

Nota de Investigación/Research Note

Elementos traza en el combustible vertido por el *Prestige*: Niveles e impacto sobre el sedimento de la Ría de Laxe (noroeste de España)

Trace elements in the *Prestige* fuel-oil spill: Levels and influence on Laxe Ria sediments (NW Iberian Peninsula)

R Prego^{1*}, A Cobelo-García¹, J Marmolejo-Rodríguez², J Santos-Echeandía¹

¹ Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC), Vigo, Spain. *E-mail: prego@iim.csic.es

² Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-Instituto Politecnico Nacional, La Paz, México.

Resumen

Se cuantificó la concentración de 19 elementos químicos en el combustible pesado derramado al mar desde los tanques del petrolero *Prestige* (noviembre de 2002; 42°11' N, 12°02' W). Entre ellos, se investigó la presencia de Cd, Cu, Mo, Ni, Se y V en el sedimento superficial de la Ría de Laxe (NO de España) en los años anterior y posterior al vertido debido a que sus niveles son similares tanto en el fuel como en el sedimento. Los factores de enriquecimiento, obtenidos tras normalización de las concentraciones con el aluminio, no indican contaminación del sedimento en la ría. No obstante, se detectó una severa contaminación por Cu, Mo, Ni y V en la ensenada de Corme donde el vertido podría haberse acumulado como resultado de la hidrodinámica de la propia ría.

Palabras clave: elementos inorgánicos, metales, vertido, contaminación, sedimento, ría, *Prestige*, Laxe, NO España.

Abstract

Trace elements have been determined in sediments from the Laxe Ria (NW Iberian Peninsula) one year before and one year after the *Prestige* fuel-oil spill (November 2002; 42°11' N, 12°02' W). The elements analyzed (Cd, Cu, Mo, Ni, Se and V) were chosen because they appeared to represent a potential contaminant from the deposited oil in the sediments. Enrichment factors, based on Al-normalized background concentrations, did not indicate metal contamination in the sediments from most of the ría; however, a severe contamination by Cu, Mo, Ni and V was found in the area of Corme Inlet, where the fuel oil could have accumulated as a result of the ría's hydrodynamic pattern.

Key words: inorganic elements, metal, oil spill, contamination, sediment, ria, *Prestige* tanker, Laxe, NW Spain.

Introducción

La causa principal de la contaminación en sistemas costeros proviene de las actividades humanas próximas al litoral marino o a los estuarios hacia donde, además, los ríos transportan los contaminantes. Así, en la costa gallega los procesos industriales han afectado a las rías aumentando la presencia de metales como se recoge en una reciente revisión (Prego y Cobelo-García 2003). Ocasionalmente los contaminantes pueden llegar desde el océano al litoral cuando ocurren accidentes en el mar principalmente en zonas de intenso tráfico marítimo de buques y en las áreas cercanas a las refinerías de petróleo (Clark 2001) tales como el corredor del Cabo Finisterre y la Ría de La Coruña en el noroeste de España (Ros 1996).

Múltiples estudios publicados (Patin 1999) atienden a los efectos de los contaminantes orgánicos vertidos al medio marino por el transporte del petróleo y sus derivados. Entre ellos se encuentran ejemplos de accidentes ocurridos en la plataforma continental adyacente a La Coruña (Pastor *et al.* 2001). Sin embargo, hasta el momento se ha prestado escasa atención

Introduction

The main factor influencing contamination in coastal systems arises from anthropogenic activities near the littoral or in river watersheds draining contaminants into estuaries. A recent review indicated that industrial activities along the Galician coast have impacted several rias (Prego and Cobelo-García 2003). Occasionally, contaminants may flow from the ocean to the littoral zone when shipping accidents occur, namely in areas subject to intensive maritime traffic or those close to oil refineries (Clark 2001), such as Finisterre Cape and the Coruña Ria in northwestern Spain (Ros 1996).

Many studies report the effects of organic contaminants dumped into the marine environment due to the transport of oil and its derivatives (Patin 1999), including examples of accidents that have occurred in the NE Atlantic continental shelf adjacent to the Coruña Ria (Pastor *et al.* 2001). Nevertheless, inorganic contaminants contained in fuel oils, such as metals (Butt *et al.* 1986), have been paid little attention

a contaminantes inorgánicos, como los metales (Butt *et al.* 1986), contenidos en dichas sustancias combustibles. Muestra de ello es la falta de investigaciones realizadas tras las catástrofes de petroleros como el *Erika* frente a las costas francesas o el *Baltic Carrier* frente a las danesas. Solamente se han considerado los metales traza en el estado de contaminación crónica del sedimento en el Golfo de Arabia tras los derrames de 1.7 Tg de combustibles desde las terminales petrolíferas de Kuwait en 1991. Recientemente, el hundimiento del petrolero *Prestige*, que transportaba un combustible pesado rico en azufre (tipo 6 según la clasificación inglesa), ha causado una extensa contaminación de la costa gallega siendo el área ahora conocida como Costa de la Muerte la más afectada (fig. 1) por las 16.900 t vertidas durante noviembre de 2002.

El objetivo del presente estudio fue evaluar el impacto de los elementos traza contenidos en el vertido del *Prestige* sobre el sedimento de la Ría de Laxe, localizada en el centro de la Costa de la Muerte, con especial atención hacia Ni y V, metales particularmente abundantes en combustibles pesados derivados del petróleo (Nagy y Colombo 1967).

