

Contaminación atmosférica desde 1400 AD en el registro de la ría de Villaviciosa (Norte de España)

Atmospheric pollution since 1400 AD in the Villaviciosa estuary record 1400 AD (Norte de España)

José E. Ortiz¹, Yolanda Sánchez-Palencia¹, José Luis R. Gallego², Diego Baragaño², Ángeles G. Borrego³ y Trinidad de Torres¹

¹ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. joseeugenio.ortiz@upm.es, yolanda.sanchez-palencia@upm.es, trinidad.torres@upm.es

² Grupo de Tecnología, Biotecnología y Geoquímica Ambiental. Campus de Mieres, Universidad de Oviedo, 33600 Mieres, jgallego@uniovi.es, diegobcoto@gmail.com

³ Instituto Nacional del Carbón (INCAR- CSIC), Ap. 73, 33080 Oviedo, angeles@incarcsic.es

ABSTRACT

We have studied the abundance of Pb and PAHs in the Villaviciosa estuary record since 1400. Pb concentration rised since 1700, which was accompanied by an increase of PAHs abundance since 1870, with markedly maxima between 1950 and 1990. This could be linked to anthropic pollution due to industrial development, mining and vehicle emissions. In fact, PAHs with more than 4 aromatic rings were the most abundant, and some ratios indicated a pyrogenic origin. In the last 20 years there was a decrease in Pb and PAHs concentration, interpreted as the discontinued of leaded gasoline and pollution prevention practices.

Key-words: Pb, PAHs, Air pollution, Historical record, Villaviciosa estuary.

RESUMEN

Se ha estudiado la concentración de Pb y PAHs en el registro de la ría de Villaviciosa desde 1400. Se observa un incremento de Pb desde 1700 así como un aumento de la concentración de PAHs a partir de 1870, apareciendo máximos marcados entre 1950 y 1990. Esto estaría ligado a contaminación antrópica debida al desarrollo industrial, explotaciones mineras y vehículos. De hecho, los PAHs de más de 4 anillos fueron los más abundantes y los diferentes índices determinaron un origen pirogénico. En los últimos 20 años existió un descenso de los contaminantes, interpretado como consecuencia de la eliminación de las gasolinas con plomo y de las medidas de control de contaminación.

Palabras clave: Pb, PAHs, Contaminación atmosférica, registro histórico, ría de Villaviciosa.

Geogaceta, 61 (2017), 3-6
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 5 de julio de 2016
Revisión: 3 de noviembre de 2016
Aceptación: 25 de noviembre 2016

Introducción

Desde hace unos años se está realizando el análisis de los contenidos en elementos traza para la reconstrucción de la composición atmosférica que está relacionada con aspectos paleoambientales y antrópicos. De hecho, Martínez Cortizas *et al.* (2002) y Shotyk (2002), entre otros, han revelado que la contaminación atmosférica por elementos pesados, como el Pb y Cu, comenzó hace por lo menos 3.000 años, incluso 5.000 años (Martínez-Cortizas *et al.*, 2016). De entre ellos, el Pb es un elemento especialmente importante que marca la contaminación ligada a la industria y empleo de gasolina con plomo.

Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) aparecen de manera natural en los combustibles fósiles o en los subproductos de los procesos de combustión. La liberación de

hidrocarburos a través de la infiltración, derrames de petróleo y productos del refino del petróleo contabilizan en el origen petrogénico, caracterizado por la presencia de PAHs con 3 o menos anillos (Benner *et al.*, 1989). Las fuentes naturales de PAHs también incluyen precursores terrestres.

Por el contrario, la fuente pirogénica de los PAHs se relaciona con la combustión incompleta de combustibles fósiles y/o de otros materiales orgánicos e incluye emisiones de vehículos y otros productos relacionados (alquitrán). Cada una de estas fuentes produce unos PAHs determinados (Colombo *et al.*, 1989). Los tipos de PAHs generados dependen principalmente del material, la temperatura y la relación entre combustible y aire y, generalmente, se generan altos porcentajes de PAHs de 4 o más anillos (Benner *et al.*, 1989).

