

Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013

EVALUACIÓN DEL IMPACTO SOBRE LA FAUNA DEL PARQUE NACIONAL DE DOÑANA ASOCIADO AL USO DE NUEVOS CONTAMINANTES RETARDANTES DE LLAMA

ETHEL ELJARRAT¹, ENRIQUE BARÓN¹, CRISTINA BOSCH¹, MANUEL MÁÑEZ²,
ANA ANDREU², FABRIZIO SERGIO³, FERNANDO HIRALDO³ Y DAMIÀ BARCELÓ^{1,4}

RESUMEN

Durante las últimas décadas se ha incrementado la preocupación respecto a los problemas ambientales generados por familias de contaminantes orgánicos persistentes, tales como los retardantes de llama halogenados (HFRs). Los HFRs tienen la capacidad de bioacumularse y biomagnificarse en las cadenas tróficas donde los niveles pueden amplificarse de un nivel trófico al siguiente. Los estudios científicos llevados a cabo sobre los HFRs «clásicos» han conllevado a la prohibición de su uso. Por consiguiente, nuevos HFRs, los llamados HFRs «emergentes» aparecen en el mercado industrial. Dado que sus propiedades físico-químicas son muy similares a las de los prohibidos, es de esperar que su impacto ambiental sea similar al que han tenido sus predecesores. El presente proyecto tiene como objetivo evaluar el impacto ambiental de dichos HFRs en el Parque Nacional de Doñana, y más concretamente en las aves que lo habitan.

Para ello, se han analizado muestras ambientales y de biota. En lo que se refiere a las muestras ambientales, se detectaron niveles de HFRs en todas las muestras analizadas, mostrándose la ubicuidad de dichos contaminantes en el área del Parque de Doñana. Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de la biodisponibilidad de los contaminantes. Dicha biodisponibilidad quedó contrastada con el estudio de los niveles de HFRs en biota, concretamente en muestras de huevos de aves. Se detectaron los HFRs en todas las muestras analizadas, destacando que los niveles de los HFRs «clásicos» en las diferentes especies de aves fueron similares a los de los «emergentes». Asimismo, se realizaron estudios de isótopos estables para evaluar la biomagnificación de los contaminantes, observándose que tanto los «clásicos» como los «emergentes» se biomagnifican a lo largo de las cadenas tróficas. Por último, el estudio de tendencias temporales de niveles de contaminación en huevos de aves indica que los niveles de los HFRs ya prohibidos han descendido en los últimos 10 años.

Palabras clave: Biomagnificación, Cigüeñas, Decloranos, HBCD, PBDEs, Rapaces.

¹ Unidad de Calidad del Agua y Suelos, Departamento de Química Ambiental, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA), CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, España. eeeqam@cid.csic.es, ebgqam@cid.csic.es, cristinaboschorea@gmail.com, dbcqam@cid.csic.es

² Equipo de Seguimiento de Procesos Naturales, Estación Biológica de Doñana (EBD), CSIC, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, España. mmanez@ebd.csic.es, acandreu@ebd.csic.es

³ Departamento de Biología Aplicada, Estación Biológica de Doñana (EBD), CSIC, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, España. fsergio@ebd.csic.es, hiraldo@ebd.csic.es

⁴ Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA), Edificio H2O, Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Girona, Emili Grahit 101, 17003 Girona, España.

SUMMARY

During the last decades there is an increase of concerns about environmental problems generated by families of persistent organic pollutants such as halogenated flame retardants (HFRs). These pollutants have the ability to bioaccumulate and biomagnify in food chains where levels may be amplified from one trophic level to the next one. Scientific studies conducted on «classical» HFRs have led to their ban. Therefore, new HFRs, called «emerging» HFRs appear in the industrial market. Since their physico-chemical properties are very similar to those of the forbidden, it is expected that their environmental impact will be similar to its predecessors. This project aims to assess the environmental impact of such HFRs in the Doñana National Park, particularly in birds that inhabit it.

In this context, we have analyzed environmental and biota samples. As regards to environmental samples, levels of HFRs were detected in all samples tested, showing the ubiquity of these pollutants in the Doñana Park area. Furthermore, a study of the bioavailability of the pollutants was carried out. The bioavailability was contrasted with the study of HFR levels in biota, particularly in samples of bird eggs. HFRs were detected in all samples tested highlighting that levels of «classical» HFRs were similar to those of the «emerging» HFRs in the different bird species. In addition, stable isotope studies were performed to assess the biomagnification of contaminants, noting that both «classical» and «emerging» biomagnify along food chains. Finally, the study of temporal trends in concentration levels in bird eggs indicates that levels of HFRs banned have fallen in the past 10 years.

Key words: Biomagnification, Dechloranes, HBCD, PBDEs, Raptors, Storks.

INTRODUCCIÓN

El Parque Nacional de Doñana es un mosaico de ecosistemas que albergan una biodiversidad única en Europa. Destaca sobre todo la marisma, de extraordinaria importancia como lugar de paso, cría e invernada para miles de aves europeas y africanas. Habitualmente se encuentran en el parque unas 360 especies de aves, de las cuales 127 se reproducen en el mismo parque. Desde el desastre ecológico de la presa de Aznalcóllar en el año 1998, la concienciación sobre los riesgos medioambientales a los que está expuesto el espacio natural de Doñana ha aumentado. Además, estas áreas de importante valor ecológico, suscitan un interés especial ya que representan importantes refugios para especies de fauna en peligro. Dentro de las diferentes especies, aquéllas que se hallan en niveles superiores dentro de la cadena trófica son especialmente sensibles a los efectos nocivos de los contaminantes orgánicos persistentes (POPs). Durante años, diversos estudios se han

centrado en evaluar el efecto de algunas familias de POPs en diversas especies de aves rapaces, como por ejemplo, el descenso de la población asociado a los niveles de compuestos organoclorados. Es el caso de los estudios de diclorodifenildicloroetileno (DDE) y diversas poblaciones de halcones peregrinos (*Falco peregrinus*) (CADE *et al.*, 1988), así como de águilas pescadoras (*Pandion haliaetus*) (CLARK *et al.*, 2001) o de águilas americanas (*Haliaeetus leucocephalus*) (ELLIOT *et al.*, 1996). Sin embargo, los estudios sobre la problemática ambiental de los POPs asociado al Parque Natural de Doñana, son prácticamente inexistentes.