Material y método

Toma de muestra

Se recogieron muestras de sedimento superficial (menos de 2 cm de profundidad) en ocho estaciones sitas en la Ría de Laxe (fig. 1) mediante una *box-corer* desde el B/I *Mytilus*. La primera campaña de muestreo se llevó a cabo el 20 y 21 de julio de 2001 y la segunda se realizó el 23 y 24 de septiembre de 2003, aproximadamente un año antes y otro después del hundimiento del *Prestige*. Además, el 26 de noviembre de 2002 se recogieron en el litoral de la Costa de la Muerte cuatro muestras de combustible emulsionado y también se consiguió una muestra del combustible original transportado en los tanques del petrolero. Todas las muestras fueron guardadas en viales almacenados en bolsas plásticas herméticas y conservados a -20°C . Las muestras de sedimento se recogieron con espátulas de polietileno y se conservaron de la misma forma que las muestras anteriormente citadas pero ahora a 4°C . Todo el material plástico usado fue previamente lavado con ácido (HNO_3 al 10%) durante 24 h y enjuagado con agua Milli-Q (Millipore).

Análisis

Ya en un laboratorio costero, los sedimentos fueron secados a 40°C y pasados a través de un tamiz de nailon de 2 mm. La fracción tamizada constituyó siempre más de 99.6% del peso total por lo cual se puede considerar como la fracción total; en base a ella se estudió el impacto del combustible vertido sobre el sedimento. Las muestras fueron digeridas mediante microondas (Milestone MLS 1200 Mega), por duplicado, dentro de bombas de teflón añadiendo una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico de acuerdo con el procedimiento EPA 3052 para

to date. For example, studies were never made of the metal contamination resulting from heavy fuel oil (Reid 1973) spilled into the marine environment after the accidents of the tankers *Erika* and *Baltic Carrier* off the French and Danish coasts, respectively. An exception is the Arabian Gulf, where the status of chronically oil-polluted sediments were examined for trace metals (Fowler *et al.* 1993, Massoud *et al.* 1998) following the spillage of 1.7 Tg of oil into the Gulf from Kuwait oil terminals in 1991.

Recently, the *Prestige* tanker shipwreck, dumping high sulphur heavy fuel oil (type 6, UK classification), caused widespread contamination along the Galician coast. The area known as the *Coast of Death* (190 km of littoral zone between Finisterre Cape and Coruña Ria) was the most intensively impacted (fig. 1) by the spillage of 16,900 t of heavy fuel oil in November 2002.

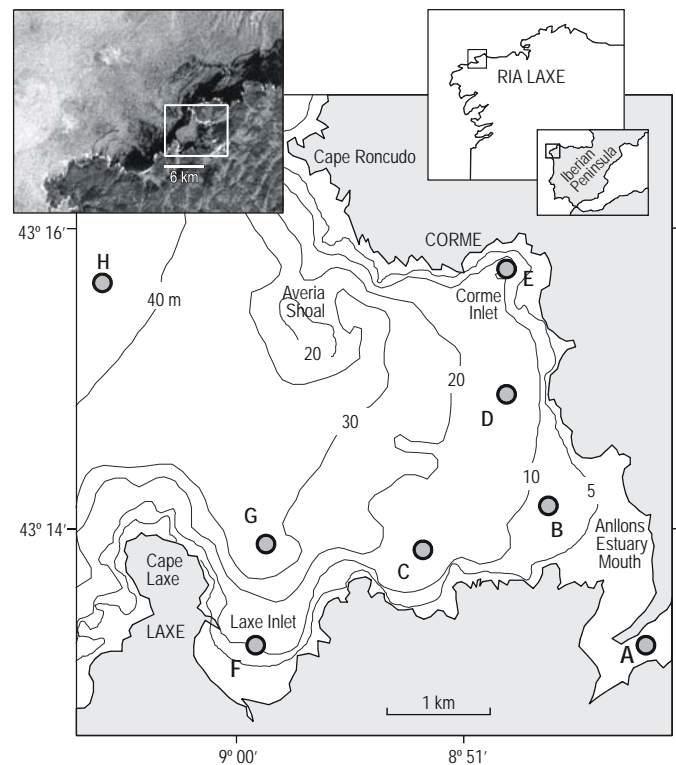


Figura 1. Mapa batimétrico de la Ría de Laxe donde se indican los puntos de muestreo de sedimento. La ría es un bahía abierta al océano de 6 km de longitud según su eje y 4.9 km en su boca, conteniendo $3.8 \times 10^8 \text{ m}^3$ de agua. Los bajos de La Avería son rocosos y están libres de sedimentos. Esquina superior izquierda: foto del satélite RADARSAT tomada el 18 de noviembre de 2002 donde se observa la contaminación existente en Laxe y sus aguas costeras próximas.

Figure 1. Map of the Laxe Ria showing the sediment sampling points. This ria contains $3.8 \times 10^8 \text{ m}^3$ of water, it is a bay open to the ocean and it has a 6-km axis length and 4.9-km-wide mouth. La Avería is a rocky shoal area free of sediment. Upper left-hand corner: fuel oil spill contamination (black area) of surface seawater in the Laxe Ria area from the RADARSAT satellite image taken on 18 November 2002.

sedimento silíceo (USEPA 1996). Cada cinco muestras se realizó un blanco a fin de corregir el resultado de los análisis y, además, se verificó el procedimiento seguido mediante análisis de material de referencia certificado (PACS-2) (tabla 1).

