

*Nota de Investigación/Research Note***Datos preliminares de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en mejillón silvestre de la costa cantábrica (España) después del vertido del *Prestige*****Preliminary data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild mussels from the Cantabrian coast (N Spain) following the *Prestige* oil spill**

JA Soriano-Sanz*, A Franco-Hernández, L Viñas-Diéguez, B Cambeiro-Cambeiro, JJ González-Fernández

Centro Oceanográfico de Vigo, Instituto Español de Oceanografía, Cabo Estai, Canido, 36390 Vigo, España.

* E-mail: josea.soriano@vi.ieo.es

Resumen

Se estudiaron las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*) de la costa cantábrica después del vertido producido por el B/T *Prestige*. Se realizaron dos muestreos, uno en abril y otro en junio de 2003, en cinco estaciones de la zona intermareal desde Luarca (Asturias) a Igueldo (País Vasco). Los HAPs fueron cuantificados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección fluorimétrica. En todas las estaciones se observó un aumento en la suma de los 13 HAPs en abril de 2003 respecto a un muestreo previo realizado en octubre de 2000, destacando Castro-Urdiales (Cantabria) e Igueldo como los puntos más afectados. En junio de 2003 se observó un descenso en los niveles de HAPs, respecto al muestreo de abril, en Avilés y Castro-Urdiales y un ligero ascenso en Igueldo y Bilbao-Azcorri (País Vasco), posiblemente debido a la llegada tardía de restos de fuel.

Palabras clave: HPLC, HAPs, mejillón silvestre, *Prestige*.

Abstract

Concentrations of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were studied in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Cantabrian coast of Spain after the oil spill produced by the tanker *Prestige*. Samples were collected in April and June 2003 from the intertidal zone at five sites between Luarca (Asturias) and Igueldo (Basque Country). The PAHs were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection. An increase in the sum of 13 PAHs was observed at all sampling stations in April 2003 relative to a previous survey carried out in October 2000, and the most affected sites were Castro-Urdiales (Cantabria) and Igueldo. In June 2003, a decrease in PAH levels was observed at Avilés (Asturias) and Castro-Urdiales, compared with the April survey, while a small increase was recorded at Igueldo and Bilbao-Azcorri (Basque Country), possibly due to the late arrival of small fuel slicks.

Key words: HPLC, PAHs, wild mussels, *Prestige*.

Introducción

Dentro de las acciones llevadas a cabo por el Instituto Español de Oceanografía (IEO) para evaluar el impacto del vertido del *Prestige* en el ecosistema marino, se realizaron estudios periódicos del mejillón silvestre a lo largo de la costa de Galicia y Cantábrica. Los muestreos se realizaron en los mismos puntos estudiados habitualmente dentro del programa de contaminación marina del IEO, de modo que los valores obtenidos pudieran ser comparados con datos previos al vertido.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son contaminantes ampliamente distribuidos en el medio acuático, que se caracterizan por la presencia de dos o más anillos aromáticos fusionados en su estructura, siendo muchos de ellos potentes tóxicos, mutágenos y teratógenos (Woodhead *et al.* 1999) La principal fuente de estos compuestos es la

Introduction

Among the actions carried out by the Spanish Institute of Oceanography (Instituto Español de Oceanografía, IEO) to assess the impact of the *Prestige* oil spill on the marine ecosystem, periodic wild mussel studies have been made along the Galician and Cantabrian coasts. Samples were collected at locations usually studied under the IEO marine pollution program, so that the values obtained could be compared to those available prior to the oil spill.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are pollutants widely distributed in the aquatic environment. They are characterized by the presence of two or more fused aromatic rings in their structure, and most are powerful toxins, mutagenic and teratogenic (Woodhead *et al.* 1999). The main source of PAHs is the incomplete combustion of organic matter at a high temperature (pyrolytic origin), but they also occur in

combustión incompleta a elevada temperatura de materia orgánica (origen pirolítico), pero también están presentes en el crudo de petróleo, carbón, alquitrán y varios productos de refinería (origen petrogénico).