Cuando la comunidad científica trata sobre los efectos de la contaminación sobre las poblaciones y comunidades, es necesario prestar especial atención a los POPs. La importancia del estudio de este tipo de compuestos radica no tan solo en su carácter tóxico, sino también en su carácter persistente ya que ello conlleva una mayor capacidad de dispersión en la naturaleza. La pro-

blemática ambiental y de carácter global de los POPs conllevó a que se establecieran medidas de control a nivel internacional que concluyeron con el establecimiento de ciertas prohibiciones y restricciones adoptadas en la Convención de Estocolmo celebrada en mayo de 2001. En ella se decidieron las medidas a seguir para el control de 12 conocidos POPs (*Dirty Dozen*): aldrina, clordano, diclorodifeniltricloroetano (DDT), dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, Mirex, toxafeno, bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs). Sin embargo, no de menor importancia fue la intención de ir incrementando la lista con nuevas familias de POPs, a medida que las evidencias científicas indiquen la necesidad del control ambiental de las mismas. Así pues, en los últimos años, la comunidad científica ha mostrado un gran interés en el estudio de nuevas familias de POPs. De entre ellas, destaca el grupo de los retardantes de llama halogenados (HFRs).

Los HFRs constituyen un grupo diverso de sustancias químicas elaboradas por el hombre que se suelen incorporar en materiales como los plásticos o que se suelen utilizar en el tratamiento de textiles y otros productos con el fin de hacerlos resistentes a la combustión. Como tales, desempeñan un papel importante en la seguridad contra el fuego de los productos, si bien a expensas de sustanciales emisiones al medio ambiente a la vez que provocando preocupaciones en materia de salud. De los diferentes HFRs utilizados, los que han recibido un interés especial durante los últimos años han sido los PBDEs y, posteriormente el hexabromociclododecano (HBCD) (Figura 1). Estos HFRs son sustancias químicas medioambientalmente persistentes y altamente bioacumulativas. Su fabricación y uso como aditivos en plásticos y en otros polímeros, en los que no se hallan fuertemente adheridos a la matriz del polímero, ha llevado a una situación en la que estos compuestos están ampliamente distribuidos en el medio ambiente. Se pueden detectar PBDEs en el aire y en casi cualquier parte del medio ambiente, incluidos los fangos de depuradora, sedimentos, en peces de agua dulce y marina, en los huevos de aves, en ballenas de océanos profundos y en el Ártico, e incluso en humanos. Si bien se considera que la

toxicidad aguda de los PBDEs es baja, se ha asociado la exposición crónica a determinados PBDEs (especialmente en el vientre materno) con un desarrollo anormal del cerebro y del esqueleto en animales así como posibles impactos a largo plazo sobre la memoria, el aprendizaje y el comportamiento (ERIKSSON *et al.*, 2001). Los PBDEs también exhiben propiedades de disrupción endocrina, al interactuar tanto con los sistemas hormonales estrógeno y tiroideo, bien como compuesto principal o como metabolitos (LEGLER y BROUWER, 2003). También se han descrito efectos sobre el sistema inmunológico (BIRNBAUM y STASKAL, 2004).

Los PBDEs han sido utilizados ampliamente y es por ello que han sido objeto de numerosos estudios que han conllevado a su prohibición en Europa. A raíz de dicha prohibición, durante los últimos años se ha incrementado el uso de otros HFRs alternativos. Estos nuevos compuestos son de propiedades físico-químicas muy similares a los prohibidos PBDEs, por lo que es de esperar que su impacto ambiental sea similar al que han tenido sus predecesores. Sin embargo, los datos de su presencia y comportamiento ambiental son muy escasos, no solo a nivel nacional, sino también a nivel internacional.

El término HFR «*emergente*» engloba, por un lado a las familias de compuestos que se están utilizando últimamente como sustitutos de las formulaciones prohibidas de PBDEs, donde podemos encontrar compuestos como el hexabromobenceno (HBB), el pentabromoetilbenceno (PBEB) o el decabromodifeniletano (DBDPE) (Figura 1); y por el otro, a familias de compuestos utilizadas desde hace décadas, pero de las cuales no ha sido hasta hace escasos años en que se ha determinado su presencia en el medio ambiente, donde encontramos la familia de los de cloranos (Decloran 602, Decloran 603, Decloran 604 y Decloran Plus (DP)) (Figura 1), los cuales se llevan utilizando desde los años 60 a raíz de la prohibición del Mirex. La base de datos sobre la incidencia ambiental de estos HFRs «*emergentes*» es pequeña. Sin embargo, los escasos datos disponibles ya muestran que están presentes en muchos compartimentos ambientales, incluida la biota.

