

*Nota de Investigación/Research Note*Caracterización de hidrocarburos en sedimentos de la Ría de Laxe y su relación con el vertido del *Prestige* (NO de la Península Ibérica)Characterization of hydrocarbons in sediments from Laxe Ria and their relationship with the *Prestige* oil spill (NW Iberian Peninsula)CG Blanco^{1*}, R Prego², MDG Azpíroz¹, I Fernández-Domínguez¹

¹ Departamento de Ciencia y Tecnología del Carbón y sus Derivados, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), c/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain. * E-mail: carlosgb@incar.csic.es

² Departamento de Oceanografía, Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC), c/ Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, Spain.

Resumen

En septiembre de 2003 se recogieron muestras de sedimento superficial en la Ría de Laxe (NW de la Península Ibérica) con el fin de caracterizar lamateria orgánica extraíble y compararla, además, con el fuel oil procedente del vertido del petrolero *Prestige* recogido en la Costa de la Muerte. La valoración de determinados hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante cromatografía de gases y cromatografía de gases-espectrometría de masas denota una similitud orgánica en la parte media de la ría y establece para ellos un origen pirolítico. Por otra parte, tras la comparación de distintos fragmentogramas de iones característicos: m/z 85 (*n*-alcanos), m/z 128 (naftaleno), m/z 142 (alquilnaftalenos), m/z 156 (dialquilnaftalenos), m/z 178 (fenantreno o antraceno), m/z 202 (fluoranteno o pireno), m/z 228 (benzo(a)antraceno o criseno) y m/z 252 (benzofluorantenos, benzopirenos y perileno), no se observa que la materia orgánica extraída de los sedimentos corresponda al vertido del *Prestige*.

Palabras clave: sedimentos, hidrocarburos, *Prestige*, cromatografía, Laxe.

Abstract

Surface sediment samples were collected from Laxe Ria (NW Spain) in September 2003 in order to characterize the extractable organic matter and compare it with the fuel oil spilled by the *Prestige* tanker. The valuation of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography and gas chromatography-mass spectroscopy indicated an organic similarity in the middle part of the ria of pyrolytic origin. On the other hand, the comparison of different fragmentograms of characteristic ions (m/z 85 [*n*-alkanes], m/z 128 [naphthalene], m/z 142 [alkylnaphthalenes], m/z 156 [dialkylnaphthalenes], m/z 178 [phenanthrene or anthracene], m/z 202 [fluoranthene or pyrene], m/z 228 [benzo(a)anthracene or chrysene], and m/z 252 [benzofluoranthenes, benzopyrenes and perylene]) revealed that the organic matter extracted from the sediments did not correspond to the *Prestige* oil spill.

Key words: sediments, hydrocarbons, *Prestige*, chromatography, Laxe.

Introducción

En noviembre de 2002 el buque *Prestige*, con una carga de 77,000 toneladas de fuel pesado (Fundación Alternativas 2003) y después de varios días sometido a duras condiciones en el mar acaba hundido a 133 millas náuticas del Cabo Finisterre. Este accidente ha sido considerado como uno de los más graves ocurrido en las costas gallegas (Del Valls 2003, Junio *et al.* 2005), superior al registrado en 1992, frente a La Coruña, por el petrolero *Aegean Sea* (Ros 1996, AZTI 2004).

Como resultado del accidente, la costa gallega principalmente, ha sufrido tres grandes mareas negras (Guerra y Prego 2003) provocadas por el vertido del buque *Prestige*. La primera marea tuvo lugar durante el errático alejamiento del petrolero hacia mar abierto; la segunda al partirse en dos el buque antes de su hundimiento; y la tercera, al emerger a la superficie del océano el fuel a través de las fisuras en el casco del pecio.

Introduction

In November 2002, the *Prestige* oil tanker, carrying 77,000 tons of heavy fuel oil (Fundación Alternativas 2003), shipwrecked 133 nautical miles from Cape Finisterre after battling heavy seas for several days. This is considered one of the most serious accidents to have occurred off the northwestern coast of Spain (DelValls 2003, Junio *et al.* 2005), even worse than the *Aegean Sea* oil spill off La Coruña in 1992 (Ros 1996, AZTI 2004).

The *Prestige* oil spill was responsible for three black tides on the coast of Galicia (Guerra and Prego 2003): the first occurred during the tanker's erratic offshore trajectory, the second when it broke in half before sinking, and the third when oil seeped to the surface through cracks in the hull. Cliffs,

Muchos acantilados, playas, y toda la costa en general han sufrido las consecuencias de estos vertidos, viéndose afectados la producción y el normal desenvolvimiento de un gran número de actividades comerciales. Hasta enero de 2003 se habían recogido 13,000 toneladas de fuel directamente del agua costera y alrededor de 40,000 toneladas sobre el litoral (Junoy *et al.* 2004), alcanzando estas cifras, en octubre de 2003, 63,720 toneladas (AZTI 2004).

El combustible vertido por el *Prestige*, clasificado como un fuel pesado (No. 6 en la clasificación inglesa) y constituido en 49.4% por compuestos aromáticos, 31.5% por compuestos alifáticos y 29.1% por asfaltenos y resinas (Azpíroz y Blanco 2003), dañó especialmente la sección del litoral gallego conocida ahora como “Costa de la Muerte”. Esta zona en concreto y toda la costa gallega en general han sido ampliamente atendidas en los informes realizados (CSIC 2003, Soriano *et al.* 2003) desde los comienzos de la llegada de los vertidos de fuel en lo que se refiere al impacto del vertido tanto en playas, como en columna de agua y sedimentos. Geográficamente, dentro del área más afectada se encuentra la Ría de Laxe, la cual no ha sido tomada en consideración en ninguno de los informes emitidos sobre la catástrofe, y tampoco existen estudios anteriores sobre la presencia de hidrocarburos en esa ría. Por esta razón, este trabajo constituye un primer estudio sobre la materia orgánica extraíble contenida en los sedimentos de diferentes lugares en esa ría y la comparación de la naturaleza de la misma con la del fuel del *Prestige*. Para ello, se evaluaron una serie de parámetros geoquímicos orgánicos que permitieron distinguir el origen de la materia orgánica de las diferentes muestras estudiadas.

