



*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012*

## **EVALUACIÓN Y CONTROL DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN GAVIOTAS NIDIFICANTES EN LA RED DE PARQUES NACIONALES ESPAÑÓLES**

**SILVIA LACORTE<sup>1</sup>, ALBERT BERTOLERO<sup>2</sup>, JORGE OLMOS<sup>3</sup>, JORDI PARERA<sup>2</sup>,  
JOANA VICENTE<sup>1</sup>, LAURA MORALES<sup>1</sup>, JOYCE CRISTALE<sup>1</sup>, GABINO BOLIVAR<sup>1</sup>,  
CRISTIAN GÓMEZ-CANELA<sup>1</sup>, CINTA PORTE<sup>1</sup>, MANUELA ÁBALOS<sup>1</sup>,  
JAVIER SANTOS<sup>3</sup> Y ESTEBAN ABAD<sup>1</sup>**

### **RESUMEN**

Hoy en día muchas especies de aves viven en un hábitat fuertemente afectado por la contaminación ambiental, básicamente por productos químicos usados en agricultura (pesticidas), industria (disolventes, retardantes de llama, aditivos) o en la vida cotidiana (detergentes). Muchos de estos compuestos se acumulan en aves a través de la ingesta y pueden afectar su condición corporal, su comportamiento y sus parámetros reproductores. Entre las distintas familias de contaminantes, los contaminantes orgánicos persistentes (COP) ocupan un puesto relevante debido a su persistencia en el medio ambiente, elevado potencial de acumulación y biomagnificación, y por su elevada toxicidad. El objetivo del presente proyecto es investigar la exposición y efectos de la contaminación química causada por los COP utilizando huevos de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*) como bioindicadores de contaminación ambiental.

Durante el periodo 2010-2012 se ha realizado un muestreo anual de huevos frescos durante el periodo de puesta en el Parque Nacional Marítimo Terrestre de las Islas Atlánticas de Galicia, Parque Nacional Marítimo Terrestre del Archipiélago de Cabrera y en el Refugio Nacional de Caza de las Islas Chafarinas.

Se ha desarrollado y validado un protocolo analítico integrado que ha permitido la determinación de 17 dioxinas y furanos (PCDD/F), 12 policlorobifenilos planares (DL-PCBs), seis PCB marcadores, cinco compuestos perfluorados (PFC), ocho retardantes de llama de la familia de los polibromodifenil éteres (PBDE), las parafinas policloradas (SCCP), y 24 pesticidas organoclorados (OCP). Los métodos desarrollados permiten la determinación de estos COP a niveles de pg/g peso fresco (wet weight, ww) con elevada reproducibilidad. Se han estudiado todos los COP priorizados en el Convenio de Estocolmo (COP4 Final, Earth Negotiation Bulletin 15, 174, 11 de mayo de 2009) y permite contribuir al inventario nacional de COP.

Se han detectado todos los contaminantes en los huevos de gaviota patiamarilla de las 3 zonas estudiadas. Los PCB han sido los compuestos detectados a concentraciones más elevadas, siendo su con-

<sup>1</sup> Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. TEL. 934006133, FAX. 932045900. Mail. slbqam@cid.csic.es

<sup>2</sup> IRTA, Sant Carles de la Ràpita (Tarragona)

<sup>3</sup> Departamento de Química Analítica, Universidad de Barcelona. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona.





LACORTE, S. Y COLS. «Evaluación y control de los contaminantes orgánicos persistentes en gaviotas nidificantes»

tribución de un 91% del total de contaminantes en las islas Chafarinas (concentración media de  $858.252 \pm 704.566$  pg/g ww), de un 78% en islas Atlánticas (concentración media de  $208.032 \pm 69.312$  pg/g ww) y de un 83% en el archipiélago de Cabrera (concentración media de  $52.9203 \pm 17.3946$  pg/g ww). Los COP emergentes como los PBDE, los PFC y las SCCP también se han detectado en todas las colonias a concentraciones medias de  $22.011 \pm 9.155$  pg/g ww,  $14.598 \pm 4274$  y  $10.064 \pm 5.903$  pg/g ww. Los pesticidas OCP se han detectado de forma esporádica, siendo los productos de transformación de los DDT los más ubicuos. Finalmente, indicar la elevada presencia de PCDD/F en todas las colonias estudiadas, superando en 5-7 veces los máximos legislados de PCDD/F para huevos de gallina (1 pg/g peso lípido WHO-TEQ). Finalmente, durante el periodo 2010-2012 se ha observado baja variabilidad temporal en los niveles de COP.

Debido a que los COP son compuestos neurotóxicos y potencialmente cancerígenos, su presencia en huevos a niveles de partes por millón (ppm) puede tener efectos sobre el desarrollo y la supervivencia de la especie. Se han observado diferencias en los niveles de testosterona y estradiol en huevos, detectándose niveles elevados de estas hormonas en islas Atlánticas. De los resultados obtenidos del análisis de COP, se demuestra que los huevos de gaviota son excelentes bioindicadores de contaminación ambiental. Dicha información permite evaluar el impacto de los COP en cada colonia y sentar las bases para su control.

**Palabras clave:** COP, gaviotas, efectos, impacto, Convención de Estocolmo.

## SUMMARY

Today many species of birds live in an habitat strongly affected by environmental pollution, mainly by chemicals used in agriculture (pesticides), industry (solvents, flame retardants, additives) or in everyday life (detergents). Many of these compounds accumulate in birds through ingestion and may affect body condition, behavior and reproductive parameters. Among the different families of pollutants, Persistent Organic Pollutants (POPs) occupy an important place because of its persistence in the environment, high potential for accumulation and biomagnification, and its high toxicity. The objective of this project is to investigate the effects of exposure and chemical pollution caused by POPs using yellow-legged gull eggs (*Larus michahellis*) as bioindicators of environmental pollution.

During the period 2010-2012 an annual sampling of fresh eggs during the spawning period has been carried out in the National Park of the Atlantic Islands of Galicia National Park Cabrera Archipelago and the National Huntig Refuge Chafarinas.

We have developed and validated an integrated analytical protocol that allows the determination of 17 dioxins and furans (PCDD / F), 12 planar polychlorinated biphenyls (DL-PCBs), 6 marker PCBs, 5 perfluorinated compounds (PFCs), 8 flame retardants of the family of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated paraffins (SCCP), and 24 organochlorine pesticides (OCPs). The developed methods allow the determination of these POPs at pg/g fresh weight (wet weight, ww) with high reproducibility. All POPs are prioritized in the Stockholm Convention (COP 4 Final, Earth Negotiation Bulletin 15, 174, 11 May 2009) and allows to contribute to the national inventory of POPs.