Por otra parte, tres submuestras de cada combustible, emulsionado y original, se digirieron en bombas de teflón añadiéndoles 4 mL de HNO₃ (65% Merck Suprapur) y 1 mL de H₂O₂ (30%, Merck Suprapur) siguiendo el procedimiento recomendado por Milestone para este tipo de muestras. Todas las muestras, incluidos los blancos, se diluyeron a un volumen fijo de 25 mL en matraces aforados de polipropileno y se almacenaron en nevera a 4°C.

Para las muestras de sedimento, los análisis de Cd, Cu, Mo, Ni, Se y V se realizaron mediante espectroscopía de absorción atómica electrotrémica (ETAAS) en un aparato Varian 220 equipado con corrección de fondo Zeeman y la determinación de Al se hizo por espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS) en un equipo Varian 220-FS; mientras que para las muestras de combustible, los elementos (As, Ca, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sn, Ti y Zn) se cuantificaron en el Servicio Analítico de la Universidad de La Coruña (SIAIN).

Resultados y discusión

Elementos traza en el combustible procedente del Prestige

Algunos elementos que están presentes de forma natural en los combustibles fósiles y en la destilación del petróleo tienden a acumularse como compuestos organometálicos (Speight 1980) en la negra y viscosa fracción pesada. Este es el caso del combustible pesado transportado en los tanques del petrolero *Prestige*, el cual contenía menos de 5 µg g⁻¹ de As, Cd, Cu, Fe, Mg, Mo y Zn, y entre 90 y 400 µg g⁻¹ de Al, Ni y V (tabla 2). Se analizaron un total de 19 elementos (tabla 2) en el combustible emulsionado depositado sobre rocas y playas de la zona más afectada de la costa gallega; las muestras recogidas fueron particularmente abundantes en Al, Ca, Fe, Mg y Ti (100–1000 µg g⁻¹); no obstante, este resultado debe ser interpretado con precaución pues al proceder del litoral podrían contener pequeñas cantidades de impurezas tales como plancton o arena fina.

Entre los diversos metales contenidos en el petróleo sólo V y Ni han sido estudiados con detalle en relación con el

The aim of this study is to assess the influence of the *Prestige* oil spill on the trace element composition of sediments from the oil-impacted Laxe Ria, a productive coastal bay located in the heart of the *Coast of Death*. Special attention was paid to the most abundant trace metals in fuel oil, such as Ni and V (Nagy and Colombo 1967).

Material and methods

Sampling

Surface sediment samples (0–2 cm depth) were taken from the R/V *Mytilus* using a box corer at eight stations in the Laxe Ria (fig. 1). The first sampling campaign was carried out on 20–21 July 2001 and the second on 23–24 September 2003, approximately one year before and one year after the *Prestige* shipwreck. Four samples of emulsified fuel were also collected from the *Coast of Death* littoral on 26 November 2002, and one sample from the original cargo of the tanker was analyzed. Fuel samples were kept in hermetically-closed polyethylene vials and preserved at –20°C. Polyethylene spatulas were used to collect the samples, which were kept in hermetically-closed polyethylene vials and stored at 4°C. All plastic material used was previously acid-washed (HNO₃ 10%) for 24 h and rinsed throughout with Milli-Q water (Millipore).

Element determinations

In the onshore laboratory, sediments were oven-dried at 40°C and sieved through 2-mm nylon meshes. This sediment fraction accounts for more than 99.6% of the total weight and can be considered the total fraction. Thus, the <2000-µm fraction was chosen to assess the impact of fuel oil on sediments. Sediment samples were digested in duplicate in Teflon bombs using a microwave oven (Milestone MLS 1200 Mega) using a nitric-hydrofluoric acid mixture, following the EPA 3052 guideline for siliceous-type sediments (USEPA 1996). One blank was run every five samples, so that results are blank-corrected, and a certified reference material (PACS-2) was used to check the accuracy of the analytical procedure (table 1).

Three subsamples of each fuel oil were digested in a mixture of 4 mL of HNO₃ (65%, Merck Suprapur) and 1 mL of H₂O₂ (30%, Merck Suprapur) in Teflon bombs using a

Tabla 1. Concentraciones certificadas y medidas tras análisis para el material de referencia de sedimento marino PACS-2 (National Research Council, Canada). Se analizaron cuatro réplicas cuya desviación estándar se expresa como los errores en las determinaciones. **Table 1.** Certified and obtained concentrations for the marine sediment reference material (PACS-2, National Research Council, Canada). Four replicates were analyzed and the errors in the determinations represent one standard deviation.