Se utilizaron parámetros, tales como pristano/fitano (Powel y McKirdy 1973, Tissot *et al.* 1971), pristano/C₁₇ y fitano/C₁₈ (Gelpi *et al.* 1970, Philp 1985), que se emplean para obtener información acerca del grado de madurez de la materia orgánica, así como el índice de preferencia de carbono (CPI) (Tissot y Welte 1984, McLaughlin *et al.* 1987):

$$CPI_{(20/30)} = \frac{1}{2} \left[\frac{nC_{21} + nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}}{nC_{20} + nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}} + \frac{nC_{21} + nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}}{nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}} \right]$$

que, además de informar de la madurez, permite conocer el origen de la materia orgánica estudiada.

Se valoraron también una serie de hidrocarburos aromáticos policíclicos que, complementariamente, permiten distinguir la naturaleza de los vertidos.

Material y métodos

Descripción de la zona

La Ría de Laxe es una de las áreas del litoral gallego menos estudiadas (Labandeira *et al.* 2002). Localizada al norte del Cabo Finisterre, se halla bajo dos influencias dominantes: una oceánica ligada a la zona de máxima influencia costera del

beaches and the coast in general were significantly affected by the spill, as were the production and normal operations of numerous commercial activities. By January 2003, 13,000 tons of fuel had been directly recovered from coastal waters and around 40,000 tons from the shoreline (Junoy *et al.* 2004), whilst by October 2003, 63,720 tons had been recovered (AZTI 2004).

The fuel spilled by the *Prestige*, classified as heavy fuel oil (No. 6, English classification) and consisting of 49.4% aromatic compounds, 31.5% aliphatic compounds and 29.1% asphaltenes and resins (Azpíroz and Blanco 2003), primarily damaged the Galician coast now known as the “Coast of Death”. This area in particular and the Galician coast in general have been widely documented in relation to the impact of the oil spill on beaches, water column and sediments (CSIC 2003, Soriano *et al.* 2003). Laxe Ria, however, though located within the most affected area, has not been considered in any of the reports dealing with the catastrophe, nor in any of the previous studies on the presence of hydrocarbons in this ria. In this paper we therefore present a first analysis of the extractable organic matter in sediments from different sites of this ria and compare its characteristics with those of the *Prestige* fuel.

For this, a series of organic geochemical parameters were evaluated in order to determine the origin of the organic matter of the different samples analyzed, such as pristane/phytane (Powel and McKirdy 1973, Tissot *et al.* 1971), pristane/C₁₇ and phytane/C₁₈ (Gelpi *et al.* 1970, Philp 1985), which are used to obtain information on the degree of maturity of the organic matter, as well as the carbon preference index (CPI) (Tissot and Welte 1984, McLaughlin *et al.* 1987):

The CPI provides information on both the maturity and origin of the organic matter.

Several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were also evaluated to help determine the characteristics of the oil spill.

Material and methods

Description of the area

Laxe Ria is one of the least studied areas on the Galician coast (Labandeira *et al.* 2002). Located to the north of Cape Finisterre, it is dominated by two factors: an oceanic one, associated with the influence of seasonal upwelling off Galicia

aflorescimiento estacional en Galicia (Varela *et al.* 2005), y otra continental a través de la cuenca fluvial del Río Anllóns (516 km²) que aporta una media anual de 11.4 m³ s⁻¹ (Vergara y Prego 1997). La ría tiene una extensión de 6.5 km² y 6 km de longitud; la boca de la ría es abierta, mide 4.9 km, es relativamente profunda (36 m) y está delimitada por la Punta Roncudo al norte y el Cabo de Laxe al sur (fig. 1). Se encuentra orientada hacia el NW, por donde entra libremente el mar del cuarto cuadrante. Existen en ella dos fondeaderos naturales que corresponden a los puertos de Laxe y Corme. En el segundo se encuentran ancladas una decena de bateas dedicadas a la acuicultura del mejillón. El litoral de la ría está poblado por 18,100 habitantes dedicados fundamentalmente a tareas agropecuarias, pesca y marisqueo, y existe una estación depuradora de aguas residuales en Ponteceso, antes de la desembocadura del Río Anllóns.

Recogida y análisis de las muestras

En septiembre de 2003, desde el B/I *Mytilus* se recogieron sedimento mediante un sacatestigos “box-corer”, en ocho puntos distribuidos a lo largo de la Ría de Laxe (fig. 1). En cada uno de ellos se recogió una muestra de sedimento superficial (0–2 cm de profundidad) que se almacenó en recipientes de aluminio cerrados herméticamente que fueron conservados en nevera a una temperatura de 4°C.