La distribución de los HAPs en el medio es gobernada por criterios cinéticos y termodinámicos y la naturaleza de la materia orgánica. Cada fuente imprime a los HAPs una huella característica y por lo tanto es posible identificar los procesos que los han generado. Sin embargo, existen dificultades en identificar sus orígenes debido a la posible coexistencia de varias fuentes (Law y Biscaya 1994) y a las diferentes propiedades fisicoquímicas de los HAPs, como la reactividad química (fotooxidación, oxidación), que pueden contribuir a modificar la distribución original de los hidrocarburos en las fuentes de emisión.

El uso de organismos como bioindicadores de contaminantes químicos tales como HAPs se ha extendido para el seguimiento la contaminación, a través de proyectos de investigación como, por ejemplo, el "Mussel Watch Project" de los EUA (O'Connor 1998) o la Red de Observación Nacional (RNO) en Francia. El interés en usar estos organismos radica en el hecho de que la contaminación presente en la columna de agua puede no hallarse bien registrada en el sedimento. El análisis de las concentraciones de HAPs en sedimento y agua puede dar información acerca de los niveles de contaminación pero no de la fracción biodisponible. Además, los bivalvos pueden acumular y por lo tanto concentrar contaminantes a niveles muy por encima de los del agua en el que desarrollan su ciclo vital (Baumard *et al.* 1999). Entre estos organismos, el mejillón está considerado entre los mejores centinelas en el seguimiento de la contaminación marina, ya que son organismos sedentarios, filtradores y poseen una limitada capacidad de metabolización de HAPs.

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la distribución espacial y evolución temporal de los hidrocarburos aromáticos en mejillón silvestre de la costa cantábrica y evaluar comparativamente el impacto del vertido en el área estudiada respecto a datos previos obtenidos antes del vertido en los mismos puntos.

Material y métodos

Se determinaron las concentraciones de 13 HAPs en mejillones silvestres adultos (*Mytilus galloprovincialis*) recogidos en abril y junio de 2003 en la Costa Cantábrica española. Se recogieron muestras de estos organismos en las estaciones Luarca y Avilés en Asturias, Castro-Urdiales en Cantabria, y Bilbao-Azcorri e Igueldo en el País Vasco, cuyas coordenadas y situación se muestran en la tabla 1 y figura 1, respectivamente. Mientras Avilés y Bilbao-Azcorri soportan una importante actividad urbana e industrial, el resto de las estaciones se pueden considerar lejos de focos importantes de contaminación.

El mejillón fue congelado y almacenado a -20°C en el laboratorio hasta su preparación. Una vez descongeladas, a las

crude oil, coal, tar and several refinery products (petrogenic origin).

Kinetic and thermodynamic criteria, as well as the nature of organic matter, govern the distribution of PAHs in the environment. Since each source generates a characteristic pattern, it is possible to access the processes that have generated these patterns. Nevertheless, difficulties arise in the identification of their origin due to the possible coexistence of several sources (Law and Biscaya 1994) and to differences in physical and chemical properties of PAHs, such as the chemical reactivity (photooxidation, oxidation) that can contribute to modify the original distribution of hydrocarbons in the emission sources.

The use of organisms as bioindicators of chemical pollutants (such as PAHs) to monitor pollution has become widespread, as is the case of the Mussel Watch Project in the USA (O'Connor 1998) and the National Observation Network (RNO) in France. The main reason for using these organisms lies in the fact that pollution present in the water column may not be well recorded in the sediment. The analysis of PAH concentrations in sediment and water can provide information about the pollution levels, but not about the bioavailable fraction. Besides, bivalves can accumulate and therefore concentrate pollutants at much higher levels than those of the water in which they develop their life cycle (Baumard *et al.* 1999). Mussels are considered to be one of the best sentinel organisms to monitor marine pollution because they are sedentary filter-feeding organisms that have a limited capacity to metabolize PAHs.