| Values | Al (mg g ⁻¹) | Cd (µg g ⁻¹) | Cu (µg g ⁻¹) | Mo (µg g ⁻¹) | Ni (µg g ⁻¹) | Se (µg g ⁻¹) | V (µg g ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Certified | 66.1 ± 5.3 | 2.11 ± 0.15 | 310 ± 12 | 5.43 ± 0.28 | 39.5 ± 2.3 | 0.92 ± 0.22 | 133 ± 5 |
| Obtained | 65.8 ± 0.7 | 1.99 ± 0.32 | 320 ± 4 | 5.51 ± 0.39 | 35.9 ± 1.4 | 1.00 ± 0.20 | 142 ± 10 |

sedimento, y su relación V/Ni se ha empleado para caracterizar residuos (temperaturas por encima de 343°C) en la destilación del petróleo (V/Ni desde 0.13 hasta 7.9, Butt *et al.* 1986). Según los datos recogidos en la tabla 2 esta relación molar para el combustible pesado del *Prestige* es de 3.96. En comparación, el sedimento recogido en la Ría de Laxe tiene una relación V/Ni (media \pm desviación estandar) de 2.42 ± 0.61 antes y 2.75 ± 0.69 después del accidente. De acuerdo con un test t ($P > 0.05$) para confirmar un impacto del vertido sobre el sedimento, no existe una diferencia significativa entre ambas.

El efecto contaminante potencial del combustible sobre la Ría de Laxe puede establecerse comparando la presencia de elementos traza en combustible y sedimento (tabla 2): si son semejantes puede admitirse una posible contaminación pues una fina capa de 1 cm de combustible podría alterar la presencia de elementos traza en el sedimento superficial. Los valores para el combustible ya se han cuantificado y los del sedimento gallego son ya conocidos (Prego y Cobelo-García 2003) o, en su defecto, se pueden considerar los valores medios mundiales (Chester 1990, Wedepohl 1991). De esta manera, al comparar los 19 elementos considerados, As y Cu son parecidos en ambos entornos, y Cd, Mo, Ni, Se y V son mayores en el vertido. Sin embargo, en el caso particular de esta ría, la cuenca fluvial es abundante en As (Guitián 1992), lo que eleva la presencia de este elemento en la ría ($6\text{--}18 \mu\text{g g}^{-1}$; R. Prego, datos no publicados) y no se considerará su contaminación por el combustible del *Prestige*. El siguiente paso, en consecuencia, es investigar los niveles de estos seis elementos traza antes y después del accidente para elucidar si el sedimento ha sido contaminado por ellos.

Contaminación del sedimento por elementos traza

Con el fin de definir el estado de contaminación del sedimento superficial por Cd, Cu, Mo, Ni, Se y V en la Ría de Laxe, se calcularon los factores de enriquecimiento (EF) de acuerdo con Hakanson (1980), Zhang y Liu (2002) y Prego y Cobelo-García (2003). Estos factores son un criterio del grado de contaminación, la cual se considera tal si el factor es mayor que 3. Las concentraciones se normalizaron respecto al aluminio (Hanson *et al.* 1993), como ya se ha hecho con anterioridad en esta región costera (Cobelo-García y Prego 2003a). El Al presente en el combustible no altera la normalización pues su concentración ($265 \mu\text{g g}^{-1}$) es tres órdenes de magnitud inferior a la del sedimento. Dicha normalización evitará, además, posibles variaciones espaciales y temporales entre los puntos de muestra al cabo de dos años.

EF se define como:

$$EF = [Me]_{2003} / [Me]_{Al} \quad (1)$$

donde $[Me]_{2003}$ es la concentración medida en 2003 (fig. 2) y $[Me]_{Al}$ es el nivel de fondo (BL) obtenido mediante la

microwave oven as above, following the standard Milestone digestion procedures for oil samples. All samples, including blanks, were diluted to 25 mL using polypropylene volumetric flasks and stored at 4°C until analysis.

Metals were determined by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), using a Varian 220 apparatus equipped with Zeeman background correction (Cd, Cu, Mo, Ni, Se, V), and by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), using a Varian 220-FS apparatus (Al). Other metals (As, Ca, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sn, Ti, Zn) in the fuel and emulsified fuel were quantified by the analytical service (SIAIN) provided by La Coruña University.

Results and discussion

Trace elements in the *Prestige* residual fuel oil

Trace elements are natural components of the indigenous crude oils and tend to be accumulated in the black and viscous heavy fraction, typically in the form of organometallic compounds (Speight 1980). Accordingly, trace element concentrations in the heavy fuel oil transported by the *Prestige* are less than $5 \mu\text{g g}^{-1}$ for As, Cd, Cu, Fe, Mg, Mo and Zn, and above $100 \mu\text{g g}^{-1}$ for Al, Ni and V (table 2). Nineteen elements were analyzed in the fuel deposited on the littoral rocks and beaches (table 2) of the impacted Galician coast. The emulsified oil is particularly rich in Al, Ca, Fe, Mg and Ti ($100\text{--}1000 \mu\text{g g}^{-1}$), although this should be treated with caution since samples were collected nearshore and may also contain small amounts of impurities such as plankton and/or fine sand.

Among the various metals in crude oils, only V and Ni were studied in detail because their concentrations represent a potential threat for sediment contamination. The V/Ni ratios were used for characterization purposes based on elemental analysis of residues above 343°C (V/Ni from 0.13 to 7.9, Butt *et al.* 1986). From the data shown in table 2, the V/Ni ratio for the *Prestige* heavy fuel oil was found to be 3.96. The sediment samples collected in the Laxe Ria showed a mean (\pm standard deviation) V/Ni of 2.42 ± 0.61 before and 2.75 ± 0.69 after the tanker accident. There was no significance difference (*t*-test, $P > 0.05$) between the V/Ni ratios before and after the *Prestige* shipwreck to confirm the impact of the oil spill on the metal concentrations in sediments.