Todo el material de vidrio empleado fue lavado con detergente, agua destilada, acetona y diclorometano y mantenido en un horno a 70°C durante una noche. Las muestras fueron homogeneizadas antes de su extracción. A una parte representativa de cada muestra se añadió diclorometano, una disolución de *n*-C₂₀-d₄₂ y *o*-terfenil, que se introdujeron en un matraz cerrado herméticamente, el cual fue depositado en un baño de ultrasonidos (Selecta Ultrasound; frecuencia = 40 kHz y 400 W) durante 2 h (Kaplan *et al.* 2001, Sandison *et al.* 2003). Se empleó este largo periodo de tiempo para asegurar la completa extracción de la materia orgánica de las muestras de sedimento (Guillén *et al.* 1991, Blanco *et al.* 1992, Le-Cedre 2004). A continuación se filtró la solución a través de un filtro de teflón (PTFE) de 0.45 µm conectado a vacío. El filtrado se decantó y se separó la fase acuosa de la orgánica, la cual se secó con sulfato sódico anhidro; posteriormente ésta se concentró en un rotavapor a presión reducida. El extracto se separó en subfracciones mediante una columna de sílica gel (20 × 1 cm, malla de 230–400). Las fracciones de los hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos son separados por elución con *n*-hexano y diclorometano, respectivamente (35 mL de cada disolvente). Igual procedimiento se siguió con una muestra de fuel procedente del vertido por el *Prestige* y recogida en la playa de Doniños (Ferrol) el 1 de diciembre de 2002.

La materia orgánica extraída y fraccionada, procedente de las nueve muestras se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) mediante un equipo Finnigan Mat GCQ, con una columna capilar de sílice fundida de fase estacionaria de HP-5MS. La longitud y diámetro

(Varela *et al.* 2005), and a continental one, the Anllóns River (516 km²) contributing an annual mean of 11.4 m³ s⁻¹ (Vergara and Prego 1997). The ria covers an area of 6.5 km² and is 6 km long. It has an open (4.9 km wide), relatively deep (36 m) mouth, which is dominated by Cape Roncudo to the north and Cape Laxe to the south (fig. 1). It has a northwesterly orientation, allowing fourth quadrant sea to enter freely. There are two anchoring grounds in the ria corresponding to the ports of Laxe and Corme. Mussel culture rafts are anchored in the latter. The ria's shoreline is populated by 18,100 inhabitants mainly dedicated to farming, fishing and shellfishing. A waste-water purification plant is located at Ponteceso, before the mouth of the Anllóns River.

Sample collection and analysis

In September 2003, sediment samples were collected from the R/V *Mytilus* using a box-corer, at eight stations distributed throughout Laxe Ria (fig. 1). One sample of surface sediment (0–2 cm depth) was collected from each station, placed in hermetically-sealed aluminium containers and stored in an ice chest at a temperature of 4°C.

All the glassware used was washed with detergent, distilled water, acetone and dichloromethane, and dried overnight in an oven at 70°C. Samples were homogenized before their extraction. Dichloromethane, a solution of *n*-C₂₀-d₄₂ and *o*-terphenyl were added to a representative part of each sample, and placed

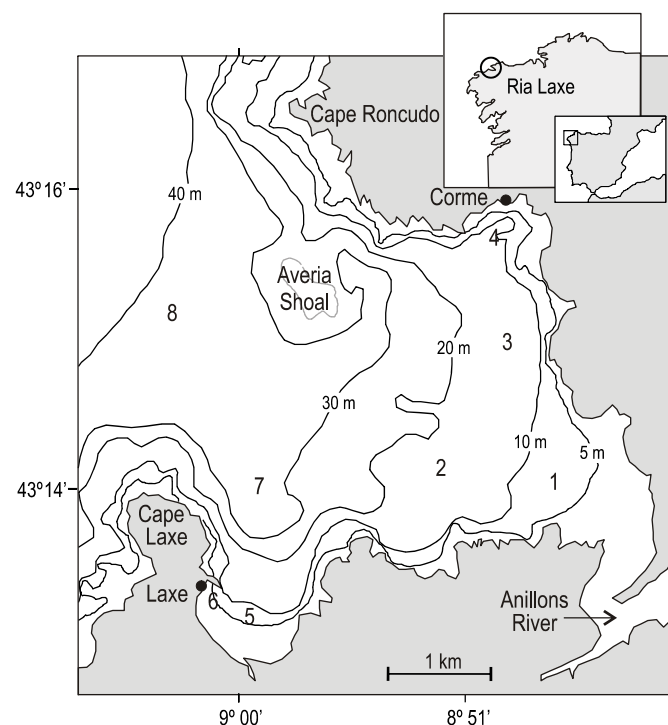


Figura 1. Lugares de muestreo y batimetría de la Ría de Laxe (NW de España).

Figure 1. Sampling stations and bathymetry of Laxe Ria (NW Spain).

interno de la columna fue de 25 m y 0.22 mm, respectivamente y el programa de temperatura escogido fue de 50–280°C a 4°C min⁻¹; el gas portador empleado fue helio (40 cm s⁻¹); la temperatura del inyector 250°C; el detector del tipo impacto electrónico (EI); y la temperatura de la fuente 180°C. El equipo fue calibrado con perfluoro tributilamina. Los componentes de las muestras analizadas fueron identificados por comparación de los espectros de masas con espectros de masas de compuestos de referencia. La identificación de algunos de los compuestos sobre los cuales apenas había información se resolvió mediante el estudio exhaustivo de los espectros de masas.

La cuantificación por CG-EM con SIM (Single Ion Monitoring) de los componentes individuales se llevó a cabo por comparación de las áreas de los picos con estándares internos en los que se incluyen *n*-alcanos e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La reproducibilidad fue del 100 ± 12% y la realización de análisis en blanco no dio lugar a contaminantes apreciables.

Resultados y discusión

Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos en ambientes marinos constituyen, en general, mezclas complejas en las que están presentes hidrocarburos tanto autóctonos, por causa biogénica, como alotóctonos, de naturaleza petrogénica, que desde la columna de agua llegan al sedimento, donde además pueden ser alterados o bien juntarse con los allí sintetizados mediante procesos bioquímicos bentónicos. Respecto de los alotóctonos se han utilizado algunos parámetros geoquímico orgánicos para identificar el posible origen de los contaminantes. Entre ellos destacan las relaciones pristano/fitano, pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈, y el CPI (Bray y Evans 1961, Gelpi *et al.* 1970, Tissot *et al.* 1971, Powel y McKirdy 1973, Tissot y Welte 1984, Philp 1985, McLaughlin *et al.* 1987).