Los PAHs se incorporan a los sedimentos como resultado del transporte atmosférico y la escorrentía procedente de áreas urbanas y vías de comunicación (Hoffman *et al.*, 1984). El origen de los PAHs se puede definir empleando índices moleculares basados en relaciones de concentraciones individuales de PAHs.

El principal objetivo de este estudio fue utilizar el contenido de PAHs y Pb en el registro de la ría Villaviciosa para determinar su evolución desde 1400, identificar posibles fuentes de contaminación y definir los valores de fondo. También se emplearon diversos índices moleculares de PAHs para determinar su origen.

Metodología

La ensenada de Selorio (Fig. 1A) se ubica en la margen derecha de la ría de Villaviciosa, a unos 2.5 km de la bocana

desarrollada a favor de la desembocadura del arroyo Fumpalaín, en la que se genera un estrecho entrante estuarino con orientación NO-SE, de algo más de 1 km de longitud.

Se perforó un sondeo (Fig. 1A), obteniéndose un testigo de 1.90 m. Se consideró el sitio como el más adecuado ya que presentaba material de grano fino, consecuencia de condiciones de baja energía al estar alejado de la corriente principal y solamente afectado por las mareas. La datación se realizó mediante el método de racemización de aminoácidos en ostrácos, resultando un rango de edad de 1400 hasta 2015 (Ortiz *et al.*, 2016).

El registro consta de 190 cm de limos y limos arenosos con alguna intercalación de gravas y numerosos niveles con moluscos. Se tomaron muestras cada 2 cm para la extracción y análisis de PAHs, así como para la determinación de elementos traza, resultando un total de 93 muestras.

Análisis de elementos traza

Se realizó un análisis químico multielemental sobre la fracción total de duplicados de muestras recogidas cada 2 cm, desechando las gravas. Las muestras se secaron a 40°C para minimizar las pérdidas de elementos volátiles y, posteriormente, se practicó una desagregación manual. Los análisis se realizaron en los laboratorios "Activation Laboratories Ltd." (Ancaster, Canada). Previamente al análisis se realizó una digestión en microondas mediante ataque ácido con HCl, HNO₃, HClO₄ y HF. La cuantificación de los elementos se realizó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El límite de detección para el Pb es de 0.5 mg/kg. El error total de las determinaciones fue menor del 5%.

Análisis de PAHs

La preparación de las muestras y la extracción de PAHs se realizaron siguiendo el método EPA 3545, añadiendo para el control de la extracción patrones deuterados. Se tomaron 5g de sedimento previamente secado, que se introdujeron en un equipo DIONEX ASE-200. La extracción se llevó a cabo empleando acetona y hexano en proporción 1:1 a temperatura de 100°C y presión de 1000 psi. Posteriormente, los extractos se analizaron en un cromatógrafo

de gases (Agilent-7890) con detector selectivo de masas (Agilent-5975a), inyector PTV y columna ATM-5.

Resultados y discusión

Pb

La distribución de la concentración de Pb a lo largo del registro (Fig. 1B) presenta una gran similitud con el perfil obtenido por Leorri *et al.* (2014) en las marismas de Urdaibai (Vizcaya) para los últimos 700 años.

En las muestras más profundas (190-185 cm, ca. 1420- Fig. 1B) existen concentraciones moderadamente más altas que en el resto del registro (< 20 mg/kg). Entre 95 y 25 cm (ca. 1720-1920) se observa un aumento gradual de la concentración de Pb, que pudiera estar ligada a la actividad minera y metalúrgica, especialmente importante en Asturias. De hecho en turberas asturianas y gallegas se observan altas concentraciones de Pb ya desde ca. 1700 (Gallego *et al.*, 2013), así como en Urdaibai (Leorri *et al.*, 2014), siendo especialmente importantes durante la Revolución Industrial.