The potential contamination of the Laxe Ria sediments by the fuel oil spilled was examined by comparing typical coastal sediment concentrations. Table 2 shows the metal ranges in Galician coastal sediments (Prego and Cobelo-García 2003); however, concentration data for Al, Ca, Mg, Mo, Se, Ti and V were not available and global mean values were considered (Chester 1990, Wedepohl 1991). As a result of comparing the 19 elements studied, the potential contamination by As and Cu is considered low because they are close to typical values for the sediments. Moreover, As concentrations in the ria are relatively high ($6\text{--}18 \mu\text{g g}^{-1}$; R. Prego, unpublished data) since the Anllóns river watershed is particularly rich in this trace

Tabla 2. Concentración de elementos traza en el combustible pesado vertido por el *Prestige* y sus rangos típicos en el sedimento costero de Galicia.
Table 2. Trace element concentrations in the fuel oil spilled by the *Prestige* tanker and typical concentrations in Galician coastal sediments.

| Element concentration in original fuel ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Metal range in emulsified fuel ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Metal range in coastal sediments ($\mu\text{g g}^{-1}$) |
|--|--|--|
| | 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| 264.9 | Al | 10,700–102,400 |
| 48.6 | Ca | 29,000 |
| 11.3 | Fe | 15,000–33,000 |
| 26.5 | Mg | 21,000 |
| Not analyzed | Ti | 3,000–3,900 |
| | 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| 96.5 | Ni | 7–38 |
| 381.8 | V | 60–94 |
| | 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| Not analyzed | Mn | 240–600 |
| 3.00 | Mo | 1.5–1.8 |
| 4.79 | Zn | 50–136 |
| | 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| 1.19 | As | 1.5–10.0 |
| 0.31 | Co | 4–13 |
| 0.54 | Cr | 12–76 |
| 2.74 | Cu | 5–35 |
| 0.34 | Se | 0.04–0.08 |
| | <0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ | |
| 0.98 | Cd | 0.01–0.20 |
| Not analyzed | Hg | 0.02–0.03 |
| 0.41 | Pb | 16–78 |
| Not analyzed | Sn | 2.5–3.5 |

normalización con Al. Éste se calcula a partir de las siguientes ecuaciones obtenidas de los datos de 2001 (fig. 2):

$$[\text{Cd}]_{\text{BL}} = -0.0011[\text{Al}] + 0.045 \quad R = 0.87 \quad (2)$$

$$[\text{Cu}]_{\text{BL}} = -0.072[\text{Al}] + 1.72 \quad R = 0.79 \quad (3)$$

$$[\text{Ni}]_{\text{BL}} = -0.108[\text{Al}] + 3.28 \quad R = 0.81 \quad (4)$$

$$[\text{Se}]_{\text{BL}} = -0.039[\text{Al}] + 1.88 \quad R = 0.85 \quad (5)$$

$$[\text{V}]_{\text{BL}} = -0.244[\text{Al}] + 7.84 \quad R = 0.85 \quad (6)$$

La concentración de Al está expresada en mg g^{-1} y las demás en $\mu\text{g g}^{-1}$. Para el Mo la correlación es muy baja ($R = 0.19$) ya que sus concentraciones son muy parecidas en todas las estaciones (fig. 2) y por ello se considera su valor medio ($0.56 \pm 0.11 \mu\text{g g}^{-1}$) que es tomado como BL para este elemento.

Las concentraciones de los elementos traza medidos en el sedimento para 2003 y las ecuaciones 2–6 permiten, aplicando la expresión (1), calcular los EFs para las ocho estaciones de

element (Gutián 1992); hence, the potential impact of the spill on the As sediment concentrations was not considered. The concentrations of Mo, Ni, Se and V are higher than sediment values, and the potential for contamination should therefore be considered. Consequently, the next step will be to study the presence of these elements in the surface sediments of Laxe Ria in order to elucidate if they were contaminated by the *Prestige* oil spill.

Trace element contamination of sediments

In order to define the status of Cd, Cu, Mo, Ni, Se and V in Laxe Ria sediments, the enrichment factor was used (Hakanson 1980, Zhang and Liu 2002, Prego and Cobelo-García 2003). This factor is regarded as a criterion to assess the degree of contamination, which is considered certain/severe if $\text{EF} > 3$ (Hakanson 1980). The concentrations are generally normalized to be referred to Al (Hanson *et al.* 1993). This procedure has already been successfully used in this coastal region (Cobelo-

referencia (A–H) en la Ría de Laxe (tabla 3). Dichos resultados indican que no se detecta contaminación por esos seis elementos traza en su sedimento por causa del accidente del *Prestige*: EF es menor de 2 con excepción de la estación E donde se evidencia (EF es 4–5) una contaminación por Mo, Ni y V con respecto a 2001. Los cambios pueden ser una consecuencia de la presencia del combustible pesado en la ensenada de Corme, pero esto necesita confirmarse por análisis de hidrocarburos no obstante se constató la existencia allí de un aceite negro al extraer el sedimento.

Por otra parte, también se encontró una fuerte contaminación con Cu en la ensenada de Corme (tabla 3), pero es incierto que ésta haya sido por influencia del *Prestige*. Es muy probable que las actividades de pequeños astilleros en Corme, donde se limpian y repintan pesqueros, sea la principal fuente de Cu hacia el sedimento (Cobelo-García y Prego 2003b).