All pollutants have been detected in eggs of yellow-legged gull in the 3 areas studied. PCBs have been the compounds detected at the highest concentrations, with a contribution of 91% of total contaminants in Chafarinas (mean concentration of  $858252 \pm 704566$  pg / g ww), 78% in Atlantic Islands (av-

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012*

erage concentration  $208\,032 \pm 69\,312$  pg / g ww) and 83% in the Archipelago of Cabrera (average concentration of  $529.203 \pm 173.946$  pg / g ww). Emerging POPs such as PBDEs, PFCs and SCCP also been detected in all the colonies with mean concentrations of  $22.011 \pm 9.155$  pg / g ww,  $14.598 \pm 4.274$  and  $10.064 \pm 5.903$  pg / g ww. OCPs pesticides have been detected sporadically, being the degradation products of DDTs the most ubiquitous. Finally, we must highlight the high presence of PCDD/Fs in all colonies studied, exceeding 5-7 times the legislated maximum of PCDD/Fs for chicken eggs (1 pg / g lipid weight WHO-TEQ). Finally, during the period 2010-2012 there has been low temporal variability in the levels of POPs.

Because POPs are neurotoxic and potentially carcinogenic compounds, their combined presence in eggs at parts per million (ppm) levels can have effects on the development and survival of the species. At endocrine disruption level, differences were observed in the levels of testosterone and estradiol in eggs, detecting elevated levels of these hormones in Atlantic Islands. From the results obtained from the analysis of POPs, we show that gull eggs are excellent bioindicators of environmental pollution. This information enables the evaluation of the impact of POPs in each colony and lay the basis for their control.

**Key words:** POP, gulls, effects, impact, Stockholm Convention.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido una preocupación creciente sobre los riesgos asociados a la presencia de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en los ecosistemas marítimo-terrestres. Los COP son sustancias orgánicas de naturaleza lipídica que tienden a acumularse en los tejidos grasos de los organismos. Son compuestos altamente persistentes que difícilmente se degradan, lo que provoca que se bioacumulen y biomagnifiquen a lo largo de la cadena trófica y provoquen graves repercusiones sobre el medio ambiente, especialmente en aquellos organismos vulnerables o en especies protegidas. Las aves acuáticas están expuestas a la presencia de los COP a través de la dieta, acumulan dichos contaminantes en los tejidos adiposos y anualmente los transfieren a sus puestas (GONZÁLEZ *et al.*, 1991; ANTONIADOU *et al.*, 2007; GÓMARA *et al.*, 2008). La presencia de COP en aves o huevos puede provocar efectos neurotóxicos y cancerígenos, afectar el sistema inmunológico y reproductivo, y provocar disrupción endocrina tanto a nivel individual como de la colonia, pudiendo provocar efectos de supervivencia especialmente en estadios tempranos de desarrollo (CORTI-NOVIS *et al.*, 2008; BUSTNES *et al.*, 2008).

España es una zona históricamente afectada por el uso de pesticidas organoclorados (OCP) en actividades agrícolas (LACORTE *et al.*, 2006) y por el uso de policlorobifenilos (PCB) (GONZÁLEZ *et al.*, 1991) y parafinas policloradas (Short Chain Chlorinated Paraffins, SCCP) en muchas aplicaciones industriales tales como en aditivos de elevada resistencia en fluidos para corte, plastificantes, pinturas y aislantes, como retardante de llama, poliesters, poliolefinas y poliestireno, y en gomas de neopreno (CASTELLS *et al.*, 2008). El uso de los OCP y PCB está prohibido en Europa, sin embargo, estos compuestos han sido sustituidos por productos químicos de nueva generación que se utilizan en numerosas aplicaciones industriales. Por ejemplo, los retardantes de llama bromados de la familia de los polibromo difenil éteres (PBDE) son sustancias utilizadas como aditivos en productos plásticos, tejidos, circuitos eléctricos y otros materiales para prevenir el fuego (CRISTALE *et al.*, 2012). Por otro lado, los compuestos perfluorados (PFC) son potentes repelentes del agua y se utilizan en la fabricación del teflón (politetrafluoretileno, PTFE), en la impermeabilización de materiales textiles (productos Gorotex), impregnación de envases, productos de limpieza, lubricantes, pinturas, barnices, tensioactivos para la industria petrolera y minera y como retardantes de llama (GÓMEZ-CANELA *et*

al., 2012). Finalmente, las policlorodibenzo dioxinas (PCDD) y policlorodibenzo furanos (PCDF) son productos que nunca se han producido comercialmente, por tanto, se han formado como productos secundarios o no deseados en procesos de combustión como pueden ser la incineración de residuos o biomasa, la producción de metales férricos y no férricos, y en la producción de compuestos clorados así como la quema abierta de basura (FIEDLER *et al.*, 2007) o la emisión de contaminantes provenientes de zonas contaminadas.

Muchas poblaciones de aves españolas están expuestas a la contaminación por COP. Un estudio realizado en 1991 identificó PCB y pesticidas clorados en huevos de gaviota del delta del Ebro, de islas Chafarinas y de Cuenca y se identificaron los perfiles de PCB que variaban según el origen de la muestra (GONZÁLEZ *et al.*, 1991). Otros estudios posteriores proponen los huevos de gaviota como indicador biológico de PCB y DDT, dioxinas y furanos (PASTOR *et al.*, 1995b) pero apuntan la necesidad de recoger el primer huevo de la puesta para evitar la variabilidad derivada del muestreo (PASTOR *et al.*, 1995a). También se han detectado PCB y pesticidas clorados en huevos de flamencos de Doñana a niveles generalmente moderados, no pudiendo afectar las colonias de esta especie (GUITART *et al.*, 2005). También en Doñana se han detectado dioxinas y furanos en el milano real (*Milvus milvus*), a niveles que sobrepasan los lindares de toxicidad (GÓMARA *et al.*, 2008). Aunque los COP se han prohibido en España desde el 1994 (endosulfano y lindano más recientemente), un estudio realizado en 2007 muestra que estos compuestos aun persisten en rapaces y que los niveles de DDT producen una disminución del grosor de la cáscara pudiendo ser una de las causas de la disminución de dicha población en la zona de Murcia (MARTÍNEZ-LÓPEZ *et al.*, 2007). También se han detectado compuestos organoclorados en aves rapaces (*Falco peregrinus*) que por estar en la cumbre de la cadena trófica acumulan elevadas cantidades de COP (BORDAJANDI *et al.*, 2005). Incluso en zonas aparentemente prístinas como la isla de Menorca, se han detectado DDT, PCB, dioxinas y furanos en concentraciones que podían inducir puestas reducidas, mortalidad embrionaria y deformidad en aves (JIMÉNEZ *et al.*, 2007).

Para regular y legislar los niveles y efectos de los COP en el medio ambiente, el Convenio de Estocolmo (COP 4) representa el principio de las iniciativas internacionales para la identificación y control de estos contaminantes tóxicos. Inicialmente, dentro del Convenio de Estocolmo se establecieron los famosos 12 COP prioritarios «dirty dozen» que incluyen las familias de los bifenilos policlorados (PCB), el hexaclorociclohexano, los pesticidas organoclorados, las dioxinas y furanos. Sin embargo, en mayo 2009 se han incluido nueve familias químicas adicionales a la lista de COP prioritarios. En estos momentos a escala mundial y para los países que ratificaron el Convenio (163 países, España entre ellos), se está elaborando un inventario de los 21 COP prioritarios en matrices ambientales para determinar los niveles de contaminación y elaborar un plan para eliminar o reducir las emisiones hacia el ambiente.