En la parte superior se observa un aumento pronunciado de la concentración de Pb, desde 25 cm (ca. 1920), llegando a 101 mg/kg a 12-8 cm de profundidad (ca. 1970-1990), que estaría ligado a la introducción de la gasolina con plomo en la década de 1920, la mayor fuente de emisiones en Europa durante la década de 1950 (Dunlap *et al.*, 1999), y la principal fuente en España a partir de la década de 1970 (Rubio, 2005), aunque después del paulatino decrecimiento de su uso en los 90, en 2002 se retiraron del mercado.

Asimismo, hay que considerar la existencia de una planta metalúrgica de Zn y Pb en Avilés y en un radio de 100 km se encuentran las minas de Pb-Zn de Reocín.

Hacia techo del registro aparece un descenso significativo (30 mg/kg), que podría relacionarse con el cierre de minas asturianas (cf. Rodríguez Terente *et al.* 2006), aunque es un fenómeno de carácter global (Shotyk, 2002; Weiss *et al.*, 2002), principalmente ligado a la prohibición de las gasolinas con plomo (Van Metre *et al.*, 2000; Lima *et al.*, 2013). Este descenso importante del Pb se observa también en localidades de Galicia (Martínez-Cortizas *et al.*, 2002), Asturias (Gallego *et al.*, 2013) y Vizcaya (Leorri *et al.*, 2014).

PAHs

La concentración de cada familia de PAHs en el registro de Villaviciosa, agrupados por el número de anillos de benceno, se observa en la figura 1B. En todos los casos los valores son generalmente bajos a lo largo del registro, aunque suben a partir de 40 cm (ca. 1870), triplicándose la concentración y observándose un aumento de la concentración muy significativo entre 10-5 cm (1980-1990) para, posteriormente, descender hacia techo aunque sin alcanzar los valores mínimos previos.

Cabe reseñar que se observa el mismo comportamiento en el registro de Urdaibai (Leorri *et al.*, 2014), con un incremento de la concentración a partir de 1850, con un máximo entre 1940 y 1990 aunque en este caso se alcanzan concentraciones totales superiores a 4 mg/kg, mientras que en el registro de Villaviciosa no superan 2.3 mg/kg. Posteriormente, y hasta la actualidad, la concentración de PAHs desciende.

Los PAHs de dos anillos determinados fueron naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno, representando el 3% del total de PAHs. De ellos, el naftaleno aparece como el más abundante, pero con unas concentraciones bajas en comparación con el resto. De los PAHs de tres anillos, el fluoranteno y fenantreno fueron los más abundantes, apareciendo antraceno con bajas concentraciones. Representan el 14% del total de PAHs. Los PAHs de cuatro anillos fueron pireno, benzo[a]antraceno y criseno, todos ellos con las concentraciones más altas, especialmente los dos últimos. De hecho representan el 54% del total de PAHs. Los PAHs de cinco y seis anillos determinados fueron benzo[b] y benzo[k] fluoranteno, benzo[e] y benzo[a] pireno, perileno, indeno [1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[ghi]perileno, representando el 25%. Los más abundantes fueron benzo[b] fluoranteno y benzo[a] pireno.

Criseno (0.64 mg/kg), benzo (a) antraceno (0.52 mg/kg), fluoranteno (0.21 mg/kg), pireno (0.18 mg/kg), fenantreno (0.15 mg/kg), benzo (b) fluoranteno (0.15 mg/kg) y benzo (a) pireno (0.09 mg/kg), fueron los PAHs que alcanzaron las concentraciones más elevadas en el sedimento a 6-10 cm de profundidad (1980-1990). Cabe reseñar que en estos casos se superaron los niveles genéricos de referencia (NGR) para organismos acuáticos estable-