En la Ría de Laxe, los hidrocarburos alifáticos, representados mediante los fragmentogramas *m/z* 85, ión característico de *n*-alcanos, permiten observar el posible origen de los hidrocarburos alifáticos presentes en sedimento y fuel (fig. 2). En esta figura, se identifica la serie de *n*-alcanos donde apenas están presentes los superiores a *n*-C₁₆, salvo para la estación 4 y fuel. En esta última se identifican fácilmente los hidrocarburos acíclicos isoprenoides como pristano (2, 6, 10, 14-tetrametilpentadecano) y fitano (2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecano), al contrario de lo que sucede con las muestras de sedimento. Además, en la figura 3 se evidencian perfiles cromatográficos similares para las estaciones 2, 3, 5, 7 y 8; el resto, los de las estaciones 1, 4 y 6, no sólo son diferentes a los demás, sino también entre sí. El fragmentograma del *Prestige* es característico de un fuel pesado con la serie de *n*-alcanos desde *n*-C₁₂ hasta *n*-C₃₆ y los hidrocarburos acíclicos isoprenoides pristano y fitano. La ausencia de *n*-alcanos de bajo número de átomos de carbono en el fuel puede deberse a su eventual evaporación,

in an ultrasound bath (Selecta Ultrasound, frequency = 40 kHz and 400 W) for 2 h (Kaplan *et al.* 2001, Sandison *et al.* 2003). This long period of time was used to ensure the complete extraction of organic matter from the sediment samples (Guillén *et al.* 1991, Blanco *et al.* 1992, Le-Cedre 2004). The solution was then filtered through a 0.45-µm teflon (PTFE) filter (vacuum connected). The filtrate was decanted and the aqueous phase was separated from the organic phase. The latter was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated in a rotavapor under reduced pressure. The extract was separated into subfractions on a silica gel column (20 × 1 cm, 230–400 mesh). The saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon fractions were separated by elution with *n*-hexane and dichloromethane, respectively (35 mL of each solvent). The same procedure was applied to a sample of fuel oil from the *Prestige* spill collected from Doniños Beach (Ferrol) on 1 December 2002.

The extracted and fractionated organic matter from the nine samples was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A Finnigan Mat GCQ instrument, with a HP-5MS stationary-phase fused silica capillary column of 25 m length and 0.22 m internal diameter, was used under the following conditions: temperature program, 50–280°C at 4°C min⁻¹; carrier gas, helium (40 cm s⁻¹); injector temperature, 250°C; electronic impact (EI) detector; and source temperature, 180°C. The instrument was calibrated with tributylamine perfluoro. The components of the samples analyzed were identified by comparing the mass spectra with library data. The identification of some of the components for which scant information was available was determined by exhaustively studying the mass spectra.

Quantification by GC-MS in the single ion monitoring mode of the individual components was conducted by comparing the peak areas and internal standards, including *n*-alkanes and PAHs. Reproducibility was 100 ± 12% and the analysis of blanks did not reveal significant pollutants.

Results and discussion

Aliphatic hydrocarbons

Aliphatic hydrocarbons (AHs) in marine environments constitute, in general, complex mixtures that include both autochthonous hydrocarbons, of biogenic origin, and allochthonous hydrocarbons, of petrogenic origin, which pass from the water column to the sediment, where they can be altered or join with those synthesized there by benthic biochemical processes. To identify the possible origin of the allochthonous contaminants, organic geochemical parameters have been used, among them the pristane/phytane, pristane/*n*-C₁₇ and phytane/*n*-C₁₈ ratios, and CPI (Bray and Evans 1961, Gelpi *et al.* 1970, Tissot *et al.* 1971, Powel and McKirdy 1973, Tissot and Welte 1984, Philp 1985, McLaughlin *et al.* 1987).

The fragmentograms of *m/z* 85, a characteristic ion for *n*-alkanes, indicate the possible origin of the AHs found