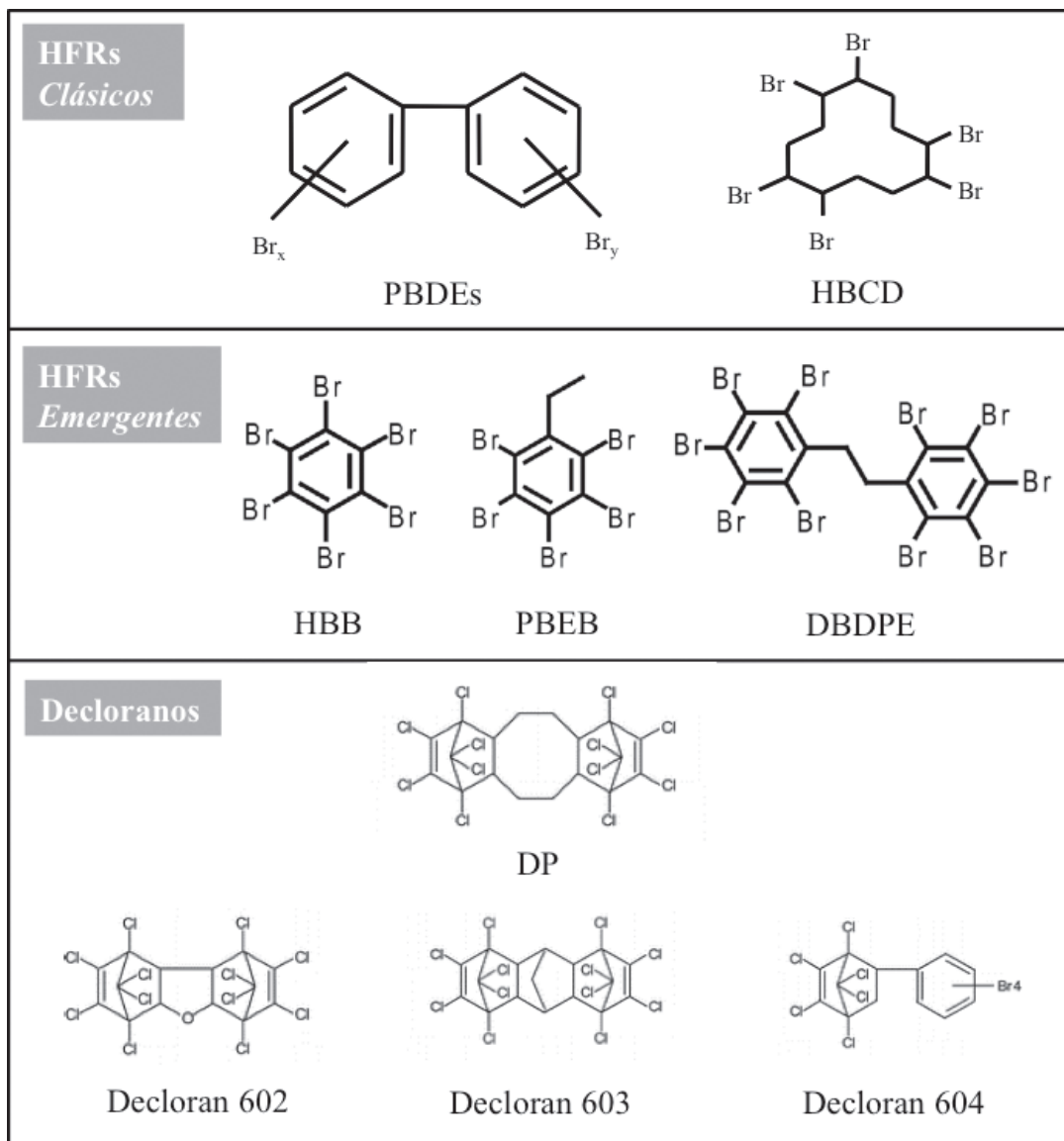


Figura 1. Estructuras moleculares de los diferentes HFRs incluidos en el estudio.

Figure 1. Molecular structures of the different HFRs included in this study.

Por todo lo expuesto, la finalidad del presente proyecto es evaluar el impacto sobre la fauna del Parque Nacional de Doñana asociado al uso de nuevos contaminantes retardantes de llama. Además, y dado que en el pasado tampoco se han llevado a cabo estudios sobre los HFRs «clá-

sicos» (PBDEs y HBCD) en el Parque, también se evaluará el impacto de éstos. De esta manera, se pretende:

- (i) desarrollar métodos de análisis sensibles y fiables para la determinación de diversas

- clases de HFRs «*emergentes*» en diferentes matrices;
- (ii) analizar los niveles de retardantes de llama en muestras de huevos infértiles de diferentes especies de aves a fin de evaluar el impacto medioambiental sobre la fauna;
 - (iii) estudiar el comportamiento de los retardantes de llama emergentes a lo largo de la cadena trófica, para obtener datos sobre su biodisponibilidad y bioacumulación;
 - (iv) evaluar la tendencia temporal de los niveles de concentración de los diferentes HFRs.

MATERIAL Y MÉTODOS

Desarrollo del método analítico

El primer paso para conseguir los objetivos propuestos en este proyecto y dar respuesta a algunas de las muchas incógnitas que plantean los contaminantes *emergentes* es desarrollar métodos analíticos para su determinación en diversas matrices, tanto ambientales como bióticas. Así, se ha desarrollado un método analítico capaz de analizar la familia de los dechloranos, incluyendo los dos isómeros del Dechloran Plus (*syn* y *anti*), el Dechloran 602, 603 y 604. En un primer paso, se desarrolló una metodología similar a la utilizada para el análisis de PBDEs, basada en el uso de la cromatografía de gases

acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) (ELJARRAT *et al.*, 2002). Sin embargo, la sensibilidad del método no era suficiente para poder llegar a detectar los niveles ambientales. Por eso, se decidió desarrollar un nuevo método, basado esta vez en GC acoplado a espectrometría de masas en tándem (MS-MS) a fin de lograr aumentar sensibilidad y selectividad del método (BARÓN *et al.*, 2012). Como puede observarse en la Tabla 1, los parámetros analíticos del método desarrollado son aceptables: las recuperaciones van entre el 65 y 114%, siempre dentro del margen aceptable de 40 a 120%; y la reproducibilidad queda verificada con los valores de desviación estándar relativa siempre inferiores al 20%. En cuanto a la sensibilidad, destacar la mejora obtenida al pasar de trabajar con MS a MS-MS: los límites de detección mejoran de 9 a 24 veces para los sedimentos, de 19 a 320 veces para los fangos de depuradora y de 3 a 36 veces para las muestras de biota.

Muestreos

A lo largo de los tres años de duración del proyecto, se han llevado a cabo diversos muestreos planteados en base a diferentes objetivos.

Estudio de la cadena trófica. Este muestreo se llevó a cabo en Junio de 2011 en Caño Mayor y Casa Neves. Se recogieron muestras de sedimentos (3 muestras), carpas juveniles (3 muestras), can-

	Sedimento				Fango de depuradora				Muestras de Biota			
	Rec. (%)	RSD (%)	MDL (pg/g dw)		Rec. (%)	RSD (%)	MDL (pg/g dw)		Rec. (%)	RSD (%)	MDL (pg/g lw)	
			MS-MS	MS			MS-MS	MS			MS-MS	MS
Dec 602	114	4.3	1.3	16	60	12	1.8	575	97	12	21	278
Dec 603	86	5.7	0.1	1.6	66	10	1.2	36	88	22	7.3	24
Dec 604	65	5.7	0.2	4.6	57	11	2.9	645	99	14	7.0	252
syn-DP	86	7.5	0.3	2.3	76	7.0	1.7	32	86	2.8	5.5	21
anti-DP	104	11	0.2	2.1	72	6.4	1.4	42	82	4.8	2.3	20

Tabla 1. Parámetros analíticos del método de análisis de dechloranos mediante MS y MS-MS para diferentes matrices. (Rec. = Recuperación; RSD = Desviación estándar relativa; MDL = Límite de detección del método; dw = peso seco; lw = peso lipídico).

Table 1. Analytical parameters of the analytical method for dechlorane analysis by MS and MS-MS for different matrices. (Rec. = Recovery; RSD = Relative standard deviation; MDL = Detection limit of the method; dw = dry weight; lw = lipid weight).



Figura 2. Imágenes de la toma de muestra en Caño Mayor y Casa Neves.
Figure 2. Images of sampling carried out at Caño Mayor and casa Neves.

grejos rojo americano adultos (6 muestras), barbos (1 muestra) y lisas (3 muestras) (Figura 2).

Estudio en huevos de aves. Los muestreos se llevaron a cabo en la primavera de 2011 y 2012, aunque también se analizaron muestras recolectadas antes del inicio del proyecto, en la campaña de la primavera de 2010. En total, se recogieron y analizaron un total de 115 muestras de huevos no eclosionados, correspondientes a 14 especies diferentes, agrupadas en los siguientes órdenes: falconiformes, estrigiformes, ciconiiformes, charadriiformes y anseriformes (Tabla 2).

