



ESTRATEGIA MARINA

DEMARCACIÓN MARINA LEVANTINO-BALEAR

PARTE IV. DESCRIPTORES DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL

DESCRIPTOR 8: CONTAMINANTES Y SUS EFECTOS

EVALUACIÓN INICIAL Y BUEN ESTADO AMBIENTAL



Madrid, 2012



ESTRATEGIAS MARINAS: EVALUACIÓN INICIAL, BUEN ESTADO AMBIENTAL Y OBJETIVOS AMBIENTALES

AUTORES DEL DOCUMENTO

Instituto Español de Oceanografía:

- José Benedicto
- Juan Antonio Campillo
- Beatriz Fernández
- Concepción Martínez-Gómez
- Víctor M. León

CARTOGRAFÍA DIGITAL INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA

Olvido Tello

Asistencia Técnica TRAGSATEC S.A.:

- Carolina Sánchez
- Carmen Díaz
- Colaboración: Nuria Hermida Jiménez y Elena Pastor Garcia, en el marco del proyecto IDEO (Infraestructura de Datos Espaciales) del IEO, han participado en la elaboración, corrección y actualización de capas GIS que fueron utilizadas en la elaboración de la cartografía para los diferentes descriptores.

COORDINACIÓN INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA

Demetrio de Armas

Juan Bellas

COORDINACIÓN GENERAL MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE (DIVISIÓN PARA LA PROTECCIÓN DEL MAR)

José Luis Buceta Miller

Felipe Martínez Martínez

Ainhoa Pérez Puyol

Sagrario Arrieta Algarra

Jorge Alonso Rodríguez

Ana Ruiz Sierra

Javier Pantoja Trigueros

Mónica Moraleda Altares

Víctor Escobar Paredes



MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE

Edita:

© Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

NIPO: 280-12-175-8



DESCRIPTOR 8: CONTAMINANTES

Índice

8.1. INTRODUCCIÓN AL DESCRIPTOR 8	1
8.1.1. Interpretación del descriptor	1
8.1.1.1. Criterios e indicadores aplicados	1
8.1.1.2. Ámbito y limitaciones.....	7
8.1.1.3. Escala espacial y temporal del descriptor	8
8.1.2. Fuentes de información	9
8.2. EVALUACIÓN DEL ESTADO AMBIENTAL ACTUAL	11
8.2.1. Conceptos clave	11
8.2.2. Elementos de evaluación. Fundamento en la selección de criterios e indicadores: Viabilidad y operatividad. Justificación de la selección de parámetros o componentes de cada indicador	11
8.2.2.1. Criterios de evaluación del estado ambiental.....	11
8.2.2.2. Matrices	15
8.2.3. Niveles de referencia o de base	20
8.2.3.1. Concentraciones de contaminantes	20
8.2.3.2. Efectos biológicos de la contaminación	24
8.2.4. Evaluación del estado actual.....	27
8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes	27
8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes	76
8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo	89
8.2.7. Lagunas de información y conocimiento. Necesidades de investigación y desarrollo de programas de seguimiento.	90
8.2.8. Evaluación integrada a nivel de criterio y descriptor. Conclusiones.	93
8.3. DEFINICIÓN DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL	98
8.4. ANEXOS	100
Anexo I. Glosario de términos y acrónimos.....	100
Anexo II. Referencias	101



8.1. INTRODUCCIÓN AL DESCRIPTOR 8

8.1.1. Interpretación del descriptor

El descriptor 8 está referido a la evaluación de las concentraciones de contaminantes químicos en el medio marino, determinando si éstas se encuentran en niveles tales que no llegan a producir efectos biológicos significativos.

8.1.1.1. Criterios e indicadores aplicados

Una gran variedad de contaminantes acceden al medio marino de forma directa (efluentes de depuradoras, vertidos accidentales de barcos,...) o indirecta (ríos, escorrentías superficiales, deposición atmosférica,...), pero sólo un número reducido de ellos está siendo evaluado de forma sistemática. En este caso se encuentran, desde hace décadas, los contaminantes persistentes, como metales traza, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y compuestos organoclorados (OCs), cuya distribución espacial y tendencias temporales están siendo objeto de estudio a través del programa internacional de evaluación y control de la contaminación en el mar Mediterráneo (MEDPOL) de la Convención de Barcelona.