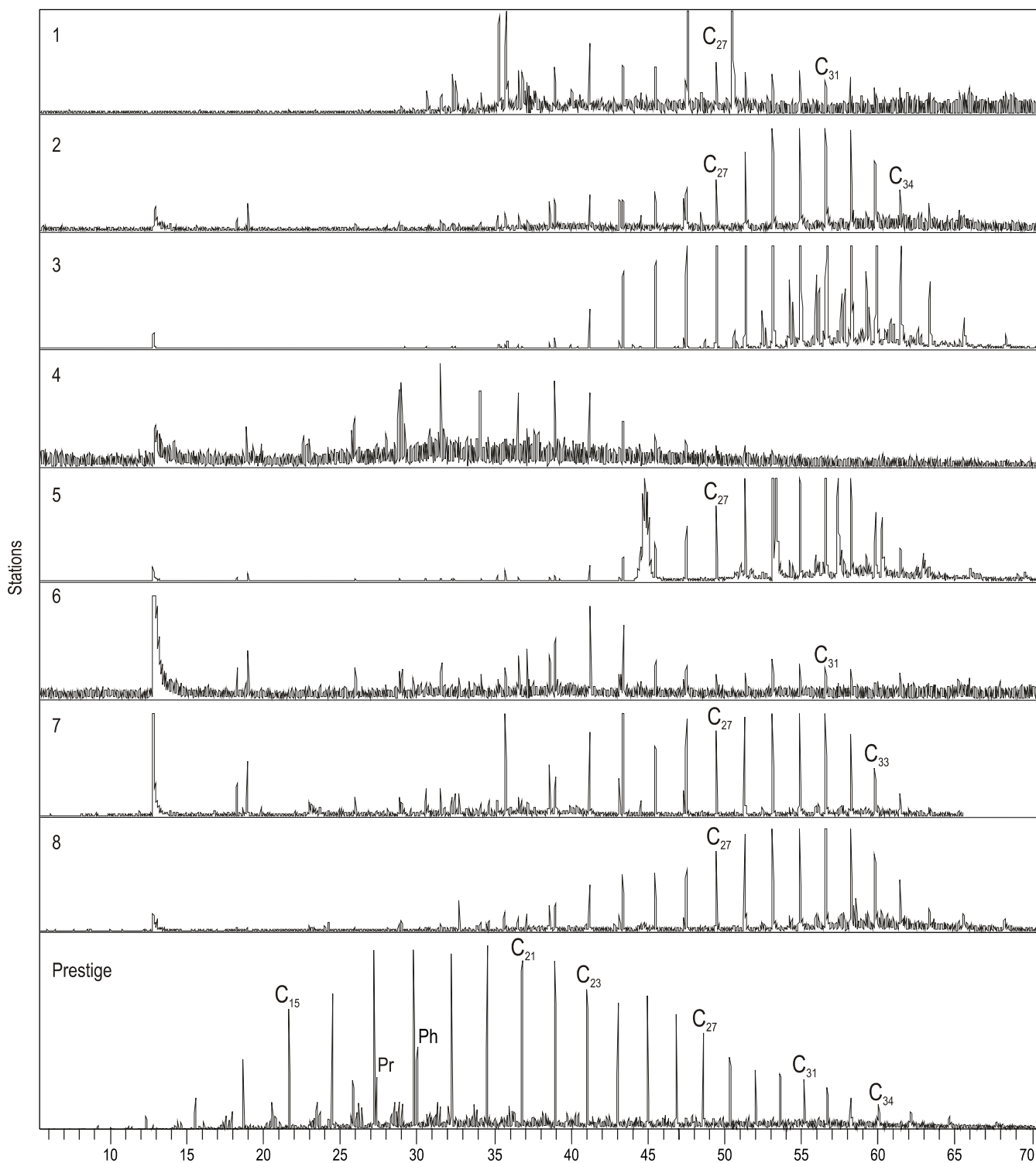


Figura 2. Fragmentogramas de los iones m/z 85 (alcanos) en los sedimentos de la Ría de Laxe y el fuel del *Prestige*.
 Figure 2. Fragmentograms of the m/z 85 ions (alkanes) in Laxe Ria sediments and *Prestige* fuel.

disolución o biodegradación como se ha notado en otros casos (Pastor *et al.* 2001). Se comprueba, por lo tanto, que hay una gran diferencia entre los análisis del fuel vertido y las diferentes muestras de sedimento.

in Laxe Ria sediment and *Prestige* fuel (fig. 2). The series of *n*-alkanes in which those above *n*-C₁₆ barely occur can be identified in this figure, except for station 4 and fuel. Acyclic isoprenoid hydrocarbons such as pristane (2, 6, 10, 14-

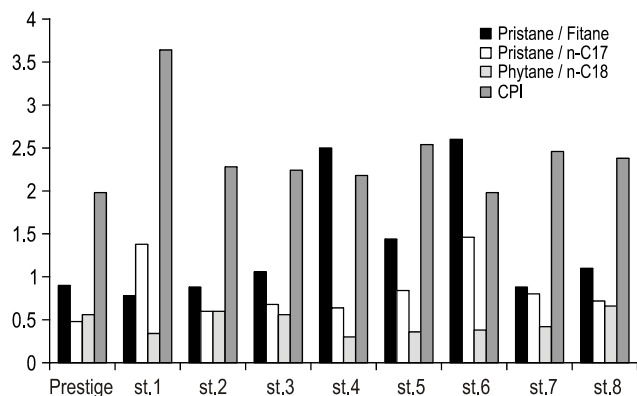


Figura 3. Parámetros geoquímico orgánicos de hidrocarburos alifáticos.
Figure 3. Organic geochemical parameters of aliphatic hydrocarbons.

Los valores deducidos de los parámetros pristano/fitano, pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈, y CPI se recogen en la figura 3. La relación pristano/fitano presenta valores bastante dispares que van desde 2.49 (estación 4) hasta 0.88 (estación 2). Dentro de ese rango los datos para los sedimentos recogidos en las estaciones 2 y 7 son prácticamente iguales que para la muestra de fuel (0.91), mientras que son próximos los medidos en las estaciones 1 (0.78), 3 (1.07) y 8 (1.09). Ajenas a esta similitud se encuentra esa relación en las estaciones 4 (2.49) y 6 (2.61) donde tan altas concentraciones de pristano con relación al fitano se toman como una indicación para señalar su origen biogénico, pues sería resultado de la degradación del fitol por el zooplancton (Blumer *et al.* 1964). Las relaciones pristano/*n*-C₁₇ y fitano/*n*-C₁₈ permiten indicar la evolución de los hidrocarburos presentes en los sedimentos debido a la estabilidad superior de los hidrocarburos acíclicos isoprenoides frente a los *n*-alcanos. Si se comparan los valores de pristano/*n*-C₁₇ para todas las muestras estudiadas, los valores obtenidos son ligeramente superiores al fuel (0.49), siendo las correspondientes a las estaciones 2, 3 y 4 similares entre sí (0.60, 0.68 y 0.65, respectivamente), al igual que las estaciones 1 y 6 (1.38 y 1.47), que son las de mayores valores. En el caso de la relación fitano/*n*-C₁₈, el valor para el sedimento de la estación 3 (0.55) es idéntico al del fuel (0.56). Por otra parte, el CPI para el fuel es 1.99, de nuevo semejante al de la estación 6 (1.98) mientras que para las demás es superior, destacando la similitud entre las estaciones 2 (2.28), 3 (2.24) y 4 (2.18), de igual modo que entre las estaciones 7 (2.45) y 8 (2.38).