The aim of this work was to study the spatial distribution and temporal evolution of aromatic hydrocarbons in wild mussels from the Cantabrian coast, and to assess the impact of the oil spill on the study area in comparison to previous data from the same sites.

Material and methods

Concentrations of 13 PAHs were determined for adult wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected in April and June 2003 from the Spanish Cantabrian coast. The sampling stations were Luarca and Avilés in Asturias, Castro-Urdiales in Cantabria, and Bilbao-Azcorri and Igueldo in the Basque Country. The coordinates and location of these sites are given in table 1 and figure 1, respectively. Though Avilés and Bilbao-Azcorri have important urban and industrial activity, the rest of the stations are far from major pollution sources.

Mussels were frozen and stored at -20°C in the laboratory until processed. Once the samples were defrosted, their tissue was separated from the shell. Each batch consisted of a minimum of 50 mussels from the same station, and was homogenized with Ultraturrax and subsequently lyophilized and stored until further analysis.

The 13 aromatic compounds studied were: phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fluo), pyrene (Pyr), benz(a)anthracene (BaA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP), chrysene (Chry), benzo(e)pyrene (BeP), benzo(b)fluoranthene

Tabla 1. Coordenadas y descripción de las estaciones de muestreo.
Table 1. Coordinates and description of the sampling stations.

Sampling stations	Station description	Latitude	Longitude
Luarca	Slightly urbanized	43°32.87' N	06°32.40' W
Avilés	Highly urbanized/industrialized	43°34.75' N	05°58.18' W
Castro-Urdiales	Urbanized and leisure area	43°21.86' N	03°11.66' W
Bilbao-Azcorri	Highly urbanized/industrialized	43°22.91' N	03°00.88' W
Igueldo	Slightly urbanized	43°18.46' N	02°04.31' W

muestras se les separó el tejido de la concha y, con el mejillón de cada estación, se formó un lote (cada lote con un mínimo de 50 ejemplares) que fue homogeneizado, triturado con Ultratru-rax y, después de liofilizado, almacenado hasta su análisis.

Los 13 compuestos aromáticos estudiados fueron: fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benz(a)antraceno (BaA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), criseno (Chry), benzo(e)pireno (BeP), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (dBahA) y indeno (1,2,3-c,d)pireno (In123cdP)

Tras extracción con Soxhlet con mezcla acetona:hexano 1:3, seguida de limpieza del extracto usando cromatografía en columna de alúmina desactivada eluyendo con hexano, se determinaron los HAPs por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), acoplada a un fluorímetro con longitud de onda programable (Viñas-Diéguez 2002).

El método analítico está sujeto a un continuo control de calidad externo participando regularmente en ejercicios de intercalibración internacionales como QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe), obteniéndose resultados ampliamente satisfactorios en rondas previas.

Resultados y discusión

Distribución espacial y evolución temporal de la suma de 13 HAPs

En abril de 2003, varios meses después de que el *Prestige* se hundiera el 19 de noviembre de 2002 a 130 millas de la costa española, se recogieron mejillones adultos en diferentes estaciones (fig. 1) a lo largo de la costa cantábrica.

Dos años antes del vertido, las concentraciones de 13 HAPs en mejillón de la costa cantábrica, oscilaban desde los 20.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps en Luarca, estación lejos de focos contaminantes, a los 1500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps de Avilés, un importante centro industrial. La concentración total de HAPs en las estaciones de Luarca, Castro-Urdiales e Igueldo era menor de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps.

Cinco meses después del vertido, la concentración total de HAPs variaba desde los 73.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps en Luarca a los 2180 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps en Avilés. En abril de 2003 sólo Luarca presentaba concentraciones menores de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps.

(BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenzo(a,h)anthracene (dBahA), and indene(1,2,3-c,d)pyrene (In123cdP)

After Soxhlet extraction with a mixture of acetone:hexane 1:3, the extract was cleaned-up using a deactivated alumina column with hexane as eluant. The PAHs were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to a wavelength programmable fluorescence detector (Viñas-Diéguez 2002).

The analytical method used undergoes a constant external quality control, regularly participating in international intercalibration exercises such as QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe). The results obtained in previous control rounds have been very satisfactory.

Results and discussion

Spatial distribution and temporal evolution of the sum of 13 PAHs

In April 2003, several months after the *Prestige* sank on 19 November 2002 at a distance of 130 nautical miles from the Spanish coast, adult mussels were collected from different stations (fig. 1) along the Cantabrian coast.

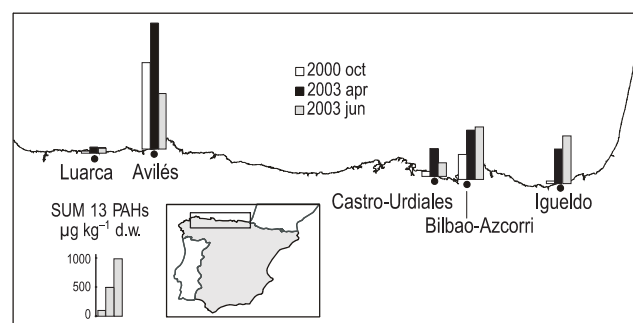


Figura 1. Estaciones de muestreo de mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*) con sus respectivas concentraciones totales de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs; $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps) en octubre de 2000 y abril y junio de 2003.

Figure 1. Sampling sites of wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) with their corresponding total polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) in October 2000 and April and June 2003.

Como se puede observar en la figura 1, se produjo un aumento de las concentraciones en todas las estaciones, muy acusado en las estaciones de Castro-Urdiales e Igueldo, como consecuencia del vertido. La contribución de éste al aumento observado en las estaciones de Avilés y Bilbao-Azcorri parece probable, pero resulta más difícil de apreciar al coexistir dicha fuente con altos niveles de hidrocarburos de origen industrial y urbano.

La parte más occidental de Asturias fue la menos afectada por las llegadas de fuel, lo que se confirma en Luarca donde se produjo tan sólo un ligero aumento en la suma de los 13 HAPs.

En junio de 2003, la concentración total de HAPs variaba desde los 70.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps en Luarca a los 960 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps de Avilés. Nuevamente, en junio de 2003, tan sólo Luarca presentaba concentraciones menores de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps.

En este muestreo, se observó un ligero aumento en las concentraciones de HAPs en la estación Bilbao-Azcorri y uno más importante en la estación de Igueldo que puede justificarse por la llegada tardía de restos de fuel del *Prestige* al País Vasco. Por el contrario, se aprecia un descenso claro en las concentraciones de HAPs en Avilés y Castro-Urdiales, que podría ser debido a un menor impacto del vertido en estos puntos y a variaciones estacionales debidas al ciclo fisiológico del mejillón.

En el área estudiada, *M. galloprovincialis* tiene dos periodos de desove, uno menor en otoño y otro de mayor intensidad en primavera (Aguirre 1979). El descenso en los niveles de HAPs a finales de primavera, principios de verano, coincidiendo con el desove ha sido descrito en otros trabajos (Webster *et al.* 1997), por lo que el descenso de las concentraciones observado en el mejillón silvestre estudiado puede ser consecuencia de este hecho.

Relaciones y origen de los HAPs

Como se ha dicho anteriormente cada fuente de contaminación genera una distribución característica entre los diferentes HAPs. Para poder comparar los resultados obtenidos en otras zonas, así como para determinar el posible origen de la contaminación es necesario tener en cuenta los valores de concentración de los HAPs de modo individual, así como las relaciones existentes entre ellos. Para observar el perfil de distribución de HAPs en el mejillón para cada estación, se han representado los porcentajes de participación de cada HAP utilizando representaciones en radar, donde los compuestos están ordenados por peso molecular creciente. Las formas de las superficies geométricas obtenidas son características de la composición en HAPs y pueden agruparse por tipos.