Los objetivos del presente estudio han sido:

- El desarrollo de un protocolo analítico integrado que permita la determinación de 73 COP prioritarios en huevos de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*), incluyendo todos los compuestos priorizados en el Convenio de Estocolmo (COP4 Final, Earth Negotiation Bulletin 15, 174, 11 de mayo de 2009) y ampliando a otros que se prevén legislar en un futuro próximo.
- La realización de un seguimiento anual (periodo 2010-2012) de los COP en huevos de gaviota patiamarilla que nidifican en tres zonas de gran interés ecológico (los parques nacionales de islas Atlánticas y Cabrera y el Refugio de Caza de las Islas Chafarinas) para determinar la distribución geográfica y tendencias temporales.
- La valoración del uso de los huevos de gaviota como bioindicadores de contaminación ambiental y estudio de impacto ambiental.
- La contribución al inventario nacional de COP en biota de forma sistemática.

Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Compuestos objeto de estudio

Se han analizado los compuestos priorizados por la Convención de Estocolmo (COP 4, mayo de 2009) (Tabla 1).

### Extracción y análisis

Se ha optimizado un protocolo analítico integrado que permite determinar todos los COP incluidos en el Convenio de Estocolmo (mayo de 2009) en huevos de gaviota. El primer método se basa en la extracción líquido-sólido y análisis por cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) para la determinación de cinco compuestos perfluorados. El segundo método es específico para la determinación de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados similares a las dioxinas (DL-PCB) y se basa en la extracción con Soxhlet, purificación de la muestra y análisis por cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS). El tercer método permite la extracción multiresidual de PCB indicadores, retardantes de llama de la familia de los difenil éteres polibromados y de cloroparafinas y se ha realizado una extracción por líquidos presurizados (PLE) y

fraccionamiento de la muestra seguido de cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) con ionización electrónica (EI) e ionización química de iones negativos (NICI). Finalmente, debido a la imposibilidad de determinar algunos pesticidas organoclorados con los métodos descritos anteriormente, se ha optimizado una metodología exclusiva basada en la extracción líquido-sólido y análisis por GC-EI-MS (método 4). Se han calculado los parámetros de calidad de los métodos desarrollados (recuperaciones, límites de detección, linealidad, reproducibilidad y repetitividad) y se ha demostrado la eficacia de los métodos para determinar un total de 73 compuestos. Este protocolo está detalladamente descrito en el trabajo de MORALES *et al.*, 2012, y no se indican aquí los detalles por su extensión.

### Muestreo

Durante los tres años de estudio (2010-2012) se han recolectado huevos frescos de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*) en los siguientes espacios de la Red de Parques Nacionales: Parque Nacional de Islas Atlánticas de Galicia, Parque Nacional del Archipiélago de Cabrera y Refugio de Caza de Islas Chafarinas, todos ellos con importantes poblaciones de gaviota patiamarilla. La gaviota patiamarilla es una especie reproductora

Pesticidas organoclorados	PCBs marcadores	PCBs planares	Dioxinas y furanos	PBDEs	Compuestos perfluorados
Aldrin, Dieldrin, Endrin, $\alpha$ -Endosulfan, $\beta$ -Endosulfan, Endosulfan-sulfate, $\alpha$ -chlordane, $\gamma$ -chlordane, Oxychlordane, cis-nonachlor, trans-nonachlor, Mirex, Hexachlorobencene, Heptachlor, 2,4-DDT, 4,4'-DDT, 2,4-DDD, 4,4'-DDD, 2,4-DDE, 4,4'-DDE, -HCH, $\delta$ -HCH, -HCH	PCB-28 PCB-52 PCB-101 PCB-138 PCB-153 PCB-180	PCB-81 PCB-77 PCB-123 PCB-118 PCB-114 PCB-105 PCB-126 PCB-167 PCB-156 PCB-157 PCB-169 PCB-189	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF OCDF 2,3,7,8-TCDD 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD OCDD	BDE 28 BDE 47 BDE 99 BDE 100 BDE 153 BDE 154 BDE 183 BDE 209	PFBS PFHxS PFOS PFOA PFNA
					Parafinas clorada
					SCCP

Tabla 1. Listado de Contaminantes Orgánicos Persistentes estudiados.

Table 1. List of Persistent Organic Compounds studied.

abundante en estos tres lugares y actualmente no presenta ningún problema de conservación, de manera que no esta catalogada en ninguna categoría de amenazada. En cada localidad se recolectaron anualmente 36 huevos de tres zonas diferentes (12 huevos por subcolonia) con la finalidad de integrar la variabilidad que puede haber en los huevos de diferentes zonas de una colonia (condición física de los adultos, uso de diferentes zonas de alimentación de los adultos). Los huevos se recolectaron a principios de la estación de puestas y de nidos que solo contenían un huevo. El primer huevo de una puesta es el que acumula por transferencia materna la máxima carga de contaminantes y permite comparar los niveles de COP entre las distintas colonias. Una vez en el laboratorio, de cada huevo se registró su longitud y ancho máximos con un calibre digital ( $\pm 0.01$  mm) y su peso con una balanza de precisión ( $\pm 0.01$  g). Con los 12 huevos recolectados cada año de cada subcolonia se hizo una única muestra conjunta (tres muestras por localidad y año). De cada una de estas muestras se tomó una fracción húmeda para el análisis de los PFC, mientras que una segunda fracción liofilizada se utilizó para determinar el resto de COP. Previa a la caracterización química, se midió el contenido en lípidos de cada muestra y se determinaron los niveles de esteroides sexuales (testosterona y estradiol) en huevos y su posible relación con la exposición a determinados contaminantes, así como los efectos en el grosor de la cáscara de huevo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Distribución geográfica y temporal de COP

Se han detectado todos los contaminantes en todas las colonias de gaviota patiamarilla, indicando que los parques nacionales estudiados, aun siendo zonas protegidas, están afectados por la contaminación de origen antropogénica. Asimismo, la monitorización de COP en huevos de gaviota ha puesto en evidencia el valor de los huevos de gaviota como indicadores de contaminación ambiental. En la Figura 1 se muestran las concentraciones de cada familia de contaminantes en cada colonia