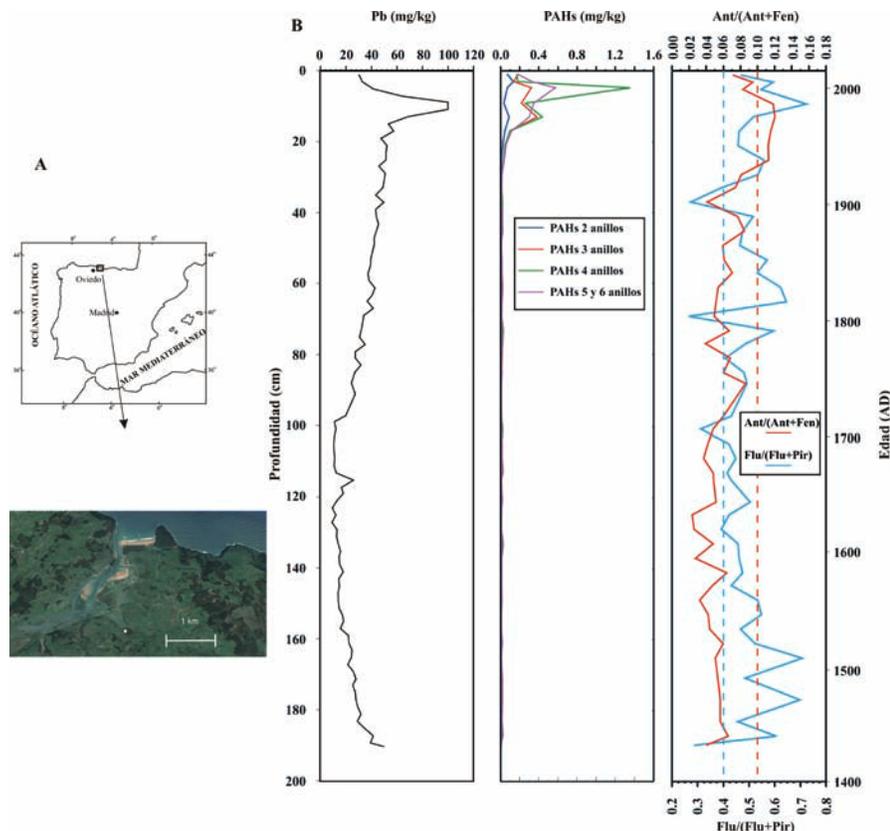


Fig.1.- A) Localización del sondeo de Villaviciosa en la ensenada de Selorio. B) Registro de la concentración de Pb, concentración de familias de PAHs en función del número de anillos y relaciones Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) y Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno).

Fig.1.- Geographical setting of Villaviciosa core in Selorio bay. Stratigraphy and chronology of the core. B-Logs with the concentration of Pb, concentration of groups PAHs according to the number of aromatic rings, and ratios Antracene/(Antracene+Phenanthrene) and Fluorantene/(Fluorantene+Pyrene).

cidos en el R.D.09/2005, aunque para criseno, fenantreno y benzo (b) fluoranteno no se establecen NGR. Asimismo, benzo (a) antraceno y benzo (a) pireno superan los NGR para salud humana (otros usos).

Origen de los PAHs

En general, los PAHs de bajo peso molecular (2 y 3 anillos) están ligados a la combustión de baja a moderada temperatura (calefacciones de carbón y pequeña industria) y fuentes petrogénicas (Mai *et al.*, 2001, 2003). Por el contrario, los PAHs de mayor número de anillos están ligados a la combustión de alta temperatura (carbón y petróleo, grandes industrias, emisión de vehículos) (Mai *et al.*, 2003; Khalili *et al.*, 1995).

De hecho, Crépineau-Ducoulombier y Rychen (2003) observan unos niveles de PAHs elevados asociados a autopistas y aeropuertos, siendo los PAHs con más de cuatro anillos los que representaban el 86% de los PAHs en el suelo. De la misma ma-

nera, Hewitt *et al.* (1991) y Pathirana *et al.* (1994) detectan una contaminación de PAHs en suelos relacionados con vehículos.

Asimismo, Beasley y Kneale (2001) observaron un incremento de 5 a 6 veces en la concentración de PAHs en zonas industriales y carreteras respecto a las rurales.

Cabe resaltar que unos de los PAHs más abundantes en el registro de Villaviciosa desde 1870 son los de 4 anillos, junto con fenantreno, fluoranteno, benzo (b) fluoranteno y benzo (a) pireno, precisamente los más abundantes en suelos contaminados próximos a carreteras (Boxall y Maltby, 1997; Crépineau-Ducoulombier y Rychen, 2003). No obstante, hay PAHs persistentes en el medio físico, apareciendo frecuentemente ligados a la materia orgánica; principalmente el fenantreno es especialmente resistente a la degradación microbiana (Belviso *et al.*, 2005).