Teniendo en cuenta por una parte la precisión del método de análisis, así como las numerosas fuentes de contaminación, para niveles de contaminación bajos (<50–75 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ps) la interpretación de la huella obtenida es muy poco precisa (fig. 1).

Two years before the oil spill, concentrations of the 13 PAHs in mussels from the Cantabrian coast ranged from 20.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw at Luarca, located far from pollution sources, to 1500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw at Avilés, an important industrial center. Total PAH concentrations at Luarca, Castro-Urdiales and Igueldo were lower than 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw.

Five months after the oil spill, total PAH concentrations ranged from 73.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw at Luarca to 2180 $\mu\text{g kg}^{-1}$ d.w. at Avilés. In April 2003, only Luarca showed concentrations lower than 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw.

As can be observed in figure 1, an increase in concentrations was observed at all stations. This increase was very marked at Castro-Urdiales and Igueldo as a consequence of the oil spill. The oil spill contribution to the increase observed at Avilés and Bilbao-Azcorri seems to be probable, but it is more difficult to appreciate because at these stations, the PAHs derived from the oil spill coexist with high levels of hydrocarbons of urban and industrial origin.

The most western part of Asturias was the least affected by the arrival of fuel. This was confirmed at Luarca, where there was only a slight increase in the sum of 13 PAHs.

In June 2003, total PAH concentrations ranged from 70.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw at Luarca to 960 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw at Avilés. Once again, in June 2003, only Luarca showed concentrations lower than 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw.

In this survey, a slight increase in PAH concentrations was observed at Bilbao-Azcorri, as well as a greater increase at Igueldo, which may be attributed to the late arrival of small oil slicks from the *Prestige* to the Basque Country. On the other hand, a clear decrease in the concentrations of PAHs was observed at Avilés and Castro-Urdiales. This could be due to a minor impact of the oil spill at these locations, and to seasonal variations caused by the mussel's physiological cycle.

In the study area, *M. galloprovincialis* has two spawning periods: one in autumn and a more intensive one in spring (Aguirre 1979). A decrease in PAH levels in late spring and early summer, coinciding with the spawning season, has been described in other studies (Webster *et al.* 1997). Therefore, the decrease in concentrations observed in the wild mussels sampled could be attributed to such events.

Relation and origin of PAHs

As has been previously described, each pollution source generates a characteristic pattern among the different PAHs. In order to compare the results obtained in other areas and to determine the possible source of pollution, it is essential to take into account individual PAH concentrations in addition to the relations existing among them. To observe the distribution profile of PAHs in mussels for each station, relative percentages for each PAH are shown using radar representations, in which compounds are ordered by increasing molecular weight. The shapes of the resulting geometric surfaces are characteristic of the composition in PAHs and may be grouped according to their type.

En octubre de 2000, antes del vertido, las estaciones Avilés, Bilbao-Azcorri y Castro-Urdiales (figs. 2a, b), presentan una distribución dominada principalmente por el fluoranteno (19–25%), y en menor medida por pireno y criseno con porcentajes de participación mayores del 10%. Esta distribución coincide con otros estudios anteriores en la costa española (Porte *et al.* 2001, Soriano-Sanz *et al.* 2001). La distribución en las estaciones Luarca e Igueldo, que presentan concentraciones de HAPs muy bajas ($<40 \mu\text{g kg}^{-1}$ ps), está dominada por el fenantreno, que por su solubilidad es el más biodisponible para los organismos.

Después del accidente del B/T *Prestige*, en abril de 2003, se observó un cambio en la distribución de los HAPs individuales que ahora está dominada por el criseno en todas las estaciones salvo en Luarca, donde sigue predominando el fenantreno. En Castro-Urdiales e Igueldo (fig. 2c), donde las sumas de 13 HAPs se multiplicaron por 5 y 15, respectivamente, el criseno representa 33.7% y 21.8% en cada una de ellas. En todas las estaciones se observa también un aumento en la contribución de B(b)fluoranteno y de B(e)pireno, especialmente en Igueldo.