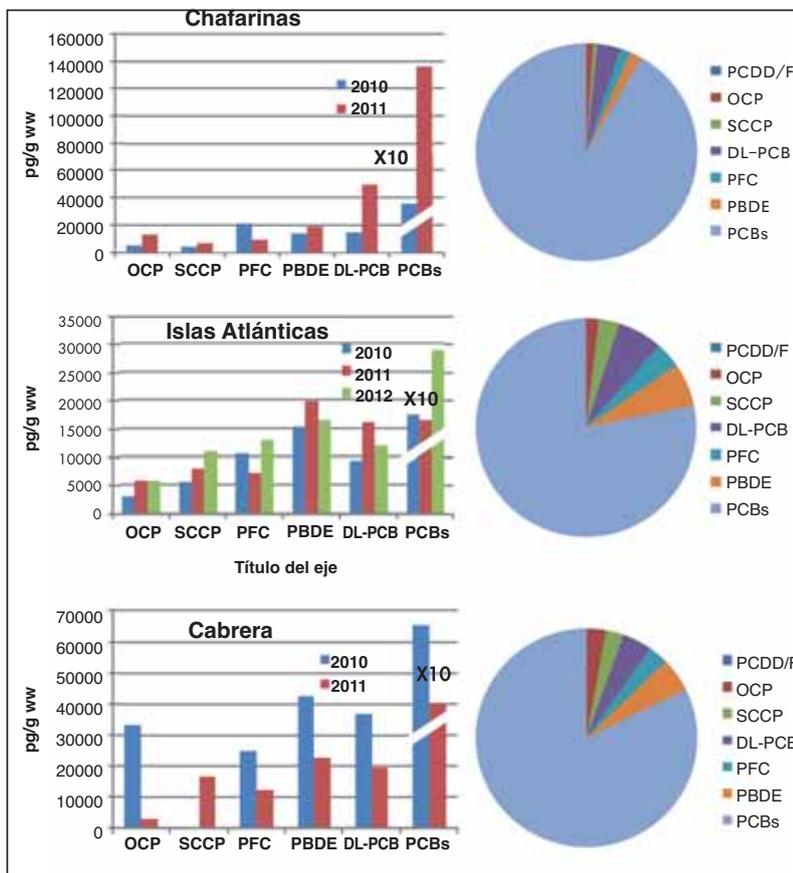


Figura 1. Niveles de COPs en cada colonia y año (pg/g ww) y contribución de cada familia de contaminantes al total de los COPs detectados en cada colonia. Nota: para mejor visualización, en el gráfico de barras los PCBs se representan divididos por 10x de los resultados detectados.

Figure 1. Concentration of POPs in each colony and year (pg/g ww) and contribution of each family of contaminants to the total POPs detected in each colony. For a better visualization, PCBs are divided by 10 of the value detected.

## Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012

y su variación durante el periodo 2010-2012 (excepto en Chafarinas, ya que los huevos de 2012 estaban embrionados y no se pudo realizar la analítica, y en 2012 no se muestreó en Cabrera). Se muestra también la contribución de cada familia de contaminantes en el total de los compuestos detectados. Teniendo en cuenta todas las colonias, los PCB indicadores son los compuestos detectados en mayor proporción, siendo un 91% del total de contaminantes en Chafarinas, un 78% en islas Atlánticas y un 83% en Cabrera.

De las colonias estudiadas, los niveles más elevados se han detectado en Cabrera y Chafarinas mientras que en islas Atlánticas han sido menores. Esto se atribuye básicamente al carácter cerrado del mar Mediterráneo, al vertido constante de con-

taminantes al mar y a su acumulación en biota (SÁNCHEZ-ÁVILA *et al.*, 2011). Las diferencias de los niveles de contaminantes entre el archipiélago de Cabrera e islas Chafarinas se atribuyen a la situación geográfica de cada colonia. Mientras que el archipiélago de Cabrera está situado en la corriente norte-mediterránea, las islas Chafarinas están especialmente expuestas a la contaminación del norte de África. En cambio, las islas Atlánticas están situadas en el océano Atlántico, donde las corrientes hacen que los contaminantes queden más diluidos y, por tanto, el impacto de los COP sobre este ecosistema acuático e indirectamente sobre las gaviotas es menor.

En la Tabla 2 se indican las concentraciones de cada compuesto en islas Chafarinas, islas Atlánticas

	Compuesto	Chafarinas		Islas Atlánticas			Cabrera	
		2010	2011	2010	2011	2012	2010	2011
PFC	PFHxS	550	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	300	n.d.
	PFOS	19400	9174	10525	7151	12778	24635	12427
	PFNA	793	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCDD PCDF	2,3,7,8-TCDF	0,020	0,024	0,013	0,019	0,052	0,017	0,012
	1,2,3,7,8-PeCDF	0,011	0,028	0,004	0,001	0,021	0,006	0,005
	2,3,4,7,8-PeCDF	0,086	0,139	0,057	0,103	0,116	0,054	0,052
	1,2,3,4,7,8HxCDF	0,064	0,210	0,035	0,048	0,072	0,033	0,071
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,113	0,344	0,067	0,091	0,170	0,098	0,132
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,100	0,281	0,021	0,028	0,062	0,117	0,063
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,014	0,005	0,006	0,004	0,010	0,009	0,005
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,171	0,459	0,133	0,084	0,221	0,053	0,091
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,030	0,035	0,013	0,011	0,019	0,044	0,023
	OCDF	0,089	0,067	0,290	0,058	0,450	0,032	0,141
	2,3,7,8-TCDD	0,098	0,076	0,117	0,146	0,180	0,063	0,095
	1,2,3,7,8-PeCDD	0,110	0,115	0,115	0,193	0,204	0,066	0,192
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,020	0,060	0,020	0,019	0,031	0,010	0,030
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,171	0,302	0,321	0,327	0,579	0,156	0,348
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,060	0,147	0,073	0,071	0,249	0,032	0,094
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,596	0,955	1,540	0,373	2,009	0,275	0,589	
OCDD	4,210	1,574	15,76	10,87	11,49	1,566	2,634	
DL-PCB	PCB-81	1,00	4,00	1,00	1,00	1,95	6,00	2,00
	PCB-77	5,00	10,0	4,00	8,00	6,50	7,00	7,00
	PCB-123	112	324	84,0	144	103	227	210

(Continúa)

LACORTE, S. Y COLS. «Evaluación y control de los contaminantes orgánicos persistentes en gaviotas nidificantes»

(Continuación)

	Compuesto	Chafarinas		Islas Atlánticas			Cabrera	
		2010	2011	2010	2011	2012	2010	2011
DL-PCB	PCB-118	976	23898	5011	8784	6278	19866	9946
	PCB-114	127	547	98,0	157	123	322	205
	PCB-105	1813	3635	1094	2602	1568	4136	2735
	PCB-126	52,0	77,0	27,0	47,0	38,4	72,0	51,0
	PCB-167	1224	4838	847	1154	1096	2185	1606
	PCB-156	3242	9779	1339	2181	1912	6898	2803
	PCB-157	500	3454	359	487	398	1328	832
	PCB-169	7,00	12,0	6,00	8,00	8,00	46,0	11,0
	PCB-189	600	2649	404	465	409	1670	983
PCB marcadores	PCB-28	440	276	341	780	1620	185	332
	PCB-52	828	1139	918	2846	2652	655	1307
	PCB-101	599	1698	721	2901	2296	282	1156
	PCB-138	80663	409974	49040	64844	86187	166511	172127
	PCB-153	170704	583421	74034	59783	119187	280775	123043
	PCB-180	106814	359947	48088	31944	75916	203794	108240
Parafinas cloradas	SCCPs	4524	6257	5492	8032	10786	n.d.	16699
PBDE	BDE 28	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	BDE 47	1049	1572	3267	2849	2472	4071	1690
	BDE 100	n.d.	499	1111	1079	934	1595	592
	BDE 99	973	1769	3072	3089	3105	5315	2008
	BDE 154	285	681	440	479	458	1625	647
	BDE 153	558	1227	1219	1391	1094	6352	1652
	BDE 183	444	630	531	987	572	1869	687
	BDE 209	10782	12168	5528	9925	7665	21811	15239
OCP	Aldrin	n.d.	n.d.	255	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	653
	Endrin	393	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	487
	β-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	300	n.d.
	δ-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	133	693	n.d.
	γ-HCH	n.d.	343	n.d.	656	1318	1781	n.d.
	ΣDDTs	2166	11026	2299	3221	3831	21678	n.a.
	α-chlordane	n.d.	n.d.	553	n.d.	n.d.	745	632
	γ-chlordane	445	198	n.d.	905	1749	774	n.d.
	Oxyclordane	1148	972	n.d.	1087	880	n.d.	1034
	trans-nonaclor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5966	n.d.
Hexaclorobenceno	1058	495	n.d.	n.d.	n.d.	1329	277	