De la consideración global de todos los datos reflejados en la figura 3 no se constata una similitud entre la materia orgánica extraída de los sedimentos y el fuel procedente del *Prestige*; sin embargo, es posible comprobar cómo las muestras de las estaciones 2 y 3 son muy parecidas y sus hidrocarburos pueden tener una procedencia pirogénica (Clarck y Blumer 1967). Otro tanto puede decirse para los sedimentos de las estaciones 7 y 8. Finalmente, la elevada relación pristano/fitano en las estaciones 4 y 6 les confieren un

tetramethylpentadecane) and phytane (2, 6, 10, 14-tetramethylhexadecane) can be easily identified in the fuel but not in the sediment samples. Moreover, figure 3 shows that the chromatographic profiles for stations 2, 3, 5, 7 and 8 are similar, while those for stations 1, 4 and 6 are not only different from the others but also among themselves. The *Prestige* fragmentogram is characteristic of a heavy fuel oil with the series of *n*-alkanes from *n*-C₁₂ to *n*-C₃₆ and the acyclic isoprenoid hydrocarbons pristane and phytane. The absence of *n*-alkanes with a low number of carbon atoms in the fuel could be due to their eventual evaporation, dissolution or biodegradation, as has been noted in other cases (Pastor *et al.* 2001). Thus, there is a considerable difference between the results obtained for the *Prestige* fuel and the sediment samples.

The values obtained for the pristane/phytane, pristane/*n*-C₁₇, phytane/*n*-C₁₈ and CPI parameters are shown in figure 3. The pristane/phytane ratio shows quite different values ranging from 2.49 (station 4) to 0.88 (station 2). Within this range, the values for the sediments collected at stations 2 and 7 are practically identical as that for the fuel sample (0.91), and similar to those measured at stations 1 (0.78), 3 (1.07) and 8 (1.09); however, they are not similar to those of stations 4 (2.49) and 6 (2.61), where the high concentrations of pristane relative to phytane are taken as an indication of a biogenic origin, resulting from the degradation of phytol by zooplankton (Blumer *et al.* 1964). The pristane/*n*-C₁₇ and phytane/*n*-C₁₈ ratios indicate the evolution of the hydrocarbons found in the sediments because of the greater stability of acyclic isoprenoid hydrocarbons relative to the *n*-alkanes. The values obtained for the pristane/*n*-C₁₇ ratio were similar at stations 2, 3 and 4 (0.60, 0.68 and 0.65, respectively) and similar but higher at stations 1 and 6 (1.38 and 1.47, respectively), while the fuel value was lower (0.49). In the case of the phytane/*n*-C₁₈ ratio, the value for the station 3 sediment (0.55) is identical to that of fuel (0.56). On the other hand, the CPI for fuel is 1.99, once again similar to that for station 6 (1.98), whereas it is higher for the rest, with similar values for stations 2 (2.28), 3 (2.24) and 4 (2.18), and for stations 7 (2.45) and 8 (2.38).

The comparison of all the data presented in figure 3 revealed that there was no similarity between the organic matter extracted from the sediments and the *Prestige* fuel; however, the sediment samples from stations 2 and 3, as well as those from stations 7 and 8, showed a great similarity and their hydrocarbons could have a pyrogenic origin (Clarck and Blumer 1967). Finally, the high pristane/phytane ratios for stations 4 and 6 indicate a biogenic origin, though given the natural complexity of organic matter in sediments, other possible origins cannot be discarded.

Aromatic hydrocarbons

Since PAHs derive primarily from fossil fuels and not from biological activities, at least in significant levels, it is possible to compare the extractable organic matter from

probable origen biogénico, aunque dada la complejidad en la naturaleza de la materia orgánica de los sedimentos, no pueden descartarse otros orígenes.

Hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos derivan principalmente de combustibles fósiles y no son resultado de actividades biológicas, al menos a niveles significativos; por ello el estudio exhaustivo de un conjunto de iones característicos, tales como m/z 128 (naftaleno), m/z 178 (fenantreno, antraceno), 202 (fluoranteno, pireno), 228 (benzo(a)antraceno, criseno), y 252 (benzofluorantenos, benzopirenos, perileno), permite establecer comparaciones entre la materia orgánica extraíble del sedimento y el fuel del *Prestige*.

En el sedimento analizado de la Ría de Laxe se observa siempre la presencia de naftaleno (m/z 128) y, además, en la estación 3 se ha identificado isoquinoleína (m/z 129), un hidrocarburo presente en los procesos de conversión del carbón (Blanco *et al.* 1989). Salvo en la estación 1, próxima a la desembocadura fluvial, todas las demás muestras contenían mono- (m/z 142) y dialquil- derivados (m/z 156) del naftaleno, compuestos abundantes en el fuel. Igualmente ocurre con otros hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) identificados en la muestra procedente del *Prestige* tales como fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos y perileno, que también están presentes en los sedimentos. La única excepción corresponde a la estación 6 donde no hubo benzo(a)antraceno ni criseno.

La figura 4 recoge diferentes parámetros relativos a determinados HAPs calculados a partir de la valoración cromatográfica de todas las muestras. Los resultados de la relación fenantreno/antraceno son variados y, en general, muy diferentes al valor obtenido para el fuel; no obstante comparadas entre sí, las estaciones 2 y 3 presentaron valores casi idénticos (20.0 y 20.1, respectivamente) al igual que entre las estaciones 5 (16.7) y 8 (16.6) y entre las estaciones 1 (5.9) y 4 (6.6), que son los valores más bajos medidos en el sedimento analizado y muy alejados de los del vertido del *Prestige* (15.3). Otra relación, la fluoranteno/pireno, también manifiesta esa disparidad entre sedimento y fuel ya que para el fuel fue 0.25 mientras que para el resto de muestras resultó muy superior, alcanzando el valor máximo de 1.63 en la estación 6. Ahora, esta nueva relación asocia las estaciones 2 (1.27), 3 (1.17) y 7 (1.16) y permite deducir su origen pirolítico (Youngblood *et al.* 1971) en el sedimento de la ría.