Las estaciones donde predomina el criseno se pueden dividir en dos grupos, por un lado Avilés y Bilbao-Azcorri (fig. 2b), que son estaciones en las que se produjo un aumento en los niveles de HAPs pero donde la suma de 13 HAPs antes del *Prestige* ya era elevada. En estas estaciones el fluoranteno predomina sobre el pireno, que es característico de hidrocarburos de origen pirólítico (Baumard *et al.* 1998).

Por otro lado, en Castro-Urdiales e Igueldo (fig. 2c), que son estaciones donde se produjo un aumento importante en la suma de 13 HAPs, predomina pireno sobre fluoranteno, los que es característico de hidrocarburos de origen petrogénico (Baumard *et al.* 1998).

En junio de 2003, la participación de criseno sigue aumentando al igual que la suma de los 13 PAHs en Igueldo y Bilbao-Azcorri, manteniéndose en Castro-Urdiales, donde las concentraciones disminuyeron a la mitad. En Luarca y Avilés predomina el fluoranteno. El perfil en esta última estación comienza a recuperar las concentraciones iniciales de octubre de 2000.

Cinco y siete meses después del vertido, las representaciones en radar muestran como característica principal una distribución de HAPs individuales con un predominio claro del criseno, fundamentalmente en las estaciones con un aumento más acusado de las concentraciones (fig. 2c). Esta huella también se observa, aunque menos claramente, en estaciones impactadas previamente por hidrocarburos de origen urbano e industrial (fig. 2b) ya que estos enmascaran la contribución de los hidrocarburos petrogénicos procedentes del vertido.

La proporción elevada de criseno que también ha sido descrita después del vertido del *Mar Egeo* (Porte *et al.* 2000) y del *Erika* (RNO 2002), y el aumento en los niveles de contaminación alcanzados en puntos como Castro-Urdiales e Igueldo, muestran la incidencia del vertido en el mejillón silvestre estudiado.

Taking into account both the precision of the analysis method and potential for diverse pollution sources, the pattern obtained cannot be interpreted very precisely in the case of low pollution levels ($<50\text{--}75 \mu\text{g kg}^{-1}$ dw) (fig. 1).

In October 2000, before the oil spill, the Avilés, Bilbao-Azcorri and Castro-Urdiales stations (figs. 2a, b) showed a distribution in which fluoranthene contributed the highest relative percentage (19–25%). Pyrene and chrysene had percentages greater than 10%. This distribution matches other previous studies carried out on the Spanish coast (Porte *et al.* 2001, Soriano-Sanz *et al.* 2001). At Luarca and Igueldo, which had very low PAH concentrations ($<40 \mu\text{g kg}^{-1}$ dw), phenanthrene predominated in the distribution, since as a result of its solubility, it is the most bioavailable compound for organisms.

In April 2003, after the *Prestige* shipwreck, a change in the distribution of the individual PAHs was observed, in which chrysene prevailed at every station except Luarca, where phenanthrene continued to predominate. At Castro-Urdiales and Igueldo (fig. 2c), where the sum of 13 PAHs increased 5 and 15 times, chrysene represented 33.7% and 21.8% of the overall total PAH, respectively. An increase in the contribution of B(b)fluoranthene and B(e)pyrene was also observed at every station, especially Igueldo.

The stations at which chrysene prevailed can be divided into two groups. The first consists of Avilés and Bilbao-Azcorri (fig. 2b), stations that showed an increase in the PAH levels but for which the sum of 13 PAHs was already high prior to the *Prestige* shipwreck; at these stations fluoranthene predominated over pyrene, characteristic of hydrocarbons of pyrolytic origin (Baumard *et al.* 1998). The second group consists of Castro-Urdiales and Igueldo (fig. 2c), where there was an important increase in the sum of 13 PAHs; at these stations pyrene prevailed over fluoranthene, characteristic of hydrocarbons of petrogenic origin (Baumard *et al.* 1998).