Tabla 2. Concentración (pg/g ww) de los COPs estudiados en las distintas colonias. n.d.=no detectado. n.a.= no analizado.

Table 2. Concentration (pg/g ww) of studied Pos in the different colonies. N.D. =not detected.

Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012

cas y archipiélago de Cabrera durante el periodo 2010-2012 (excepto Chafarinas en donde en 2012 los huevos estaban embrionados y en Cabrera que no se obtuvo muestra). El impacto de las otras familias difiere según la colonia y se describe a continuación:

**Refugio de Caza de las Islas Chafarinas**

Los ΣPCB indicadores fueron los compuestos más ubicuos, detectándose concentraciones entre 360.048 pg/g ww (0,360 µg/g ww) y 1.356.455 pg/g ww (1,356 µg/g ww) en 2010 y 2011, respectivamente, siendo los niveles detectados en 2011 especialmente elevados. Representan un 91% de todos los compuestos estudiados, siendo los congéneres 138, 153, 180 los más abundantes, que corresponde a una distribución típica de la mezcla técnica de Aroclor 1260 (Tabla 2). El origen de los PCB en dicha colonia se atribuye a actividades realizadas en el continente. Asociados a los PCB, los DL-PCB, que tienen efecto cancerígeno, se detectaron también en concentraciones muy elevadas. Chafarinas está levemente impactada por la presencia COP emergentes siendo la contribución de los PBDE y PFC de un 1,7 y 1,6% de todos los COP detectados en estas islas. Las concentraciones medias de PBDE y PFC durante los años 2010-2011 fueron de 16.368±3.079 y 14.958±8.180 pg/g ww, respectivamente, con pocas variaciones entre los dos años muestreados. De los PBDE estudiados, es relevante la elevada contribución del BDE 209, que se ha identificado pocas veces en muestras biológicas por ser poco biodisponible. De los PFC, el compuesto identificado en mayor proporción es el sulfato de perflourooctano (PFOS), que corresponde al más bioacumulable de los estudiados según sus propiedades físico-químicas. Las SCCP siguieron una dinámica similar, con concen-

traciones de 4.524 y 6.257 pg/g ww en el 2010 y 2011, respectivamente y con una contribución del 0,6% del total de contaminantes. No existe información previa de la presencia de estas familias de compuestos en huevos de gaviota o en otras especies de aves en Chafarinas, y por lo tanto, evaluar su impacto es complicado. Finalmente, y contra cualquier pronóstico, la presencia de pesticidas organoclorados fue baja, teniendo en cuenta que se esperaba una contribución elevada debido a su uso en los países del norte África. De todos los OCP estudiados, se detectó el endrín, producto de degradación del DDT, como el 4,4'-DDD, el γ-lordane, el oxyclordane, el γ-hexaclorociclohexano (lindano) y el hexaclorobenceno. Todos estos compuestos han sido utilizados con fines agrícolas y pese a que en Europa su aplicación está prohibida, pueden estar aún en uso en otros países. Finalmente destacar los niveles relativamente elevados de PCDD/F, siendo de 5,963 y 4,821 pg/g ww en el 2010 y 2011, respectivamente, que corresponde a 3,534 pg/g lípido y 5,43 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ. Teniendo en cuenta los máximos legislados en huevos de gallina de 1 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ (COMMISSION REGULATION 1259/2011), puede considerarse que los niveles son elevados. En la Figura 2 se representan los niveles de PCDD y PCDF en las tres colonias estudiadas.

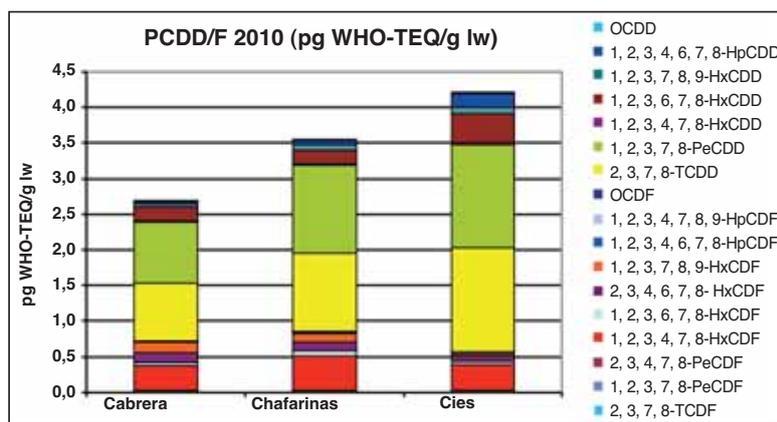


Figura 2. Niveles (pg WHO-TEQ/g lw) y contribución de cada congénere de PCDD/F en las 3 colonias estudiadas.

Figure 2. Concentration (pg WHO-TEQ/g lw) and specific congener distribution of PCDD/F in the 3 studied colonies.