En la figura 4 se pueden considerar asimismo los resultados de la relación benzo(a)antraceno/criseno. En este caso, la estación 8 (0.45) tiene un valor similar al fuel (0.48); sin embargo, el resto de las muestras presentaron cocientes más elevados. Es destacable en este caso que, al igual que para los parámetros de HAP calculados, existe una similitud entre los datos de las estaciones 2 (0.84), 3 (0.79) y 7 (0.79).

El estudio de los hidrocarburos alifáticos y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos identificados en los sedimentos

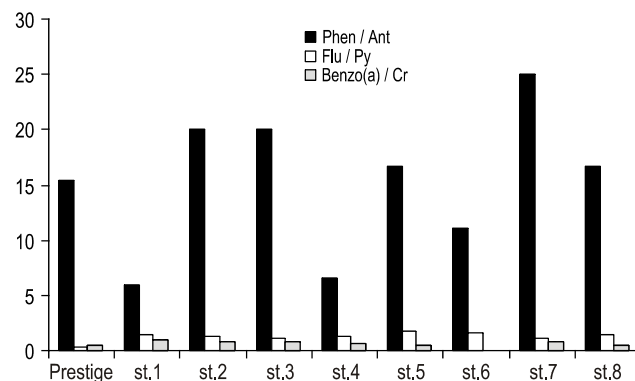


Figura 4. Parámetros geoquímico orgánicos de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Figure 4. Organic geochemical parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons.

sediment and the *Prestige* fuel through the exhaustive study of characteristic ions, such as m/z 128 (naphthalene), m/z 178 (phenanthrene, anthracene), 202 (fluoranthene, pyrene), 228 (benzo(a)anthracene, chrysene), and 252 (benzofluoranthenes, benzopyrenes, perylene).

Naphthalene (m/z 128) occurred in all the Laxe Ria sediments analyzed. Isoquinoline (m/z 129), a hydrocarbon present in carbon conversion processes (Blanco *et al.* 1989), was identified at station 3. Except for station 1, all the other sites had mono- (m/z 142) and dialkyl (m/z 156) derivatives of naphthalene, abundant compounds in fuel. Several PAHs were also identified in the *Prestige* fuel sample, including phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzofluoranthenes and perylene, which were also found in the sediments. The only exception was station 6, where neither benzo(a)anthracene nor chrysene occurred.

Figure 4 shows different parameters of certain PAHs calculated based on the chromatographic valoration of all the samples. The results of the phenanthrene/anthracene relation were variable and, in general, very different from the value obtained for fuel. Stations 2 and 3 had almost identical values (20.0 and 20.1, respectively), as did stations 5 and 6 (16.7 and 16.6, respectively). The values for stations 1 and 4 were also similar (5.9 and 6.6, respectively) and they were the lowest measured in sediment, differing considerably from the value recorded for the *Prestige* fuel (15.3). The fluoranthene/pyrene relation also showed differences between the fuel and sediment values, that of the former (0.25) being much lower than those of the latter. The maximum value (1.63) was recorded at station 6. This relation associated stations 2 (1.27), 3 (1.17) and 7 (1.16), and indicated a pyrolytic origin (Youngblood *et al.* 1971) in ria sediments.

The results of the benzo(a)anthracene/chrysene relation can also be observed in figure 4. In this case, the value of station 8 (0.45) was similar to that of fuel (0.48); however, the other samples had higher quotients. Note that, once again, stations 2, 3 and 7 had similar values (0.84, 0.79 and 0.79, respectively).

permite deducir que, en general, la materia orgánica de la Ría de Laxe no tiene su origen en el vertido de fuel desde el *Prestige*, sino más bien a fuentes de carácter biogénico y antropogénico (pirolítico).

Se puede constatar mediante los cromatogramas y fragmentogramas la existencia de diferentes ambientes dentro de la ría según la similitud entre la naturaleza de la materia orgánica analizada. Hay definidas cuatro zonas: (1) la interna (estación 1), diferente al resto debido a la proximidad de la desembocadura del Río Anllons; (2) la media (estaciones 2 y 3), propiamente la ría; (3) la externa (estaciones 7 y 8), bajo dominio oceánico; y (4) la portuaria (estaciones 4, 5 y 6), dentro de la influencia de los núcleos urbanos y puertos de Corme y Laxe.

Los hidrocarburos identificados, sus relaciones y distribución zonal constituyen una línea base de referencia para cualquier investigación posterior en esa ría gallega.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Capitán J Alonso, a la tripulación del R/V *Mytilus* y a J Mora (UCA) su cooperación durante el muestreo. Este trabajo es una contribución al proyecto de CICYT: "Evolución histórica de la influencia antropogénica en la cuencas del Río Anllons, el Estuario Anllons y la Ría de Laxe" (ref. REN2002-04629-C03).

Referencias

Azpíroz MDG, Blanco CG. 2003. Biomarker distribution in samples from spillage of fuel oil from *Prestige*. VIII International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field, pp. 115. AEST & SEQA, A Coruña (ISBN 84-9749-085-4).

AZTI. 2004. Inventario de residuos del *Prestige*. Available from: http://www.azti.es/castellano/prestige/RATIOS_PRESTIGE.pdf.