Los **metales traza** son componentes naturales del medio marino pero las actividades antrópicas pueden incrementar sus concentraciones. Los fenómenos geológicos normales, como la meteorización y erosión de las rocas, la lixiviación, los fenómenos tectónicos y volcánicos en el fondo marino y el transporte de polvo sahariano son algunos de los principales procesos naturales que más metales aportan al medio. Los aportes de origen antrópico que más contribuyen son la minería y procesamiento de minerales, la quema de combustibles fósiles, el vertido de aguas residuales industriales y urbanas, la industria del cemento y el uso de fertilizantes. En el mar Mediterráneo, los metales traza proceden, principalmente, de fuentes naturales y la contribución antrópica tiene una influencia limitada en los problemas locales de contaminación, excepto en determinadas zonas costeras, próximas a la desembocadura de los principales ríos o a grandes urbes y a polos de desarrollo industrial o minero, en donde el ciclo y el balance natural de los metales se ha alterado drásticamente. La diversidad de fuentes y la falta de información a escala mediterránea dificulta la evaluación de la contaminación por metales en el ámbito marino, es decir en que medida las actividades humanas contribuyen a los niveles actuales.

Aunque ciertos metales traza son esenciales para los organismos marinos, son tóxicos cuando sobrepasan una determinada concentración, que varía según el grupo taxonómico. Otros metales traza, sin embargo, no son esenciales (p.e. Cd, Hg y Pb), y



concentraciones bajas en organismos pueden ocasionar efectos adversos. Los metales, al ser persistentes en el medio y tener capacidad de acumulación en los organismos y de biomagnificación en la cadena trófica, suponen un serio riesgo para la salud de los consumidores de productos del mar.

Los **compuestos organoclorados (OC)** forman parte de los COPs (Compuestos Orgánicos Persistentes) y han sido, desde hace décadas, prioritarios en la mayor parte de los programas de vigilancia de la contaminación marina debido a las grandes cantidades utilizadas en la industria y la agricultura, y a sus propiedades químicas y físicas que les confieren una elevada persistencia en el medio marino, bioacumulándose en los tejidos de los organismos marinos y sufriendo procesos de biomagnificación a través de la cadena alimenticia. Además, tienen una gran toxicidad afectando a la salud de los organismos y al funcionamiento de los ecosistemas marinos. Numerosos estudios demuestran su relación con alteraciones de los sistemas inmunitario, endocrino y nervioso, y con procesos carcinogénicos en diferentes especies marinas. Entre los COPs hay numerosos compuestos organoclorados como los insecticidas clorados de primera generación, del tipo ciclodieno o DDT, y productos de origen industrial como los bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas y furanos. Muchos de estos compuestos han sido prohibidos en la mayoría de países industrializados. La Convención de Estocolmo sobre compuestos orgánicos persistentes, coordinada por el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP, 2004), tuvo como objetivo eliminar o reducir la descarga y emisión de esos compuestos en beneficio del medio ambiente, el riesgo para la salud de los humanos y la vida salvaje. Estableció inicialmente la prohibición inmediata del uso de 12 compuestos individuales; de los cuales nueve eran plaguicidas: aldrín, clordano, DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex y toxafeno, dos productos industriales PCBs y hexaclorobenceno (HCB), y dos subproductos químicos, las dioxinas policloradas y los furanos. Sin embargo, todavía están presentes en el medio debido a su gran persistencia.

Los **hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)** están ampliamente distribuidos por el medio, como consecuencia de su continua entrada a través de fuentes petrogénicas y pirogénicas. Aunque también están presentes en el medio de forma natural, su principal vía de entrada la constituye la combustión a alta temperatura de materia orgánica, especialmente asociada a la actividad industrial y al transporte. Este grupo de contaminantes también forma parte de los COPs, y aunque presentan una menor persistencia que los compuestos organoclorados, acceden de forma continua al medio marino; de forma difusa por deposición atmosférica, a través de toda la superficie marina; y de forma puntual a través de vertidos directos o indirectos (ríos, escorrentías



superficiales, vertidos accidentales,...). Por ello existe una exposición crónica a estos compuestos en la mayor parte de los compartimentos ambientales.

Debido a la baja solubilidad de los COPs en agua tienden a unirse rápidamente a partículas, que los transportan y depositan en el sedimento de ríos, lagos y océanos. Por ello, a pesar de los esfuerzos realizados para controlar los vertidos de estos compuestos, siguen llegando grandes cantidades al medio marino vía transporte fluvial, descargas municipales e industriales, drenaje continental o por transporte atmosférico. Esta última vía les permite recorrer largas distancias, produciéndose finalmente la deposición de estos compuestos en mar abierto. Hay que indicar que muchos de estos compuestos son semivolátiles lo que facilita en gran medida su movilidad atmosférica, y hace que su presencia en el medio marino sea considerara ubicua. Los vertidos con COPs son especialmente importantes en la demarcación levantino-balear por las presiones derivadas del alto desarrollo de su costa que se caracteriza por la presencia de importantes polos de desarrollo industrial, de un sistema portuario con intenso tráfico marítimo y actividades de carga y descarga, de grandes núcleos urbanos y una alta densidad de población, de una actividad turística muy intensa, y por la existencia de importantes ríos que desembocan en el Mediterráneo.