In June 2003, the participation of chrysene continued to increase, as well as the sum of 13 PAHs at Igueldo and Bilbao-Azcorri, whereas at Castro-Urdiales, where the concentrations decreased to half the values, chrysene levels remained stable. Fluoranthene prevailed at Luarca and Avilés. The profile of the latter starts to decrease towards the initial value of October 2000.

Five and seven months after the oil spill, the radar representations show, as a main characteristic, an individual PAH distribution where chrysene clearly prevails, especially at the stations where a marked increase in concentrations was recorded (fig. 2c). This pattern was also observed, although not so clearly, at those stations that had been previously affected by hydrocarbons of urban and industrial origin (fig. 2b), since these mask the contribution of petrogenic hydrocarbons from the oil spill.

The high proportion of chrysene, which was also reported after the *Aegean Sea* (Porte *et al.* 2000) and *Erika* (RNO 2002) oil spills, as well as the increase in the pollution levels reached at sites such as Castro-Urdiales and Igueldo, show the effects of the oil spill on the wild mussels studied.

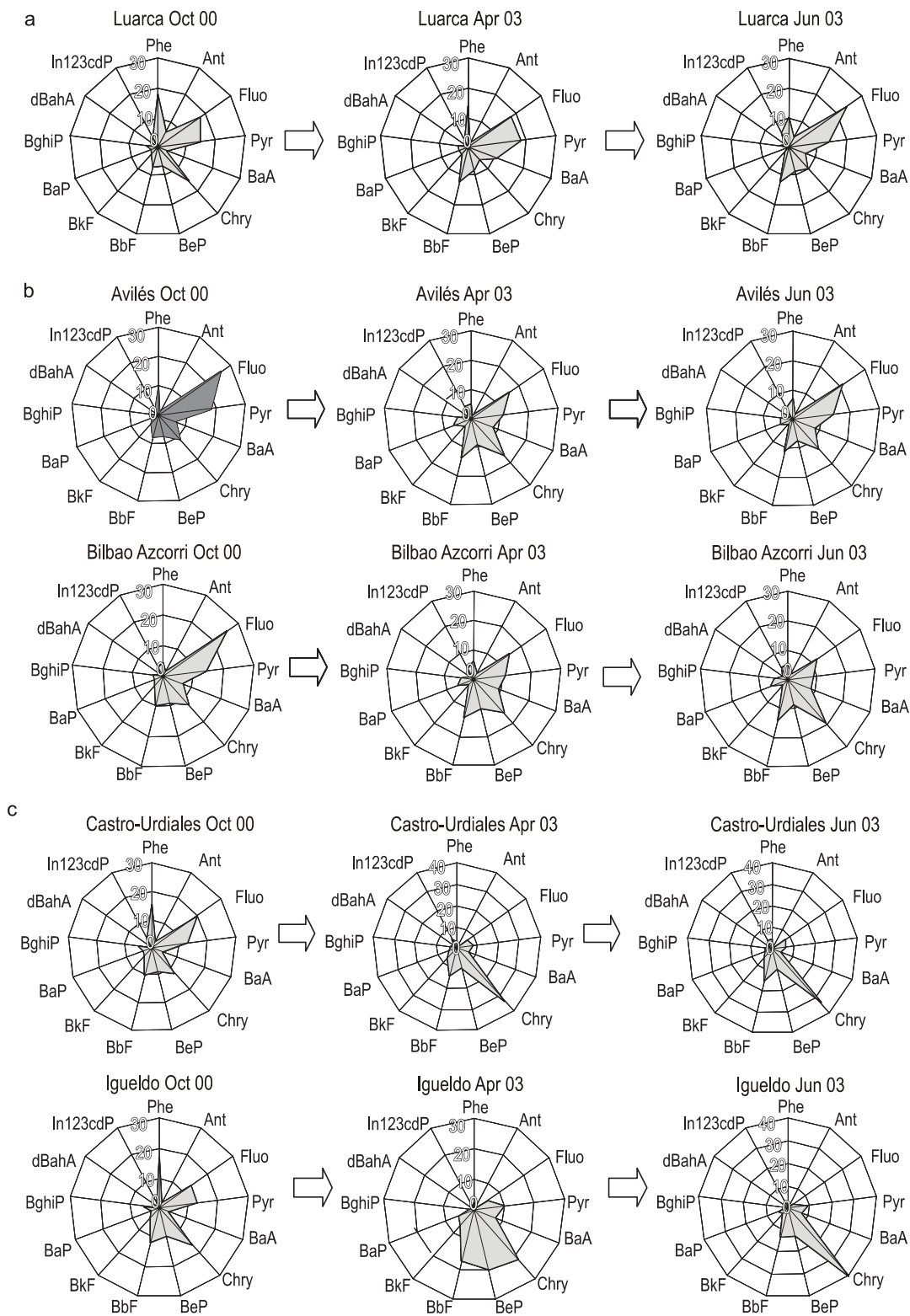


Figura 2. Representación en rádar de la distribución de HAPs en (a) Luarca, (b) Avilés y Bilbao-Azcorri, y (c) Castro-Urdiales e Igueldo, en octubre de 2000 y abril y junio de 2003.

Figure 2. Radar representation of the PAH profile for (a) Luarca, (b) Avilés and Bilbao-Azcorri, and (c) Castro-Urdiales and Igueldo, in October 2000 and April and June 2003.

Agradecimientos

Los autores agradecen la beca concedida por el IEO a JA Soriano. También agradecen a Brendan McHugh la lectura del manuscrito.

Referencias

- Aguirre P. 1979. Biología del mejillón (*M. edulis*) de cultivo de la Ría de Vigo. Bol. Inst. Esp. Oceanogr. 276: 108–159.
- Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. Estuar. Coast. Shelf Sci. 47: 77–90.