Blanco CG, Blanco J, Bermejo J, Guillén MD. 1989. Capillary gas chromatography of some polycyclic aromatic compounds on several stationary phases. *J. Chromatogr.* 465: 378–385.

Blanco CG, Prado JG, Guillén MD, Borrego AG. 1992. Preliminary results of extraction experiments in an oil shale. *Org. Geochem.* 18: 313–316.

Blumer M, Mullin M, Thomas DW. 1964. Pristane in zooplankton. *Science* 140: 794.

Bray EE, Evans ED. 1961. Distribution of *n*-parameters as a value to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22: 2–15.

Clarck RC, Blumer M. 1967. Distribution of *n*-parameters in marine organisms and sediments. *Limnol. Oceanogr.* 12: 79–87.

CSIC. 2003. Investigación del CSIC en la catástrofe del *Prestige*. <http://csicprestige.iim.csic.es/>.

Del Valls A. 2003. The oil spill produced by the tanker *Prestige* (13/12/2002): Impact assessment of the northwest coast of the Iberian Peninsula. *Cienc. Mar.* 29: i–iii.

Fundación Alternativas. 2003. Libro Blanco sobre el *Prestige*. Gobierno del Principado de Asturias, 15, 318 pp.

Gelpi E, Schneider H, Mamm J, Oro J. 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9: 603–612.

Guerra A, Prego R. 2003. Marea negra sobre Galicia: Repercusiones biológicas. *Invest. Cienc.*, Febrero 2003, pp. 32–34.

The analysis of AHs and PAHs in the Laxe Ria sediments indicated that, in general, the organic matter does not originate from the *Prestige* oil spill, but rather from biogenic and anthropogenic (pyrolytic) sources.

The chromatograms and fragmentograms revealed the existence of different environments within the ria, depending on the similarities in characteristics of the organic matter analyzed. Four zones can be defined: (1) internal (station 1), differing from the rest because of its proximity to the Anllóns River mouth; (2) middle (stations 2 and 3), the ria proper; (3) external (stations 7 and 8), under oceanic influence; and (4) anchorage (stations 4, 5 and 6), influenced by the urban centers and ports of Corme and Laxe.

The hydrocarbons identified, their relationships and zonal distribution constitute a reference for future studies in this Galician ria.

Acknowledgements

The authors thank the captain (J. Alonso) and crew of the R/V *Mytilus*, and J. Mora (UCA) for their cooperation during the collection of samples. This study was part of the CICYT project: "Evolución histórica de la influencia antropogénica en la cuenca del Río Anllóns, el Estuario Anllóns y la Ría de Laxe" (ref. REN2002-04629-C03).

English translation by Christine Harris.

Guillén MD, Blanco J, Canga JS, Blanco CG. 1991. Study of effectiveness of 27 organic solvents in the extraction of coal tar pitches. *Energy & Fuels* 5: 188–192.

Junoy J, Castellanos C, Viéitez JM, De la Huz HR, Lastra M. 2005. The macroinfauna of the Galician sandy beaches (NW Spain) affected by the *Prestige* oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 50: 526–536.

Kaplan IR, Shan-Ta Lu, Hossein MA, MacMurphey J. 2001. Fingerprint of high hydrocarbons fuels, asphalts and lubricants. *Environ. Forens.* 2: 231–248.

Labandeira A, Cobelo A, Prego R. 2002. La ría de Corme y Laxe: Revision de su conocimiento. *Monogr. Quím. Oceanogr.* 1: 1–34.

Le-Cedre. 2004. Archives du *Prestige*. Naufrage d'un pétrolier au large du Cap Finisterre (Galice). CD-Rom, Cedre.

McLaughlin JD, McLaughlin RL, Kweiler WA. 1987. Organic geochemistry of the kerogen and bitumen from the oil shale by pyrolysis. *Gas Chromatography. Int. J. Coal Geol.* 7: 21–51.

Pastor D, Sanchez J, Porte C, Albaigés J. 2001. The *Aegean Sea* oil spill on 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.

Philp RP. 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics, 23, Elsevier, Amsterdam.

Powel T, McKirdy DM. 1973. Relationships between ratio of pristane and phytane, crude oil composition and geological environments in Australia. *Nature* 243: 37–39.

Ros J. 1996. Seguimiento de la Contaminación Producida por el Accidente del Buque *Aegean Sea*: Sistema Pelágico. Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 185 pp.

Sandison CM, Alexander R, Kagi RI. 2003. The analysis of polar fraction from sediment extracts and crude oils using reaction-gas

- chromatography-mass spectrometry. *Org. Geochem.* 34: 1373–1389.
- Soriano JA, González JJ, Viñas L, DeArmas D, Franco MA. 2003. Contenido de hidrocarburos en el sedimento de la plataforma de Galicia en febrero de 2003. *Inf. Inst. Esp. Oceanogr.* No. 22, 3 pp.
- Tissot B, Welte DH. 1984. *Petroleum Formation and Cocurrence*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, 699 pp.
- Tissot B, Califet-Debyser Y, Deroo G, Oudin JL. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shales, Paris Basin, France. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 55: 2177–2193.
- Varela M, Prego R, Pazos Y, Moroño A. 2005. Influence of upwelling and river runoff interaction on phytoplankton assemblages in a Middle Galician Ria and Comparison with northern and southern rias (NW Iberian Peninsula). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 64: 721–737
- Vergara J, Prego R. 1997. Estimación de los aportes fluviales de nitrato, fosfato y silicato hacia las rías gallegas. En: Prego R, Fernández JM (eds.), *Procesos Biogeoquímicos en Sistemas Costeros Hispano-lusos*. Servicio de Publicaciones de la Diputación de Pontevedra, pp. 34–40.
- Youngblood WW, Blumer M, Guillard RL, Fiore F. 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.* 8: 190–201.

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