Durante los últimos 10 años, el Instituto Español de Oceanografía (IEO) ha realizado un seguimiento integrado de la presencia de los grupos de contaminantes citados en el mar Mediterráneo, con el objetivo de establecer sus concentraciones en sedimento y biota, y determinar las tendencias temporales de los niveles, así como de la existencia de efectos biológicos sobre los organismos marinos. Existen otras fuentes de información muy importantes sobre los niveles de estos compuestos en el Mediterráneo, pero se aplican metodologías muy heterogéneas, que no siempre cuentan con unos criterios de calidad adecuados para su uso. Para otros grupos de contaminantes, que están siendo incluidos en las redes de seguimiento para dar cumplimiento a la Directiva Marco de Agua (DMA), la información no está todavía integrada y sistematizada a nivel regional y está referida a la concentración en agua, y por tanto, no es realmente representativa de la concentración del medio, ya que se trata de muestras puntuales. De hecho en los programas de vigilancia ambiental marina se utiliza el mejillón (*Mytilus galloprovincialis*) como organismo bioindicador de la contaminación presente en la columna de agua, al tratarse de un organismo sésil, filtrador y con capacidad de bioacumular buena parte de los contaminantes. Por ello se está valorando la sustitución del muestreo mensual de agua en las aguas costeras (DMA) por el muestreo de biota. Por tanto, aunque en este documento se comentan



los resultados más relevantes obtenidos para las masas de agua de la demarcación, sólo se van a utilizar como información complementaria.

Otro organismo usado como bioindicador es el salmonete de fango (*Mullus barbatus*), una especie demersal y territorial que habita fondos arenosos/fangosos y que se alimenta principalmente de organismos bentónicos como poliquetos y crustáceos. Esta especie está recomendada como especie objetivo para el Programa MED POL (UNEP, 2005; Law *et al.*, 2010) y los resultados obtenidos reflejan el grado de biodisponibilidad de los contaminantes presentes en el bentos.

También se han estudiado las concentraciones de contaminantes en sedimentos marinos, ya que actúan como reservorio, acumulando los contaminantes persistentes, y como fuente de estas sustancias para la columna de agua y los organismos marinos, y muy especialmente para aquellos que viven en contacto directo con los sedimentos o que se alimentan de la fauna bentónica. Al igual que sucede con los organismos marinos usados como bioindicadores de la contaminación marina, los sedimentos aportan información que integra en el tiempo la presencia de los contaminantes con una fuerte afinidad por ellos. Su análisis, por tanto, permite la localización de las principales fuentes de contaminantes y el estudio de la evolución temporal de su concentración.

Como resumen, en la Tabla 8.1 se muestran los indicadores utilizados en la evaluación del estado del descriptor 8 en esta demarcación, indicándose la matriz ambiental a la que cada uno de ellos está referido.

En esta evaluación se han considerado también los efectos biológicos asociados a la contaminación química en mejillón y salmonete de fango, siguiendo las recomendaciones del programa MED POL y del grupo de expertos de ICES (WGBEC, SGIMC). Estos efectos biológicos están referidos a un bajo nivel de organización biológica (respuestas moleculares, citológicas y fisiológicas), permitiendo establecer si ha existido exposición o no a un determinado tipo de compuestos y si existen alteraciones tempranas, que puedan, finalmente, dañar la salud de los organismos de las poblaciones y de los ecosistemas. A continuación se realiza una breve descripción del significado biológico de cada uno de ellos.

Tabla 8.1. Criterios, matriz ambiental e indicadores utilizados en la evaluación.

CRITERIO	MATRIZ AMBIENTAL	INDICADORES APLICADOS
Concentración de contaminantes	Mejillón (tejido blando)	Concentración de metales pesados (Pb, Cd, Hg)
		Concentración de compuestos