### *Parque Nacional Marítimo Terrestre de las Islas Atlánticas de Galicia*

En islas Atlánticas, se encontró un perfil similar de contaminación que en Chafarinas, pero con niveles más bajos. Los PCB indicadores fueron nuevamente los compuestos detectados en concentraciones más elevadas, con una media de  $208.032 \pm 69.312$  pg/g ww, y representan el 78% de todos los compuestos estudiados. De las islas estudiadas, Cies presenta niveles ligeramente más elevados de PCB, pero en general se detectó poca variabilidad entre islas (Cies, Ons, Sálvora e Isla Sur) y relativamente baja variabilidad temporal. Los DL-PCB se detectaron 9.274, 16.038 y 27.546 pg/g ww en el 2010, 2011 y 2012, observándose una cierta tendencia al alza a lo largo de los años muestreados. Es de destacar la contribución relativamente elevada de los PBDE (6,4%), de los PFC (3,8%), de las SCCP (3,1%) y baja de los OCP (1,8%). La concentración de  $\Sigma$ PBDE fue de 15.168 pg/g ww en 2010, 19.798 pg/g ww en 2011 y 16.303 pg/g ww en 2012, siendo nuevamente el BDE 209 el que se detectó a concentraciones más elevadas (Tabla 2). Los PFC se detectaron a una concentración de 10.525 pg/g ww en el 2010, 7.152 pg/g ww en el 2011 y 12.789 pg/g ww en el 2012, siendo el PFOS el compuesto mayoritario con una variabilidad temporal baja. Las SCCP mostraron también un aumento a lo largo de los años muestreados, con concentraciones de 5.492, 8.032 y 10.786 pg/g ww en 2010, 2011 y 2012, respectivamente. En contra de lo esperado, los pesticidas clorados se detectaron en niveles bajos, con una media de  $4.948 \pm 1.594$  pg/g ww durante el periodo muestreado. La presencia significativa de PBDE y PFC se atribuye básicamente al aumento del uso de PFC y PBDE en la industria española en general y los niveles bajos de OCP se atribuyen a la prohibición desde 1994 del uso de pesticidas clorados en España. Esto indica la efectividad de dicha prohibición a nivel de acumulación de estos contaminantes en biota. Finalmente, los niveles de PCDD/F en islas Atlánticas son más elevados que en Chafarinas y el archipiélago de Cabrera, con 4,34 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ en 2010, 5,10 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ en 2011 y 7,16 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ en 2012, observándose también un aumento de la concentración a lo largo de los años muestreados.

### *Parque Nacional Marítimo Terrestre del Archipiélago de Cabrera*

En Cabrera, los PCB indicadores suponen un 83% de todos los contaminantes detectados, con concentraciones medias de  $529.203 \pm 173.946$  pg/g ww (periodo 2010-11) y con DL-PCB (4,4% del total de compuestos detectados) en una concentración media de  $28.077 \pm 12.283$  pg/g ww. Cabrera tiene niveles de PCB superiores a las islas Atlánticas pero inferiores a las Chafarinas. Destaca también la presencia de PBDE (5,1% del total de compuestos detectados), con niveles del  $\Sigma$ PBDE de 42.635 pg/g ww en 2010 y 22.515 pg/g ww en 2011 (no se muestrea en 2012). De PFC (2,9% del total de compuestos estudiados) se detectaron concentraciones de 24.935 pg/g ww en 2010 y 12.428 pg/g ww en 2011. La concentración de SCCP en 2011 fue de 16.699 pg/g ww mientras que los pesticidas organoclorados se detectaron en concentraciones muy elevadas en el 2010 (33.266 pg/g ww), con una elevada contribución del 4,4'-DDD, mientras que en el 2011 se observa una reducción importante (3.083 pg/g ww). Estas variaciones entre años pueden ser debidas bien a la variabilidad del muestreo (no siempre se muestrean los mismos nidios) o bien a factores externos que puedan contribuir a la contaminación de las gaviotas. Finalmente, los niveles de PDCC/F detectados en Cabrera oscilan entre 2,84 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ en 2010 y 5,4 pg/g lípido WHO-PCDD/F-TEQ en 2011. Similares a las otras colonias, estos niveles se consideran altos si los comparamos con la legislación vigente aplicable a huevos de gallinas.

En las tres colonias estudiadas, se ha observado cierta tendencia temporal dependiendo de las familias químicas, siendo los PCB los compuestos que presentan más variabilidad durante el periodo 2010-12, especialmente en las islas Chafarinas y en el archipiélago de Cabrera. Esta dinámica está relacionada con los hábitos alimenticios de las gaviotas e indica que la acumulación y transferencia de contaminantes de hembras a huevos refleja cambios temporales y es un proceso hábitat dependiente.

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012*

**Valoración del uso de los huevos de gaviota como bioindicadores de contaminación ambiental y estudio de impacto ambiental**

La gaviota patiamarilla es una especie altamente adaptada al medio y de elevado índice de supervivencia que difícilmente puede verse afectada por la presencia de COP. Sin embargo, constituye un excelente indicador de contaminación ambiental ya que son capaces de acumular los COP a través de la ingesta y transferirlos anualmente a sus puestas. El análisis de COP en huevos de gaviota patiamarilla representa un método no invasivo de control de la contaminación ambiental. Los niveles de COP en huevos reflejan los niveles de contaminación en cada colonia y permiten establecer tendencias temporales. Por lo tanto, su uso en estudios de biomonitorización permite extrapolar o representar el grado de contaminación de otras especies de biología análoga. Los niveles de COP detectados pueden tener repercusiones en el sistema inmune, alteraciones en la reproducción, neurotoxicidad, disrupción del sistema endocrino o inducción al cáncer, efectos que pueden ser más patentes en especies vulnerables o amenazadas.

Los niveles de PCB en las tres las colonias estudiadas se encuentran entre los 0,5-1  $\mu\text{g/g ww}$ , con una elevada contribución de los DL-PCB. Estos compuestos pueden interactuar con el receptor de aril y producir metabolitos cancerígenos o genotóxicos y malformaciones fetales en diferentes especies de animales (OMS, 1989). Así mismo, las SCCP provocan efectos adversos a largo plazo en el medio acuático y son clasificadas por la IARC como posible carcinógenos en humanos (Grupo 2B). Las dioxinas y furanos pueden también contribuir a este efecto cancerígeno

Los OCP son compuestos neurotóxicos que afectan al desarrollo embrionario y supervivencia de las puestas. BUSTNES *et al.* (2000, 2007) analizaron el hexaclorobenceno, oxiclordane, DDE y PCB en tres colonias de gaviotas y concluyeron que los niveles más elevados se correlacionaban con una peor condición de los polluelos. También se han descrito efectos en el desarrollo embrionario (HURK *et al.*, 2007; VERBOVEN *et al.*, 2008; CORTINOVIS *et al.*, 2008). STICKEL *et al.*, (1973) indican

que los OCP afectan al metabolismo del calcio con repercusiones sobre la integridad de la cáscara del huevo, detectándose rotura de la misma a concentraciones de ppm. Sin embargo, los pesticidas OC se han detectado en concentraciones muy inferiores a los niveles en que puedan causar estos efectos y por lo tanto no se consideran compuestos relevantes en las colonias estudiadas.

Se desconocen los efectos que pueden producir los PFC en organismos. Se ha detectado que afectan al metabolismo de los lípidos, a la integridad de la membrana celular y a la función hepática (NEWS- TED *et al.*, 2007). Sin embargo, hay pocos estudios que indiquen las concentraciones que producen efectos.