Estudio de tendencias temporales. El objetivo de este estudio era valorar las tendencias temporales en los niveles de concentración de los HFRs prohibidos y de los «emergentes». Para ello, se aprovecharon algunas de las muestras recolectadas para el estudio en huevos de aves durante los años 2011-12 (muestras contemporáneas), y se recuperaron muestras archivadas que habían sido recolectadas entre los años 1999 y 2003. En total, se analizaron 108 muestras correspondientes a tres especies diferentes recolectadas en dos periodos distintos de tiempo (Figura 3): ci-

güeña blanca (*Ciconia ciconia*), milano negro (*Milvus migrans*) y flamenco común (*Phoenicopterus roseus*).

RESULTADOS

Bioacumulación a lo largo de la cadena trófica

En primer lugar, mencionar que se hallaron niveles de contaminación en Casa Neves algo superiores a los hallados en Caño Mayor. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las matrices recolectadas en Casa Neves. Mencionar que, como es habitual en las muestras de sedimentos, el aporte mayoritario de PBDEs corresponde al deca-BDE-209. Además, se incluyen los valores obtenidos en las muestras de huevos de cigüeña recolectados en el mismo año y que corresponden a la colonia de cigüeñas que se alimenta en la zona muestreada. Como puede observarse, los niveles de PBDEs aumentan desde los 18-19 ng/g de peso lipídico (lw) de lisas y barbos, hasta los 38 ng/g lw hallados en las muestras de cigüeñas. Por lo que estos datos indicarían que los PBDEs se biomagnifican a lo largo de la cadena trófica.

Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013

Orden	Especie	Nombre Científico	N	Hábitos alimenticios	Comportamiento migratorio
Falconiformes	Milano negro	<i>Milvus migrans</i>	22	Depredador y carroñero. Se alimenta de conejos jóvenes y enfermos, reptiles, anfibios, peces, insectos, carroña, restos de comida humana.	Migratorias, invernada en el África subsahariana.
	Milano real	<i>Milvus milvus</i>	2	Depredador y carroñero. Se alimenta de pequeños o medianos mamíferos, aves, reptiles, anfibios, insectos grandes, carroña y restos de comida humana.	Residente y dispersiva.
	Aguilucho lagunero occidental	<i>Circus aeruginosus</i>	1	Se alimenta principalmente de aves de tamaño medio, y también de mamíferos, especialmente de roedores y conejos.	Dispersiva.
	Águila calzada	<i>Águila pennata</i>	6	Se alimenta principalmente de aves de tamaño medio, conejos, reptiles y ocasionalmente de insectos grandes.	Migratorias, invernada en el África subsahariana (algunos ejemplares excepcionalmente en Doñana).
	Cernícalo vulgar	<i>Falco tinnunculus</i>	13	Sus presas suelen ser pequeños mamíferos, pequeños pájaros, reptiles e insectos.	Residente o parcialmente migratorias o dispersivas (especialmente los juveniles).
	Elanio azul	<i>Elanus caeruleus</i>	1	Se alimenta de mamíferos de pequeño tamaño, pequeños pájaros y lagartijas.	Principalmente residente, pero algunos hacen movimientos erráticos.
Ciconiiformes	Morito común	<i>Plegadis falcinellus</i>	4	Se alimenta principalmente de escarabajos acuáticos y larvas de libélula. También de salamandras y de carpas.	Migratorias y dispersiva. Parte de la población invernante en Doñana.
	Garza imperial	<i>Ardea purpurea</i>	3	Se alimenta principalmente de carpas y de escarabajos acuáticos. De vez en cuando, de pájaros.	Migratorias, invernada en el África subsahariana.
	Cigüeña blanca	<i>Ciconia ciconia</i>	34	Se alimenta de cangrejos rojos, de grandes insectos, roedores, serpientes, lagartos, ranas, peces, huevos de aves y pichones, restos de comida humana.	Principalmente migratorio, aunque una parte de la población es residente.
Strigiformes	Lechuza común	<i>Tyto alba</i>	1	Se alimenta principalmente de pequeños mamíferos y pequeñas aves.	Residente, pero las aves jóvenes hacen movimientos dispersivos.
Charadriiformes	Gaviota picofina	<i>Chroicocephalus genei</i>	3	Principalmente de peces e invertebrados.	Principalmente migratorio, aunque una pequeña parte de la población es residente.
	Gaviota reidora	<i>Chroicocephalus ridibundus</i>	7	Principalmente insectos y lombrices de tierra, pero complementado con material vegetal y basura doméstica o industrial.	Dispersiva o parcialmente migratoria.
	Pagaza piconegra	<i>Gelochelidon nilotica</i>	8	Se alimenta principalmente de insectos y crustáceos. También de anfibios y peces.	Migratorias, invernada en el África subsahariana.
Anseriformes	Ánade friso	<i>Anas strepera</i>	10	La mayor parte de su dieta se compone de plantas (raíces, hojas, tubérculos, yemas y semillas de plantas acuáticas) y algas, así como de material de origen animal.	Residente.

Tabla 2. Inventario de las muestras recolectadas, hábitos alimenticios y comportamiento migratorio de las 14 especies de aves en estudio.

Table 2. Sample inventory, feeding and migratory behavior of the 14 bird species under study.