Las pautas de circulación dentro de la Ría de Laxe (Labandeira *et al.* 2001) hacen que la entrada de agua oceánica ocurra por la margen de Laxe y la salida por la de Corme, lo

García and Prego 2003a). The concentration of Al in residual fuel oil is only $265 \mu\text{g g}^{-1}$, i.e. three orders of magnitude lower than in sediments. Therefore, by normalizing to Al, spatial and temporal variations may be accounted for, allowing comparability between samples.

The enrichment factor (EF) can be defined according to:

$$EF = [Me]_{2003} / [Me]_{Al} \quad (1)$$

where $[Me]_{2003}$ is the metal concentration measured in 2003 (fig. 2) and $[Me]_{Al}$ is the background level (BL) of the metal normalized with respect to Al, calculated from the following metal-Al relationships obtained from the 2001 samples (fig. 2):

$$[Cd]_{BL} = -0.0011[Al] + 0.045 \quad R = 0.87 \quad (2)$$

$$[Cu]_{BL} = -0.072 [Al] + 1.72 \quad R = 0.79 \quad (3)$$

$$[Ni]_{BL} = -0.108 [Al] + 3.28 \quad R = 0.81 \quad (4)$$

$$[Se]_{BL} = -0.039 [Al] + 1.88 \quad R = 0.85 \quad (5)$$

$$[V]_{BL} = -0.244 [Al] + 7.84 \quad R = 0.85 \quad (6)$$

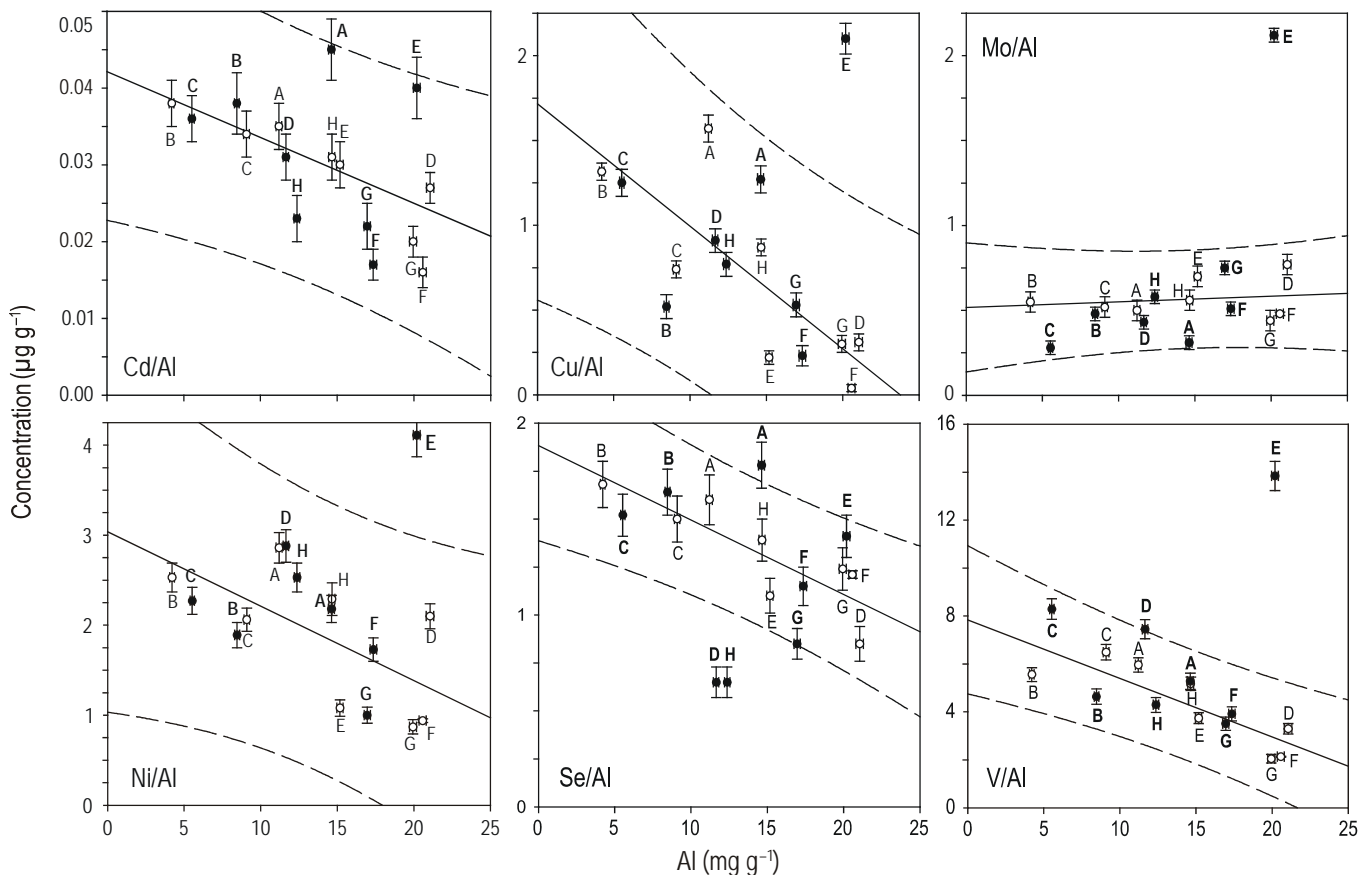


Figura 2. Concentraciones y rangos de error para elementos traza ($\mu\text{g g}^{-1}$) frente a Al (mg g^{-1}) antes (2001, \circ) y después (2003, \bullet) del accidente del *Prestige*. Las letras asociadas atienden a la estación de muestreo (fig. 1) y la línea de puntos al intervalo de predicción del 95% para la recta de regresión lineal (ecuaciones 2 a 6 en el texto).