Por tanto, se interpreta un origen pirogénico para los PAHs del registro de Villaviciosa desde 1870, que se confirmó con el empleo de las relaciones: antraceno/

(antraceno+fenantreno) y fluoranteno/(fluoranteno+pireno), que se emplean para discriminar entre origen petrogénico y pirogénico de los PAHs (Yunker *et al.*, 2002; Lu, *et al.*, 2012).

El fenantreno es termoquímicamente más estable que el antraceno y, por tanto, se genera de forma preferente a temperaturas más bajas (Alberty y Reif, 1988). Por tanto, relaciones de ant/(ant+fen) superiores a 0.1 son indicativas de procesos con altas temperaturas (pirogénico) como la combustión incompleta de materiales orgánicos (madera y carbón, emisiones de vehículos) (Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). Valores de la relación ant/(ant+fen) inferiores a 0.1 marcan fuente petrogénica (Lu *et al.*, 2012).

En los derivados del petróleo, el pireno es más abundante que el fluoranteno, mientras que en la combustión a altas temperaturas hay una predominancia de fluoranteno (Wise *et al.*, 1988; Benner *et al.*, 1989). La relación flu/(flu+pir) superior a 0.5 es característica de la combustión de carbón, madera o hierba, y define fuentes pirogénicas (Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). Valores entre 0.4 y 0.5 indican la combustión ligada a vehículos marcando también origen pirogénico, mientras que si son inferiores a 0.4 indican fuentes petrogénicas (Yunker *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2012). A diferencia del antraceno y fenantreno, el fluoranteno y pireno se degradan fotolíticamente a la misma velocidad (Behymer y Hites, 1988; Masclat *et al.*, 1995) por lo que la relación fluoranteno/pireno se mantiene a lo largo del tiempo y es más fiable para interpretar el origen de los PAHs (Yunker *et al.*, 2002).

Los valores de estas relaciones en la parte alta del registro de Villaviciosa (Fig. 1B) confirman el origen pirogénico de los PAHs que coincide con el desarrollo industrial iniciado en el S. XIX y con las emisiones de vehículos.

De hecho, en un radio de 50 km se encuentran plantas siderúrgicas y metalúrgicas en Avilés, Gijón y Langreo, cuyo origen se remonta a 1860 en las que se usaba carbón procedente de las minas asturianas para el procesado, liberando cantidades importantes de PAHs a la atmósfera.

Asimismo, los valores altos de flu/(flu+pir) al inicio del registro y en otras partes del mismo podrían estar ligados a incendios forestales.

Conclusiones

Los perfiles de distribución del Pb y PAHs desde 1400 en el registro de la ría de Villaviciosa tienen una estrecha relación con la contaminación atmosférica ligada al desarrollo industrial, explotaciones mineras y vehículos. Se observan máximos de concentración marcados en la parte alta del registro (40 cm, 1700), especialmente importantes entre 1950 y 1990.

Los PAHs de más de 4 anillos son los más abundantes y los diferentes índices determinan un aporte pirogénico.

El incremento significativo de Pb y PAHs, especialmente en el S.XX, indica un posible origen común: los vehículos de gasolina con Pb, emitían tanto concentraciones significativas de este elemento, como PAHs. Este fenómeno guarda una estrecha similitud con lo observado en otros registros del norte de España, aunque con particularidades locales. No obstante, el máximo de Pb y PAHs está desplazado, indicando otras fuentes de generación. De hecho, hay que resaltar la existencia de minas y plantas metalúrgicas de Zn y Pb en las proximidades.