Se ha mostrado que los PBDE, algunos pesticidas organoclorados y los PCB pueden interactuar con los receptores hormonales y afectar al sistema endocrino de las aves a nivel de homeostasis hormonal. De todos los efectos de los COP, es este último el menos estudiado, que puede conllevar efectos a largo plazo, tanto en cuanto al desarrollo embrionario como a la supervivencia del huevo o feminización. Por esta razón, hemos estudiado cómo los COP pueden afectar el metabolismo de las hormonas relacionadas con el sistema reproductor, mecanismo que interviene directamente con el desarrollo del huevo y del organismo. Se ha desarrollado un método para determinar la presencia de testosterona y estradiol, dos hormonas responsables de la diferenciación sexual. En la Figura 3 se indican los niveles de testosterona y de estradiol en huevos de gaviota de Cabrera, Chafarinas e islas Atlánticas y su comparación con niveles de otras colonias tales como el delta del Ebro, Medes, Columbretes y Mar Menor. Los niveles de testosterona varían entre las colonias, sin un perfil concreto, siendo Chafarinas la colonia con los niveles más bajos de testosterona mientras que islas Atlánticas destaca por tener las concentraciones más elevadas. Los niveles de estradiol son similares entre las colonias, con niveles más elevados en el delta del Ebro y en islas Atlánticas. Se necesita realizar más estudios para determinar las correlaciones entre los niveles de hormonas y contaminantes, y definir cómo contribuye

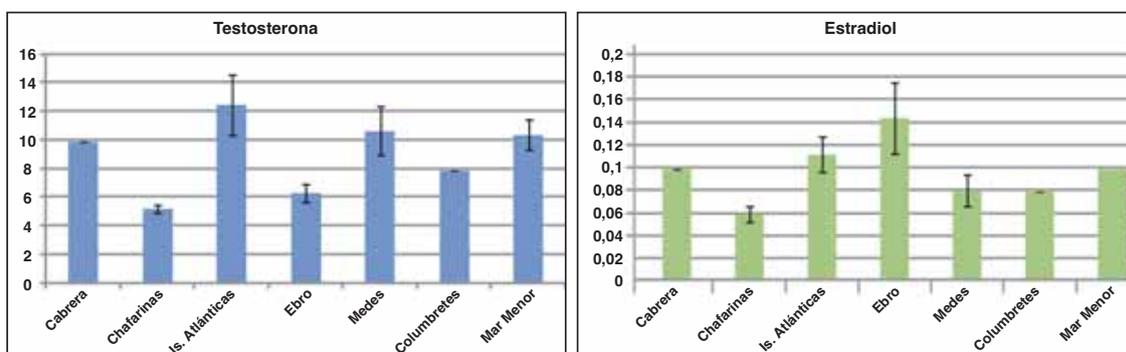


Figura 3. Niveles de testosterona y estradiol (ng mL<sup>-1</sup>) en las 3 colonias estudiadas, y comparación con otras colonias.

Figure 3. Concentration of testosterone and estradiol (ng mL<sup>-1</sup>) in the 3 studied colonies and comparison with other sites.

el hábitat y la dieta de los organismos en la disrupción endocrina.

#### Contribución al inventario nacional de COP de forma sistemática

El presente estudio ha permitido avanzar en los conocimientos sobre la presencia e impacto de COP en dos parques nacionales y en el Refugio de Caza de las Islas Chafarinas. Esta información es importante desde dos puntos de vista, primero por haber ratificado España el convenio de Estocolmo, y por tanto los resultados obtenidos en el marco de este proyecto pueden contribuir al inventario de COP de muestras biológicas de España. En segundo lugar, la presencia de COP en zonas de elevado grado de protección ha permitido determinar el impacto de la contaminación en cada parque estudiado. Finalmente, se dispone de las herramientas de campo y de laboratorio necesarias para realizar un seguimiento a largo plazo de los niveles de COP utilizando los huevos de gaviota como indicadores de contaminación ambiental.

## CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un protocolo analítico integrado capaz de identificar 73 contaminantes en huevos de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*) a niveles de pg/g de peso fresco. También se ha desarrollado un protocolo de toma de muestra basado en la recogida de 12 huevos de tres sub-

zonas de cada colonia para tener una muestra representativa que permita obtener resultados fiables de los niveles de contaminación por COP.

Se ha realizado un seguimiento de los niveles de COP durante el periodo 2010-2012 utilizando huevos de gaviota como bioindicadores de contaminación ambiental. Todas las colonias estudiadas están afectadas por la presencia de COP, lo cual es muy representativo e indica la necesidad de aumentar las medidas de protección en estos ecosistemas frente a la contaminación antropogénica. Las colonias mediterráneas (Cabrera y Chafarinas) presentan niveles de contaminación superiores a islas Atlánticas, debido al carácter cerrado de este mar que resulta en una mayor acumulación de COP en biota.

El uso de huevos de gaviota representa un método no-invasivo de control de la contaminación por COP que permite determinar diferencias geográficas y tendencias temporales. Los bifenilos policlorados han sido los compuestos más ubicuos y detectados en concentraciones más elevadas, especialmente en islas Chafarinas donde contribuyen en un 91% del total de COP detectados. Los bifenilos policlorados son también ubicuos en los archipiélagos de Cabrera e islas Atlánticas, aunque estas colonias presentan una mayor contribución de los COP emergentes tales como los compuestos perfluorados, los difenil éteres polibromados y las cloroparafinas. Las dioxinas están presentes en huevos de gaviota en concentraciones hasta siete veces más elevadas que los máximos legislados para huevos de ga-

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012*

llina. Finalmente, la presencia de pesticidas organoclorados es baja en todas las colonias estudiadas, lo que significa que las medidas de prohibición del uso de estos compuestos en actividades agrícolas han sido efectivas.

El impacto de los COP en las tres zonas de estudio es en general elevado, pudiendo conllevar disrupciones endocrinas, neurotoxicidad o carcinogenicidad en especies más vulnerables o amenazadas que conviven con la gaviota patiamarilla. En cuanto a disrupción endocrina, se han determinado los niveles de estradiol y testosterona en huevos de gaviota y se han observado diferencias entre colonias, indicando que la acción conjunta de los COP puede afectar al desarrollo embrionario o diferenciación sexual.

La integración de datos químicos, toxicológicos y ecológicos permite evaluar el riesgo de los COP en cada zona, lo que contribuye a diseñar un plan de control y contención de la contaminación química en estas zonas protegidas y de gran interés ecológico. Estas medidas de mejora de la gestión ambiental incluyen la restricción del uso de ciertos compuestos químicos, la eliminación de zonas contaminadas como por ejemplo vertederos, el control de vertidos urbanos e industriales y un control de las emisiones de contaminantes a la atmósfera que repercuten sobre la calidad del medio acuático. Para ello, es imprescindible un control a largo plazo de los niveles e COP que