Figure 2. Concentrations and error ranges of trace elements ($\mu\text{g g}^{-1}$) versus Al (mg g^{-1}) before (2001, \circ) and after (2003, \bullet) the *Prestige* accident. Letters associated with the circles indicate the sampling stations of surface sediment (shown in fig. 1) and the broken lines correspond to the 95% prediction interval of the regression line (equations 2–6 in the text).

que se ve reforzado por las contribuciones del Río Anllóns que abandonan la ría por su margen derecha. Ello favorecería una acumulación en la ensenada de Corme que explicaría la contaminación observada.

Los resultados de este estudio sugieren que la contaminación del sedimento por causa de los elementos traza contenidos en el vertido del petrolero *Prestige* han sido nula o muy pequeña en la Ría de Laxe. Sin embargo, se ha detectado contaminación por Mo, Ni y V en una pequeña ensenada donde el combustible pesado emulsionado podría estar siendo acumulado hidrodinámicamente en el sedimento. Estos tres metales deberían considerarse al investigar el impacto del accidente sobre el biota. No obstante, como ya ha sido enfatizado previamente para el Golfo de Arabia (Al-Abdali *et al.* 1996, Massoud *et al.* 1998), la relación V/Ni no se considera adecuada como indicador de contaminación sedimentaria por derivados del petróleo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Capitán J. Alonso y tripulación del B/I *Mytilus* y a J. Mora de la Universidad de Santiago de Compostela por su amable ayuda en la toma de muestras; agradecemos a M. Maestro de la Universidad de La Coruña y a A. Labandeira por los análisis de AAS, y a G. Millward de la Universidad de Plymouth por sus constructivos comentarios acerca del manuscrito. Este trabajo es una contribución a los proyectos de CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología española): “Hidrodinámica e hidroquímica del sistema Río Anllóns–Ría de Laxe” (ref. HID99-0699) y “Evolución histórica de la influencia antropogénica en la cuenca y estuario del Anllóns y Ría de Laxe” (ref. REN2002-04629-C03).

Referencias

Al-Abdali F, Massoud MS, Al-Ghadban AN. 1996. Bottom sediments of the Arabian Gulf. III. Trace metal contents as indicators of

The trace element concentrations are given in $\mu\text{g g}^{-1}$ and Al in mg g^{-1} . A poor correlation was found ($R = 0.19$) for Mo, since the concentrations are quite similar (fig. 2). The mean Mo concentration ($0.56 \pm 0.11 \mu\text{g g}^{-1}$) was therefore used as the BL for this element.

The concentrations of trace elements in the sediment samples from the 2003 sampling campaign together with equations 2–6 allow the calculation of the EFs for the potentially contaminant elements proposed in table 2. The EF values are shown in table 3 for the eight reference stations (A–H) in the Laxe Ria. Except for station E, an $\text{EF} < 2$ was obtained, indicating that at those sites the sediments were not contaminated by the oil deposited in the ria. At station E, however, a certain/severe contamination ($\text{EF} > 3$) was evident for Mo, Ni and V. Here the concentrations of these trace metals in 2003 was 4–5 times higher than in 2001. These changes could be the result of fuel presence in the surface sediments of Corme Inlet; this needs to be confirmed by hydrocarbon analysis, but the presence of black fuel oil was observed in the sampled sediment. Severe contamination by Cu in Corme Inlet was also found (table 3), but a fuel oil origin is unlikely since the Cu concentrations in the oil are lower than those in uncontaminated sediments (table 2). Rather, the small dockyards at Corme town, where the hulls of fishing vessels are repainted with antifouling paints, may be a major source of Cu to the sediments (Cobelo-García and Prego 2003b).

The water circulation pattern (Labandeira *et al.* 2001) within the ria indicates an input of oceanic water near the Laxe shoreline and the output of ria water through the Corme mouth zone, which is reinforced by the Anllóns River outflow. The fuel oil could therefore be transported by water currents to Corme Inlet where it was trapped resulting in the trace element contamination observed.

The results of this study suggest that the contamination of Galician coastal sediments by metals from the spilled heavy fuel oil has had a low or null impact on metal concentrations in the Laxe Ria; however, a certain amount of contamination was

Tabla 3. Factores de enriquecimiento (EF: $x \pm \sigma$, $n = 4$) en los puntos muestreados dentro de la Ría de Laxe para posibles elementos traza contaminantes en el vertido del *Prestige* (ver fig. 1).