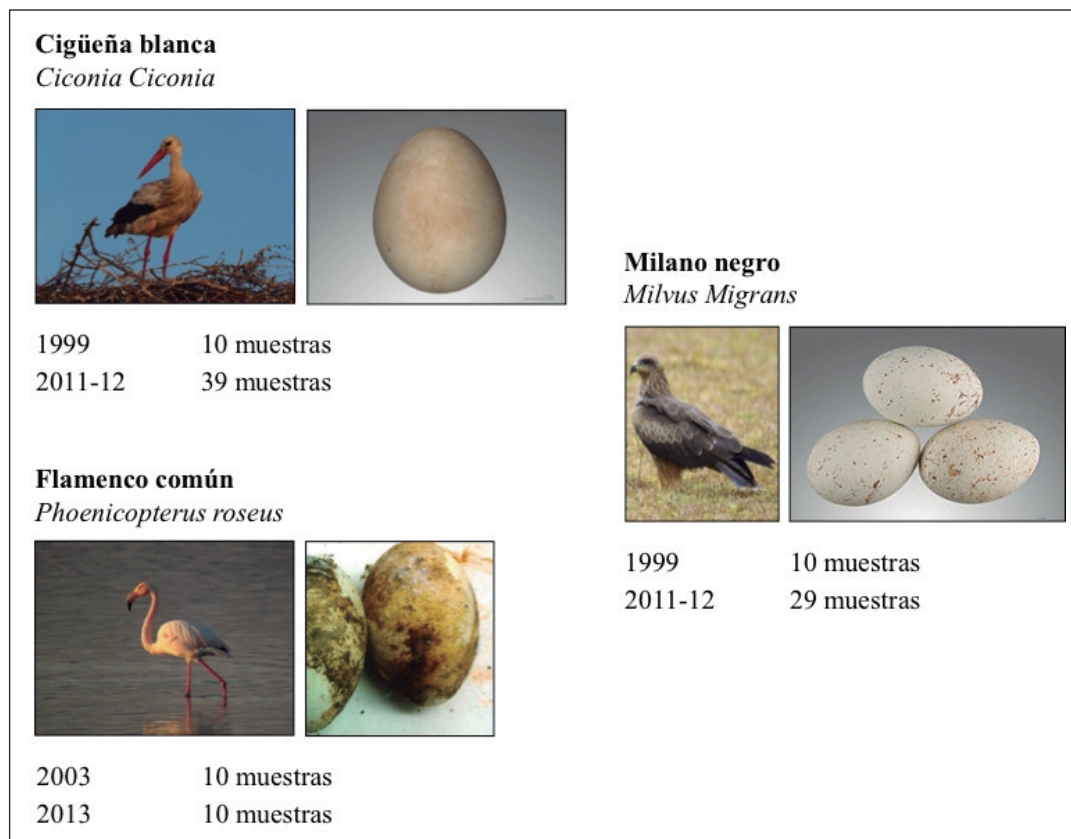


Figura 3. Resumen de las muestras analizadas para el estudio de tendencias temporales.

Figure 3. Summary of samples analysed for the time trend study.

		Σ PBDEs
Sedimento	n = 1	31,2 ng/g dw
Lisas	n = 3	17,8 ng/g lw
Barbos	n = 1	18,5 ng/g lw
Cangrejo rojo americano	n = 3	33,2 ng/g lw
Cigüeñas	n = 24	37,6 ng/g lw

Tabla 3. Niveles promedio de concentración de los PBDEs detectados en las diferentes matrices muestreadas en Casa Neves.

Table 3. Mean concentration levels of PBDEs detected in the different matrices sampled at Casa Neves.

Niveles en huevos de aves

En primer lugar, destacar que los contaminantes fueron detectados en el 100% de las muestras, reflejando la ubicuidad de los mismos (BARÓN *et al.* 2014). Se detectaron PBDE en todas las especies, con niveles totales que van desde 1.40 (gaviota reidora) a 90,7 ng/g lw (cigüeña blanca) (Tabla 4). La especie más contaminada fue la cigüeña blanca, con un valor medio de 34.5 ng/g lw, seguido de la garza imperial (23,6 ng/g lw) y el aguilucho lagunero occidental (23,4 ng/g lw). Las especies menos contaminadas fueron las charadriiformes, anseriformes y strigiformes, con valores prome-

Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013

dio entre 5,03 y 6,62 ng/g lw. Sin embargo, el valor más bajo de ΣPBDEs correspondió a la única muestra disponible de elanio azul (1,72 ng/g lw). Es interesante destacar también la distribución de congéneres de PBDEs, observándose una contribución prioritaria del deca-BDE-209. Esta misma situación ya fue observada en un estudio previo llevado a cabo en el Parque de Doñana (MUÑOZ-ARNANZ *et al.* 2011).

Los tres BFRs emergentes incluidos en el estudio, HBB, PBEB y DBDPE, no se detectaron en ninguna muestra. Por otro lado, de la familia de los decloranos, se detectaron el Dec 602, Dec 603 y DP, mientras que el Dec 604 no se detectó en ninguna muestra. Los decloranos se detectaron en todas las especies con concentraciones totales que van desde 0,77 hasta 260 ng/g lw (Tabla 5).

	Especie	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-209	SPBDEs	% BDE-209
Falconiformes	Milano negro	3,69 (3,88) nd-14,3	nd nd	7,26 (8,95) nd-13,6	3,42 (2,89) nd-7,38	9,90 (7,57) nd-22,1	13,6 (10,7) nd-39,7	78 (18) 38-100
	Milano real	1,55 nq-1,55	nd nd	nd nd	nd nd	12,7 (nd-12,7)	14,2 (nd-14,2)	89 (-)
	Aguilucho lagunero occidental	4,15	4,98	2,10	nd	12,2	23,4	52
	Águila calzada	3,96 (2,56) nq-7,78	3,98 (-) nd-3,98	2,00 (2,48) nd-4,80	4,93 (6,73) nd-9,69	10,4 (7,41) nd-18,7	18,3 (8,33) nd-30,7	54 (27) 17-83
	Cernicalo vulgar	3,32 (2,30) nd-7,59	nd nd	4,25 (0,57) nd-4,65	2,62 (1,57) nd-4,70	9,99 (8,57) nq-32,6	12,7 (9,37) nq-39,6	77 (29) 15-100
	Elanio azul	nq	nd	nd	nd	1,72	1,72	100
Ciconiiformes	Morito común	2,42 (1,01) 1,21-3,61	nd nd	nq nq	1,20 (0,72) nq-2,00	6,54 (2,29) 3,78-4,48	11,1 (2,39) 8,49-14,2	57 (9,7) 44-65
	Garza imperial	2,34 (1,07) nq-3,09	nd -	14,9 (5,13) 9,03-18,4	3,44 (0,34) nq-3,7	4,02 (-) nd-4,02	23,6 (9,45) 13,1-31,3	17 (-) 0-17
	Cigüeña blanca	5,08 (4,28) nd-21,3	1,69 (0,94) nd-2,75	8,31 (7,52) nd-22,9	1,70 (1,42) nd-4,82	29,2 (15,2) nq-49,8	34,5 (21,0) nq-90,7	80 (16) 50-100
Strigiformes	Lechuza común	nd	nd	nd	nd	5,20	5,20	100
Charadriiformes	Gaviota picofina	3,06 (1,56) 1,45-3,14	nd -	nd -	nd -	1,97 (0,61) 1,30-2,47	5,03 (1,00) 3,92-5,29	42 (21) 22-63
	Gaviota reidora	3,22 (1,49) nd-4,75	1,24 (1,05) nd-1,98	1,00 (0,04) nd-1,05	nd -	3,82 (1,98) 1,40-6,86	5,98 (1,99) 1,40-11,9	67 (32) 32-100
	Pagaza piconegra	2,14 (1,63) nq-4,97	nd -	nd -	nd -	4,75 (1,64) 2,92-8,25	6,62 (3,19) 3,69-13,2	79 (17) 60-100
Anseriformes	Ánade friso	2,17 (0,64) 1,26-2,97	1,85 (0,54) 1,08-2,53	nd -	nd -	1,65 (0,48) 0,96-2,26	5,66 (1,20) 3,70-7,23	36 (23) 19-100

Tabla 4. Valor promedio (expresado en ng/g lw), desviación estándar asociada y rango de concentraciones de PBDEs en las muestras de huevos de aves.