permita identificar las fuentes y el impacto sobre los ecosistemas marítimo-terrestres.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a la colaboración del personal del Parque Nacional Marítimo Terrestre de las Islas Atlánticas de Galicia, del Parque Nacional Marítimo Terrestre del Archipiélago de Cabrera y del Refugio Nacional de Caza de las Islas Chafarinas. Especialmente queremos destacar el apoyo de Jose Bouzas, Director del Parque Nacional de Islas Atlánticas, y de Cristina García y guardas del Parque que han estado pendientes del inicio del periodo de las puestas y han colaborado en los muestreos anuales. Agradecemos también el apoyo constante de Javier Zapata y de los técnicos del Refugio de Caza de Islas Chafarinas que han realizado los muestreos y colaborado en la extracción de sangre de la gaviota patiamarilla para determinar la transferencia de COP de las hembras a sus puestas. Finalmente agradecemos al Director del Parque Nacional de Cabrera el contacto de Miguel McMinn que realizó el muestreo durante 2010. Este estudio fue financiado por el Organismo Autónomo Parques Nacionales (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (proyecto 2009/038).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIADOU, V., KONSTANTINOOU, K., GOUTHER, V., SAKELLARIDES, T.M., ALBANIS, T.A. & BINTOUDI, E. 2007. PCB Levels and Accumulation Patters in Waterbird Eggs and in Their Prey at Lake Kerkini, a North- Eastern Mediterranean Wetland of International Importance. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 53:249-260.
- BORDAJANDI, R, ABAD, E., RIVERA, J. & JIMÉNEZ, B. 2005. Evaluation of organochlorine compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) and their main prey (*Columbia livia*) inhabiting central Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:2088-2093.
- BUSTNES, J.O., ERIKSTAD, K.E., BAKKEN, V., MEHLUM, F. & SKAARE, J.U. 2000. Feeding Ecology and the Concentration of Organochlorines in Glaucous Gulls. *Ecotoxicology* 9:179-186.
- BUSTNES, J.O., FAUCHALD, P., TVERAA, T., HELBERG, M. & SKAARE, J.U. 2008B. The potential impact of environmental variation on the concentrations and ecological effects of pollutants in a marine avian top predator. *Environmental International* 34, 193-201.

LACORTE, S. Y COLS. «Evaluación y control de los contaminantes orgánicos persistentes en gaviotas nidificantes»

- BUSTNES, J.O., FAUCHALD, P., TVERAA, T., HELBERG, M. & SKAARE, J.U. 2008. The potential impact of environmental variation on the concentrations and ecological effects of pollutants in a marine avian top predator, *Environment International* 34:193-201.
- CASTELLS, P., PARERA, J., SANTOS, F.J. & GALCERAN, M.T. 2008. Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere* 70:1552-1562.
- COMMISSION REGULATION (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs.
- CORTINOVIS, S., GALASSI, S., MELONE, G., SAINO, N., PORTE, C. & BETTINETTI, R. 2008. Organochlorine contamination in Crested Grebe (*Podiceps cristatus*). Effects on eggshell thickness and egg steroid levels. *Chemosphere* 73:320-325.
- CRISTALE, J., QUINTANA, J., CHALER, R., VENTURA, F. & LACORTE, S. 2012. Gas Chromatography/Mass Spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water. *Journal of Chromatography A* 1241:1-12.
- FIEDLER, H. 2007. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Chemosphere* 67:S96-S108.
- GÓMARA, B., GONZÁLEZ, M.J., BAOS, R., HIRALDO, F., ABAD, E., RIVERA, J. & JIMÉNEZ, B. 2008. Unexpected high PCB and total DDT levels in the breeding population of red kite (*Milvus milvus*) from Doñana Natinal Park, South-western Spain. *Environment International* 34:73-78.
- GÓMEZ-CANELA, C., VICENTE, J., ECHAVARRI, B., PORTE, C., LACORTE, S. 2011. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain). *Marine Pollution Bulletin* 62:948-955.
- GONZALEZ, M.J., FERNANDEZ, M.A. & HERNANDEZ, L.M. 1991. Levels of Chlorinated Insecticides, Total PCBs and PCB Congeners in Spanish gull eggs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 20:343-348.
- GONZÁLEZ-SOLIS, J., SANPERA, C. & RUIZ, X. 2002. Metals and selenium as bioindicators of geographic and trophic segregation in giant petrels *Macronectes* spp. *Marine Ecology Progress Series* 244:257-264.
- GUITART, R., CLAVERO, R, MATEO, R. & MÁÑEZ, M, 2005. Levels of persistent organochlorine residues in eggs of greater flamingos from the Guadalquivir marshes (Doñana), Spain. *J. Environment Science and Health B* 40:753-760.
- HURK, P., WILEY, P.E., LAVOIE, E.T., GRASMAN, K.A. & BOWERMAN, W. 2007. Activity patterns of biotransformation enzymes in juvenile chickens after in ovo dosage of PCB126, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 146(3):301-307.
- JIMÉNEZ, B., MERINO, R., ABAD, E., RIVERA, J. & OLIE, K. 2007. Evaluation of Organochlorine compounds (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs) in the Two Raptor Species Inhabiting a Mediterranean Island in Spain. *Evaluation of Organochlorine Compounds* 9:61-68.
- LACORTE, S., RALDÚA, D., MARTÍNEZ, E., NAVARRO, A., DIEZ, S., BAYONA, J.M. & BARCELÓ, D. 2006. Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). *Environmental Pollution* 140:471-482.
- MARTINEZ-LOPEZ, E., MARIA-MOJICA, P., MARTINEZ, J.E., CALVO, J.F., WRIGHT, J., SHORE, R.F., ROMERO, D. & GARCIA-FERNANDEZ, A.J. 2007. Organochlorine residues in booted eagle (*Hieraaetus pennatus*) and goshawk (*Accipiter gentilis*) eggs from southeastern Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26:2373-2378.
- MORALES, L., MARTRAT, M.G., OLMOS, J., PARERA, J., VICENTE, J., BERTOLERO, A., ÁBALOS, M., LACORTE, S., SANTOS, J. & ABAD, E. 2012. Persistent Organic Pollutants in gull eggs of two species (*Larus michahellis* and *Larus audouinii*) from the Ebro delta. *Chemosphere* 88(11):1306-1316.
- NEWSTED, J.L., COADY, K.K., BEACH, S.A., BUTENHOFF, J.L., GALLAGHER, S. & GIESY, J.P. 2007. Effects of perfluorooctane sulfonate on mallard and northern bobwhite quail exposed chronically via the diet. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 23:1-9.



*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2009-2012*

- WHO, 1989: World Health Organization. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Environmental Health Criteria Document No. 88, Geneva (1989).
- PASTOR, D., JOVER, L., RUIZ, X. & ALBAIGÉS, J. 1995. Monitoring organochloride pollution in Audouin's gull eggs: the relevance of sampling procedures. *The Science of Total Environment* 162:215-223.
- PASTOR, D., RUIZ, X., BARCELÓ, D. & ALBAIGÉS, J. 1995. Dioxins, Furans and AHH- Active PCB congeners in eggs of two gull species from the western Mediterranean. *Chemosphere* 31:3397-3411.
- SÁNCHEZ-ÁVILA, J., TAULER, R. & LACORTE, S. 2012. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: sources distribution and potential risk. *Environmental International* 46:50-62.
- STICKEL, F. & WIEMEYER, S. 1973. Pesticide Residues in eggs of Wild Birds: Adjustment for Loss of Moisture and Lipid. *Bulletin of Environment Contamination & Toxicology* 9:193-196.
- STOCKHOLM CONVENTION, COP4 FINAL, EARTH NEGOTIATION BULLETIN 15, 174, 11<sup>TH</sup> MAY 2009.
- VERBOVEN, N., VERREAULT, J., LETCHER, R.J, GRABIELSEN, G.W. & EVANS, N.P. 2008. Maternally derived testosterone and 17-estradiol in the eggs of Arctic-breeding glaucous gulls in relation to persistent organic pollutants. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 148:143-151.