Table 3. Enrichment factors ($x \pm \sigma$, $n = 4$) for the potential contaminating elements related to the *Prestige* fuel in surface sediments from sampling points in the Laxe Ria in 2003 (see fig. 1).

| Station | Cd | Cu | Mo | Ni | Se | V |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| A | 1.5 ± 0.3 | 2.0 ± 0.3 | 0.7 ± 0.3 | 1.3 ± 0.1 | 1.4 ± 0.1 | 1.2 ± 0.1 |
| B | 1.1 ± 0.1 | 0.7 ± 0.3 | 0.9 ± 0.2 | 0.8 ± 0.2 | 1.0 ± 0.1 | 0.8 ± 0.1 |
| C | 0.9 ± 0.2 | 1.0 ± 0.1 | 0.7 ± 0.3 | 0.9 ± 0.1 | 0.9 ± 0.1 | 1.3 ± 0.2 |
| D | 1.0 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 | 1.0 ± 0.4 | 1.4 ± 0.2 | 0.7 ± 0.3 | 1.5 ± 0.2 |
| E | 1.7 ± 0.3 | 7.8 ± 0.8 | 4.0 ± 0.9 | 3.7 ± 0.3 | 1.3 ± 0.1 | 4.8 ± 0.4 |
| F | 0.8 ± 0.2 | 0.7 ± 0.3 | 1.0 ± 0.3 | 1.1 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 | 1.1 ± 0.1 |
| G | 0.9 ± 0.2 | 1.1 ± 0.2 | 1.4 ± 0.3 | 0.8 ± 0.1 | 0.8 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 |
| H | 0.8 ± 0.2 | 0.9 ± 0.1 | 1.1 ± 0.3 | 1.3 ± 0.1 | 0.6 ± 0.3 | 0.9 ± 0.1 |

- pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. *Environ Pollut.* 93: 285–301.
- Butt JA, Duckworth DF, Perry SG. 1986. *Characterization of Spilled Oil Samples: Purpose, Sampling, Analysis and Interpretation.* John Wiley, Chichester.
- Chester R. 1990. *Marine Geochemistry.* Unwin Hyman, London.
- Clark RB. 2001. *Marine Pollution.* Oxford Univ. Press, New York.
- Cobelo-García A, Prego R. 2003a. Heavy metal sedimentary record in a Galician ria (NW Spain): Background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 1253–1262.
- Cobelo-García A, Prego R. 2003b. Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (NW Spain). *Mar. Environ. Res.* 56: 403–422.
- Fowler SW, Readman JW, Oregioni B, Villeneuve JP, McKay K. 1993. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: An assessment of temporal and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.* 27: 171–182.
- Gutián F. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia.* Xunta de Galicia. 50 pp.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14: 975–100.
- Hanson PJ, Evans DW, Colby DR, Zdanowicz VS. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Mar. Environ. Res.* 36: 237–266.
- Labandeira A, Cobelo-García A, Prego R. 2001. *La Ría de Corme y Lage: Revisión de su conocimiento.* Monogr. Quím. Oceanogr. 1: 1–34.
- Massoud MS, Al-Abdali F, Al-Ghadban AN. 1998. The status of oil pollution in the Arabian Gulf by the end of 1993. *Environ. Int.* 24: 11–22.
- Nagy B, Colombo U. 1967. *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry.* Elsevier, Amsterdam.
- Pastor D, Sánchez J, Porte C, Albaigés J. 2001. The Aegean Sea oil spill in the Galicia coast (NW Spain). I. Distribution and fate of the crude oil and combustion products in subtidal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 895–904.
- Patín S. 1999. *Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry.* EcoMonitor Publishing, New York.
- Prego R, Cobelo-García 2003. A 20th Century overview of heavy metals in the Galician rias (NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.* 121: 425–452.
- Reid WT. 1973. Heat generation, transport and storage. In: Perry RH, Chilton CH (eds.), *Chemical Engineer's Handbook*, Section 9. McGraw-Hill, Auckland.
- detected in the case of Mo, Ni and V at specific sites where the *Prestige* fuel oil could be hydrodynamically accumulated on the sediment. These three metals should be targeted when the contamination impact of the *Prestige* oil spill on biota is investigated, but the V/Ni ratio is inadequate as an indicator of oil sediment contamination, as was previously observed in the Arabian Gulf area (Al-Abdali *et al.* 1996, Massoud *et al.* 1998).

Acknowledgements

The authors thank the captain and crew of the R/V *Mytilus* and J. Mora (University of Santiago de Compostela) for their kind cooperation during the sampling, M. Maestro (University of A Coruña) and A. Labandeira for the AAS analysis, and GE Millward (University of Plymouth) for his valuable comments on the manuscript. This work is a contribution to the Spanish CICYT projects “Hydrodynamic and hydrochemistry of Anllóns River-Laxe Ria system” (ref. HID99-0699) and “Historical evolution of the anthropogenic influence in the Anllóns Basin, Anllóns Estuary and Laxe Ria” (ref. REN2002-04629-C03).

Ros J. 1996. *Monitoreo de la contaminación causada por el accidente del buque tanque Mar Egeo o Aegean Sea.* Ministerio de Medio Ambiente, Madrid. 185 pp.

Speight JG. 1980. *The Chemistry and Technology of Petroleum.* Dekker.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. *Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.*

Wedepohl KH. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of select metals. In: Merian E (ed.), *Metals and their Compounds in the Environment. Part I.* VCH, New York.

Zhang J, Liu CL. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China. Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54: 1051–1070.

*Recibido en febrero de 2005;
aceptado en septiembre de 2005*