Table 4. Mean value (expressed in ng/g lw), associated standard deviation and range of PBDE concentrations in bird egg samples.

	Especie	Dec 602	Dec 603	syn-DP	anti-DP	DP Total	F _{anti}	ΣDeclaranos
Falconiformes	Milano negro	17,4 (7,98) nd-32,7	11,5 (7,80) 0,71-29,3	5,19 (3,42) nq-10,6	10,9 (7,24) nq-24,3	16,1 (10,4) nq-34,4	0,68 (0,06) 0,59-0,77	30,9 (19,1) 7,51-74,4
	Milano real	27,4 (1,06) 26,7-28,2	nq nq	4,50 (1,48) 3,46-5,55	14,0 (3,49) 11,5-16,5	18,5 (4,97) 15,0-22,0	0,76 (0,01) 0,75-0,77	45,9 (3,91) 43,2-48,7
	Aguilucho lagunero occidental	88,9	69,2	0,85	1,91	2,76	0,69	161
	Águila calzada	49,9 (-) nd-49,9	12,4 (4,90) nq-16,5	4,43 (2,99) 0,83-8,05	8,89 (5,12) 2,82-14,5	13,3 (7,73) 3,65-22,0	0,68 (0,08) 0,55-0,75	29,9 (27,7) 3,65-83,8
	Cernícalo vulgar	nd nd	5,88 (5,57) 1,02-18,9	2,45 (4,02) nd-12,3	2,15 (1,78) nd-4,72	4,33 (5,21) nd-17,0	0,60 (0,17) 0,28-0,80	8,88 (7,18) 1,02-19,6
	Elanio azul	nd (-)	20,9 (-)	0,63 (-)	1,08 (-)	1,72 (-)	0,63 (-)	22,6 (-)
Ciconiiformes	Morito común	nq (-) -	5,35 (3,45) 1,20-9,05	2,51 (1,30) 1,00-3,99	3,96 (1,80) 1,99-4,81	6,48 (3,10) 2,99-10,0	0,62 (0,03) 0,60-0,67	11,8 (3,59) 7,02-15,0
	Garza imperial	nq (-) -	12,2 (5,30) nq-16,0	2,84 (2,40) 0,23-4,95	3,86 (2,98) 0,54-6,31	6,71 (5,38) 0,77-11,3	0,62 (0,07) 0,56-0,70	14,9 (13,3) 0,77-27,3
	Cigüeña blanca	41,6 (32,7) nd-139	12,6 (13,6) nd-54,2	8,76 (9,14) nd-45,3	15,8 (14,6) nd-73,4	24,1 (22,0) nd-102	0,65 (0,10) 0,44-0,81	66,1 (57,6) nd-260
Strigiformes	Lechuza común	nd (-)	1,81 (-)	3,07 (-)	2,38 (-)	5,44 (-)	0,44 (-)	7,25 (-)
Charadriiformes	Gaviota picofina	33,1 (11,0) 22,6-44,5	5,39 (4,19) 2,53-10,2	0,41 (0,37) 0,12-0,83	0,47 (0,27) 0,17-0,71	0,87 (0,63) 0,28-1,53	0,57 (0,10) 0,46-0,65	39,4 (11,6) 26,4-43,3
	Gaviota reidora	35,4 (14,7) 6,85-55,3	23,6 (14,5) 1,69-39,8	1,30 (1,26) 0,24-3,93	3,10 (3,74) 0,55-11,3	4,40 (4,99) 0,79-15,2	0,68 (0,05) 0,60-0,74	63,4 (30,5) 9,33-98,9
	Pagaza piconegra	nd (-) -	20,8 (16,3) 10,2-60,0	1,17 (1,07) 0,16-3,38	1,64 (0,61) 0,96-2,56	2,81 (1,51) 1,25-5,70	0,64 (0,17) 0,41-0,88	23,6 (16,6) 13,3-63,5
Anseriformes	Ánade friso	1,87 (0,40) 1,22-2,38	1,13 (0,52) 0,68-2,12	0,94 (0,20) 0,61-1,20	1,99 (0,92) 1,20-3,75	2,93 (0,94) 2,00-4,93	0,66 (0,10) 0,53-0,81	5,93 (1,33) 4,29-8,27

Tabla 5. Valor promedio (expresado en ng/g lw), desviación estándar asociada y rango de concentraciones de Declaranos en las muestras de huevos de aves.

Table 5. Mean value (expressed in ng/g lw), associated standard deviation and range of Dechlorane concentrations in bird egg samples.

DISCUSIÓN

La variación en los niveles de HFRs entre las diferentes especies fue considerable, pero la variación también fue sustancial dentro de una misma especie. Este hecho ya ha sido reportado en otros estudios sobre contaminantes lipofílicos y se puede atribuir a factores tales como la edad, la condición corporal y el hábitat que pueden influir en el nivel de los contaminantes acumulados. Se ha observado una gran variabilidad intra-

especie para especies como la cigüeña blanca, milano negro, cernícalo vulgar y águila calzada. Esta variación se puede explicar por el comportamiento migratorio de algunas de estas especies (ver Tabla 2). Además, en el caso de las cigüeñas blancas, una variación adicional puede deberse al hecho de que parte de la población migra mientras que otra pasa los inviernos en el entorno de Doñana. Por el contrario, las especies residentes tales como el ánade friso parecen mostrar menos variación inter-individuo.

Niveles de PBDEs versus Decloranos

Si comparamos los niveles de concentración totales de PBDEs y de decloranos (Tablas 4 y 5), se observa que, en general, los niveles son similares, aunque en algunos casos, los niveles de decloranos son incluso superiores a los de PBDEs. La figura 4 muestra la correlación entre los valores promedio de concentración de PBDEs y decloranos en cada una de las 14 especies estudiadas. Como puede observarse, se encontró una fuerte correlación (Test de Spearman, $R_s = 0,72$). Esto podría indicar que decloranos y PBDEs provienen de las mismas fuentes, lo que podría indicar el uso de los decloranos como sustitutos de los PBDEs.

Biomagnificación de los HFRs

Una vez obtenidos los niveles de concentración de cada especie, llevamos a cabo un estudio de los procesos de biomagnificación a lo largo de la cadena trófica. Para ello, realizamos el análisis de isótopos estables de nitrógeno. Éstos nos permiten caracterizar la cadena trófica: se determina el $\delta^{15}\text{N}$, que es la relación entre las concentraciones de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Esta relación aumenta a medida que

subimos de nivel trófico, debido a una excreción preferencial del isótopo más ligero, el ^{14}N . La Figura 5 muestra un ejemplo para el caso de los falconiformes. A medida que aumenta el nivel trófico, o sea el $\delta^{15}\text{N}$, aumenta la concentración de PBDEs y también de Decloranos. Por lo tanto, podemos concluir que tanto los PBDEs como los Decloranos se biomagnifican a lo largo de la cadena trófica terrestre.

