## ➤ Cociente de riesgo (RQ):

RQ < 1 (sin riesgo) o RQ > 1 (con riesgo potencial)

- Levels of Concern (LOC)
- Tolerable Daily Intake for BPA (TDI, 4 µg/kg body weight/day (EFSA, 2015) )
- Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake (ESAADI, µg/person/day)
- Rate shellfish Consumption (RSC)

$$RQ = \frac{\text{Contaminant concentration in mollusk } (\mu\text{g/g})}{LOC (\mu\text{g/g})} < 1$$

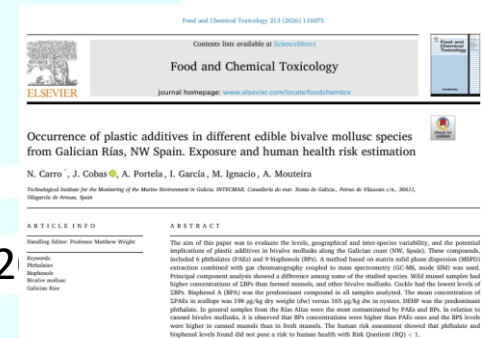
Concentración máxima en mejillón de batea, berberecho, ostra y pectínidos

$$LOC = \frac{ESAADI}{RSC} = 89.88 \mu\text{g/g}$$

$$RSC = 3,56 \text{ g/person/day (Elespanol, 2019)}$$

$$ESAADI = TDI \times \text{Body Weight (kg)} = 4 \mu\text{g/Kg} \times 80 \text{ Kg} = 320 \mu\text{g/day}$$

**NO RISK !!**





## Agradecimientos



Proyecto: Ministerio de Economía y Competitividad, MINECO  
(CTM2014-56628-C3-2-R) (2015-2018). "EMERCONFO"



Proyecto: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad  
(CTM2017-84763-C3-2-R) (2018-2020). "AQUASOME"



Proyecto: Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2020-117686RB-C32)  
(2023-2025). "AQUASOMIC"

# gracias



XUNTA  
DE GALICIA

CONSELLERÍA  
DO MAR

Xacobeo  2027

 **intecmar**  
INSTITUTO TECNOLÓXICO  
PARA O CONTROL DO  
MEDIO MARÍNO DE GALICIA