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, Narbonne JF, Burgeot T, Michel X, Bellocq J. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation to sediment PAH contamination and bioavailability. Mar. Environ. Res. 47(5): 415–439.
- Law RJ, Biscaya JL. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): Problems and progress, in sampling, analysis and interpretation. Mar. Pollut. Bull. 29: 235–241.
- O'Connor T. 1998. Mussel Watch results from 1986 to 1996. Mar. Pollut. Bull. 37: 14–19.
- Porte C, Biosca X, Pastor D, Sole M, Albaigés J. 2000. The Aegean Sea oil spill. 2. Temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. Environ. Sci. Technol. 34: 5067–5075.
- Porte C, Biosca X, Solé M, Albaigés J. 2001. The integrated use of chemical analysis, citochrome P450 and stress proteins in mussels

Acknowledgements

The first author acknowledges receipt of a grant from IEO. Thanks to Brendan McHugh for his careful reading of the manuscript.

- to assess pollution along the Galician Coast (NW Spain). Environ. Pollut. 112: 261–268.
- RNO. 2002. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Ed. 2002. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- Soriano-Sanz JA, Franco-Hernández MA, Viñas-Diéguez L, González-Fernández JJ. 2001. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en mejillón silvestre de la costa de Galicia (España). In: I.C.O.d.Q.d. G.A. XV Encontro galego-portugués de Química.
- Viñas-Diéguez L. 2002. Evaluación de hidrocarburos aromáticos 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, España.
- Webster L, Angus L, Topping G, *et al.* 1997. Long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in mussels (*Mytilus edulis*) following the *Braer* oil spill. Analyst 122: 1491–1495.
- Woodhead RJ, Law RJ, Matthiessen P. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. Mar. Pollut. Bull. 38: 773–779.

*Recibido en abril de 2005;
aceptado en marzo de 2006.*