Tendencias temporales

Dado que los PBDEs ya se han prohibido en Europa, es de esperar que sus niveles ambientales hayan disminuido y, en consecuencia, los niveles de los HFRs emergentes se hayan incrementado. En este estudio se compararon los niveles totales de concentración de PBDEs y Decloranos en las muestras contemporáneas y en las archivadas (Figura 6). Como puede observarse, los resultados de los PBDEs totales mostraron una disminución de los niveles de concentración con el tiempo, con caídas que van desde el 46% (para las cigüeñas blancas y flamencos comunes) al 58% (para milanos negros). En cuanto a los decloranos, las concentraciones son bastante similares a lo largo del tiempo para las tres es-

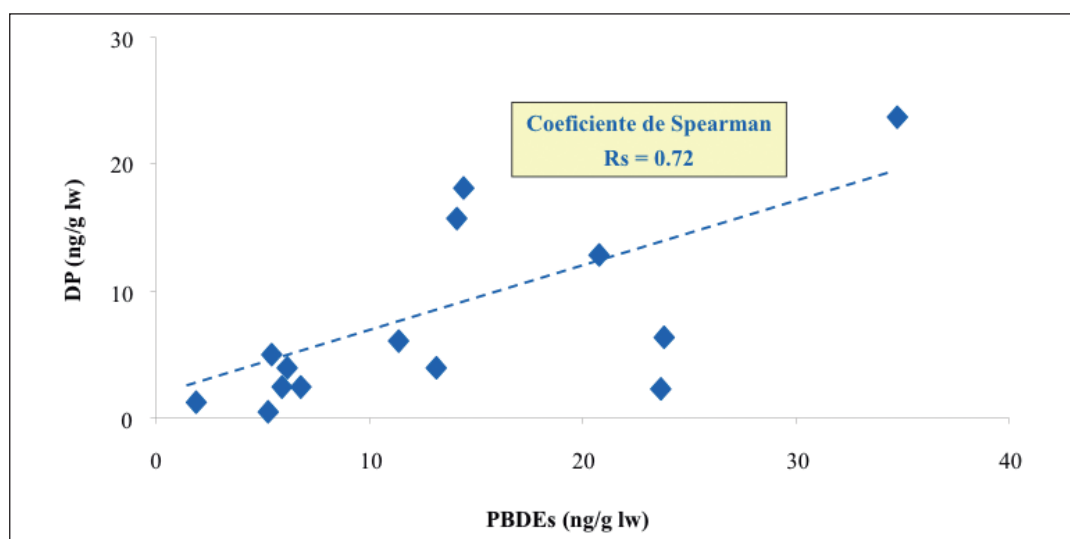


Figura 4. Correlación entre los niveles totales de PBDEs y los de decloranos en las distintas especies de aves analizadas.

Figure 4. Correlation between total PBDE and dechlorane levels in different bird species analyzed.

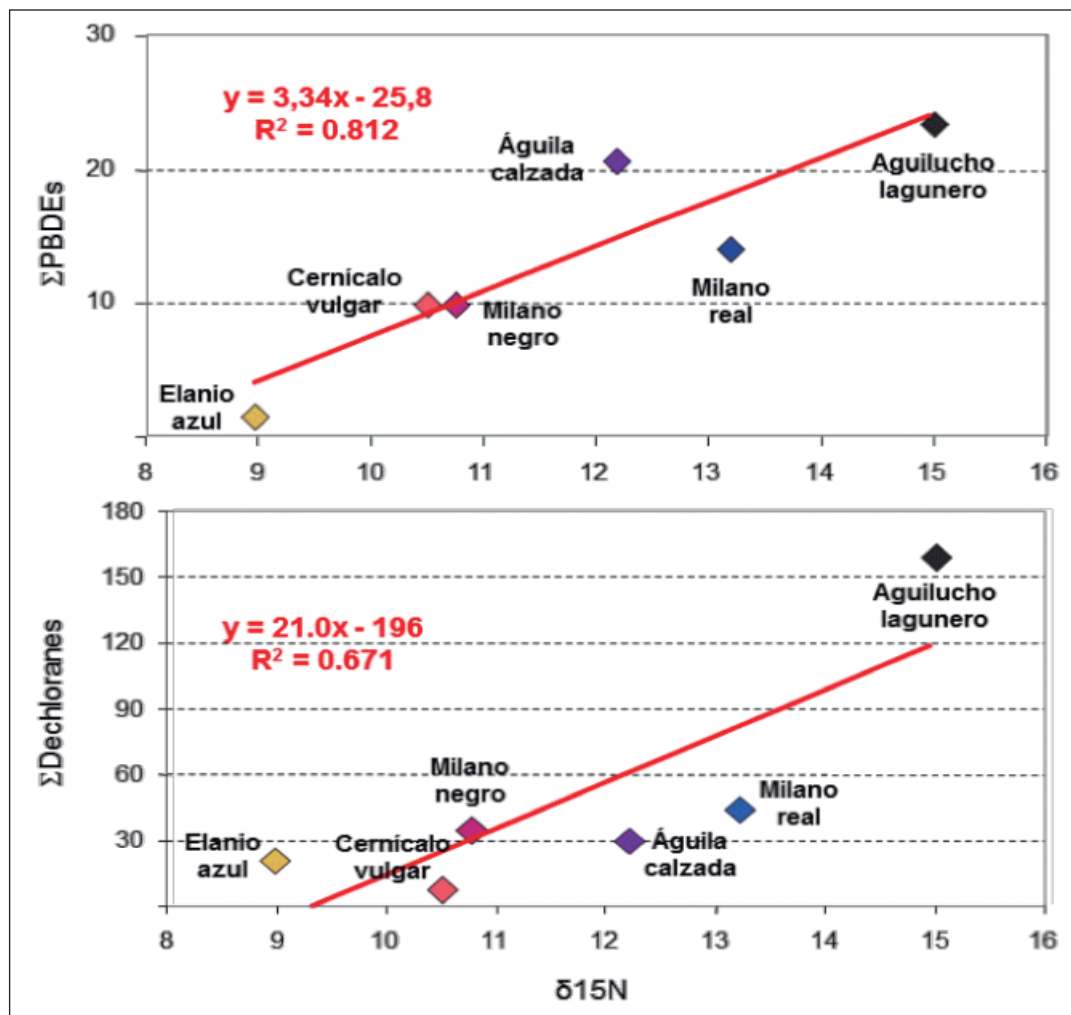


Figura 5. Correlaciones lineales entre los valores de $\delta^{15}N$ (nivel trófico) y los valores de concentración de PBDEs y Dechloranos (ng/g lw) para las especies de falconiformes.