En los últimos 20 años se observa un descenso de los contaminantes, interpretado como consecuencia de la eliminación de las gasolinas con plomo y de las medidas de control de contaminación.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por los Proyectos del Plan Nacional CGL2013-46458-C1-1-R y CGL2013-46458-C2-2-R. Agradecemos al Prof. Jorge Marquínez García y a un revisor anónimo sus comentarios

Referencias

- Alberty, R.A. y Reif, A.K. (1988). *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1, 241–253.
- Beasley, G. y Kneale, P. (2001). Macroinvertebrates, heavy metals and PAHs in urban watercourses. School of Geography Working paper 01/07, University of Leeds, 64 pp.
- Behymer, T.D. y Hites, R.A. (1988). *Environmental Science and Technology* 22, 1311–1319.
- Belviso, S., Bardi, L., Fabbian, R. y Marzona, M. (2005). *CENIC Ciencias Biológicas*, 36, 1–7.
- Benner, B.A., Gordon, G.E. y Wise, S.A. (1989). *Environmental Science and Technology* 23, 1269–1278.
- Boxall, A.B. y Maltby, L. (1997). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33, 9–16.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C. y Khalil, M. (1989). *Environmental Science and Technology* 23, 888–894.
- Crépeneau-Ducoulombier, C. y Rychen, G. (2003). *Agronomie, EDP Sciences*, 23, 345–348.
- Dunlap, C.E., Steines, E. y Flegal, A.R. (1999). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 81–88.
- Gallego, J.L.R., Ortiz, J.E., Sierra, C., Torres, T. y Llamas (2013). *Science of the Total Environment*, 454–455, 16–29.
- Hewitt, N.C. y Rashed, M.B. (1991). *Atmospheric Environment* 25A, 979–983.
- Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S. y Quinn, J.G. (1984). *Environmental Science and Technology* 18, 580–587.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A. y Holsen, T.M. (1995). *Atmospheric Environment*, 29, 533–542.
- Leorri, E., Mitra, S., Irabien, M.J., Zimmerman, A.R., Blake, W.H. y Cearreta, A. (2014). *Science of the Total Environment* 470–471, 240–247.
- Lima, A.L., Eglinton, T.I. y Reddy, C.M. (2013). *Environmental Science Technology*, 37, 53–61.
- Lu, M., Zheng, D.C., Liao, Y. y Tong, B. (2012). *Science of the Total Environment*, 433, 491–497.
- Mai, B.X., Fu, J.M., Zhang, G., Lin, Z., Min, Y.S., Sheng, G.Y. y Wang, X.M. (2001). *Applied Geochemistry*, 16, 1429–1445.
- Mai, B.X., Qi, S.H., Zeng, E.Y., Yang, Q.S., Zhang, G., Fu, J.M., Sheng, G.Y. Peng, P.A. y Wang, Z.S. (2003). *Environmental Science and Technology*, 37, 4855–4863.
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Weiss, D. y Cheburkin, A. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 33–44.
- Martínez Cortizas, A., López-Merino, L., Bindler, R., Mighall, T. y Kylander, M.E. (2016). *The Science of the Total Environment*, 545–546, 398–406.
- Masclat, P., Cachier, H., Liousse, C. y Wortham, H. (1995). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 41–54.
- Ortiz, J.E., Sánchez-Palencia, Y., Gómez-Borrego, A., Gallego, J.L.R. y Torres, T. (2016). *Geogaceta* 60.
- Pathirana S., Connel W. y Vowles, P.D. (1994). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 28, 256–269.
- Rodríguez Terente, L.M., Luque Cabal, C. y Gutiérrez Claverol, M. (2006). *Trabajos de Geología*, 26, 19–55.
- Rubio, M.M. (2005). *Cuadernos de Economía ICE*, 70, 51–75.
- Shotyk, W. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 19–31.
- Van Metre, P.C., Mahler, B.J. y Furlong, E.T. (2000). *Environmental Science Technology*, 34, 4064–4070.
- Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J. D., Appleby, P.G. y Cheburkin, A.K. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 7–18.
- Wise, S.A., Benner, B.A., Byrd, G.D., Chesler, S.N., Rebert, R.E. y Schantz, M.M. (1988). *Analytical Chemistry* 60, 887–894.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. y Sylvestre, S. (2002). *Organic Geochemistry*, 32, 489–515.