Figure 5. Linear correlations between $\delta^{15}N$ values (trophic level) and concentration values for PBDEs and Dechloranes for the falconiforme species.

pecies de aves analizadas. Estos compuestos se utilizan actualmente como HFRs, pero su presencia en el medio ambiente aún no está bien definida. Probablemente se requiere más tiempo para observar una clara tendencia temporal. En cualquier caso, en este estudio no se ha podido observar un aumento de los niveles de concentración que refleje un aumento del uso de estos HFRs.

Conclusiones generales

Los resultados obtenidos en el transcurso de este proyecto indican una contaminación ambiental, así como niveles en biota de los retardantes de llama, tanto de los *clásicos* como de los *emergentes*. Así pues, se trata de resultados importantes en lo que se refiere a conservación de especies (en este caso se han estudiado diferen-

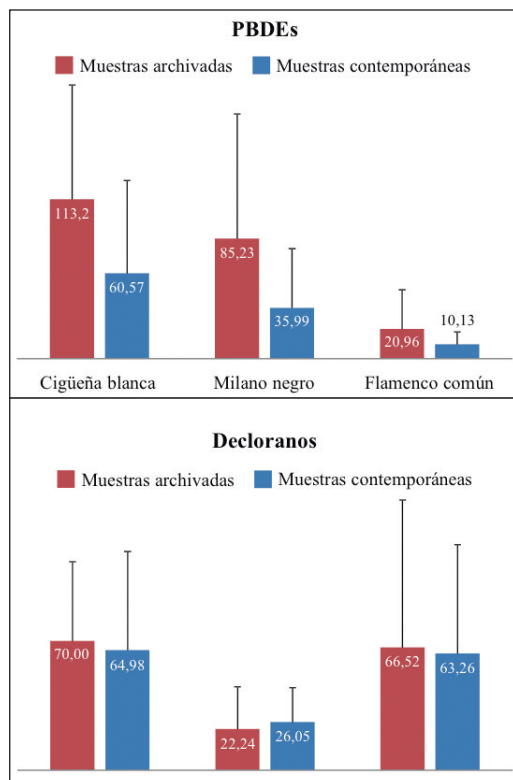


Figura 6. Comparación entre los niveles de PBDEs y Declaranos obtenidos en las muestras archivadas (1999-2003) y en las contemporáneas (2011-2012).

Figure 6. Comparison between PBDE and Dechlorane levels found in archived (1999-2003) and contemporary (2011-2012) samples.

tes aves del Parque) así como para la gestión ambiental del Parque.

Por otro lado, los resultados muestran unas propiedades similares entre los *clásicos* PBDEs y los *emergentes* Declaranos, en cuanto a persistencia en el medio y bioacumulación y biomagnificación a lo largo de las cadenas tróficas se refiere. Por lo tanto, el uso de estos nuevos retardantes

de llama a raíz de la prohibición de los *clásicos* puede conllevar a una problemática de contaminación ambiental similar. Por este motivo, se recomienda a los gestores del Parque Nacional de Doñana continuar con los estudios de monitorización de dicha contaminación en el Parque, a fin de controlar posibles incrementos importantes de contaminación. Dicho aumento en los niveles de contaminantes podría llegar a causar problemas tales como un descenso de la población de ciertas aves.

El estudio de tendencias temporales ha mostrado que las medidas de control ambiental adoptadas a nivel global mediante la prohibición de los PBDEs (Convención de Estocolmo), ha conllevado a una disminución de los niveles de PBDEs en las diferentes aves del Parque de Doñana. Por consiguiente, es importante definir la problemática creada por el uso de los nuevos retardantes de llama, a fin de lograr en un futuro no muy lejano prohibiciones similares para estos nuevos compuestos, buscando conseguir una disminución de los niveles de contaminantes en aves.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado gracias a la concesión del proyecto de referencia OAPN 106/2010 del programa de Investigación en la Red de Parques Nacionales (Ministerio español de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino). Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a todo el personal del Equipo de Seguimiento de Procesos Naturales de la EBD-CSIC, especialmente a Luis García, José Luis del Valle, Rubén Rodríguez, José Luis Arroyo, Antonio Martínez y Alfredo Chico por sus esfuerzos para recoger los huevos de las aves. Los autores también desean agradecer al Dr. Renaud de Stephanis de la EBD-CSIC por su apoyo con los análisis de isótopos estables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARÓN, ELJARRAT, BARCELÓ. 2012. Analytical method for the determination of halogenated norbornene flame retardants in environmental and biota matrices by Gas Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1248: 154-160.
- BARÓN, MÁÑEZ, ANDREU, SERGIO, HIRALDO, ELJARRAT, BARCELÓ. 2014. Bioaccumulation and biomagnification of emerging and classical flame retardants in bird eggs of 14 species from Doñana Natural Space and surrounding areas (South-western Spain). *Environmet International* 68:118-126.
- BIRNBAUM, STASKAL. 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environmental Health & Perspectives* 112: 9-17.
- CADE, ENDERSON, THELANDER, WHITE (eds) 1988. Peregrine falcon populations: their management and recovery. *The Peregrine Fund: Boise, ID*, pp 1-949.
- CLARK, STANSLEY, NILES. 2001. Changes in contaminant levels in New Jersey osprey eggs and prey, 1989 to 1998. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40: 277-284.
- ELJARRAT, LACORTE, BARCELÓ. 2002. Optimization of congener-specific analysis of 40 polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 37: 76-84.
- ELLIOTT, WILSON, LANGELIER, NORSTROM. 1996. Bald eagle mortality and chlorinated hydrocarbon contaminants in livers from British Columbia, Canada, 1989-1994. *Environmental Pollution* 94: 9-18.
- ERIKSSON, VIBERG, ANKARBERG, JAKOBSSON, ÖRN, FREDRIKSSON. 2001. Polybrominated diphenylethers (PBDEs): a novel class of environmental neurotoxicants in our environment. In: Asplund, Bergman, de Wit, et al. eds. *Proceedings of the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001, Stockholm, May 14-16 2001*:71-73.
- LEGLER, BROUWER. 2003. Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environment International* 29: 879-885.
- MUÑOZ-ARNANZ, SÁEZ, AGUIRRE, HIRALDO, BAOS, PACEPAVICIUS. 2011. Predominance of BDE-209 and other higher brominated diphenyl ethers in eggs of white stork (*Ciconia ciconia*) colonies from Spain. *Environment International* 37: 572-6.