CRITERIO	MATRIZ AMBIENTAL	INDICADORES APLICADOS
		organoclorados (DDTs, PCBs,...)
		Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (13 congéneres)
	Sedimento superficial (0-1 cm). Fracción <2mm	Concentración de metales pesados (Pb, Cd, Hg)
		Concentración de compuestos organoclorados (DDTs, PCBs,...)
		Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (13 congéneres)
	Salmonete (músculo)	Concentración de metales pesados (Pb, Cd, Hg)
Concentración de compuestos organoclorados (DDTs, PCBs,...)		
Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (13 congéneres)		
Nivel de los efectos de la contaminación	Mejillón	Contenido de metalotioneínas Frecuencia de micronúcleos Supervivencia en aire (Stress on Stress) Estabilidad de la membrana lisosomal Actividad acetilcolinesterasa
	Salmonete	Actividad hepática EROD
Frecuencia, origen y extensión de los sucesos significativos de contaminación aguda		Frecuencia, origen (en su caso) y extensión de los sucesos de contaminación

Las **metalotioneínas (MT)** son proteínas capaces de unirse con iones metálicos, y tienen un papel importante en el secuestro y detoxificación de metales pesados no esenciales, como mercurio y cadmio, y en la regulación de los niveles celulares de otros metales esenciales como el zinc y el cobre. Además, participan en la eliminación de radicales libres, especies generadas como consecuencia de la exposición a metales y contaminantes orgánicos que son capaces de dañar a la célula.



Los niveles de MT en organismos están también regulados por la acumulación de metales tóxicos, lo que posibilita que las MT sean utilizadas como biomarcador de exposición a metales en organismos acuáticos, especialmente en invertebrados marinos como el mejillón (Amiard *et al.*, 2006). Desde el año 1999, las metalotioneínas es un biomarcador recomendado, en el seguimiento de los efectos biológicos de los contaminantes del programa MED POL (UNEP/RAMOGÉ 1999: UNEP 2005).

La **inhibición de la actividad enzimática de la acetilcolinesterasa (AChE)** en los organismos marinos afecta a la transmisión del impulso nervioso, produciéndose una acumulación del neurotransmisor acetilcolina en las uniones neuromusculares, apareciendo como síntomas temblores y convulsiones que finalmente producen la parálisis y muerte.

La inhibición de la AChE en las branquias de bivalvos ha demostrado ser un biomarcador muy sensible de exposición a pesticidas organofosforados y carbamatos. Otros compuestos capaces de inhibirla son detergentes, metales e hidrocarburos. Por ello en organismos marinos se considera como un biomarcador general de estrés que ofrece una información integrada sobre la toxicidad de estas sustancias neurotóxicas.

Los micronúcleos son fragmentos acéntricos de cromosomas o cromosomas completos que no consiguen migrar con alguno de los núcleos hijos en la anafase mitótica y que permanecen en el citosol una vez finalizada la división celular (Heddle *et al.*, 1991). La **frecuencia de micronúcleos (MN)** ha sido recomendada como un biomarcador no específico de genotoxicidad en estudios de contaminación marina. La genotoxicidad se define como efectos perjudiciales para el material genético ocasionados por la inducción de daños sobre el ADN. Este daño puede ser producido endógenamente por el ataque al ADN de productos generados en el metabolismo normal de la célula, o exógenamente por la exposición a radiación, toxinas naturales o compuestos químicos de origen antropogénico. La frecuencia de micronúcleos observada puede ser considerada como un índice de los daños genéticos acumulados durante el ciclo de vida celular actuando como una respuesta integrada de la exposición a mezclas de contaminantes capaces de actuar como genotóxicos.

El grado de **estabilidad de la membrana lisosomal (LMS)** es un biomarcador de efecto que indica un estrés general de la fisiología del organismo. La disfunción de los procesos lisosomales ha sido relacionada con muchos aspectos de patologías asociadas a la toxicidad química y procesos degenerativos. La autofagia lisosomal proporciona una segunda línea de defensa en los organismos contra el estrés oxidativo y la capacidad para regular al máximo de manera efectiva este proceso. Por ello, es un factor significativo que probablemente contribuye a la capacidad de ciertos organismos para tolerar ambientes contaminados y con condiciones estresantes. La



disminución de la estabilidad de la membrana lisosomal se ha relacionado con la exposición a muchos tipos de contaminantes químicos, aunque no se pueden considerar como los únicos factores que alteran este biomarcador citológico.

La capacidad temporal de **supervivencia en aire de mejillones o 'Stress on Stress' (SoS)** se utiliza como un biomarcador de efecto, indicando alteraciones en la fisiología de los organismos, que hace que éstos sean más sensibles a cambios ambientales adicionales. La disminución de su capacidad de supervivencia se ha relacionado con la exposición a contaminantes químicos, aunque no se pueden considerar los únicos factores que alteran esta condición.

La medida de la **actividad enzimática EROD** en hígado de peces es utilizada como biomarcador de exposición a compuestos orgánicos planares (policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs)), PAHs e hidrocarburos aromáticos polihalogenados (PHAHs, incluyendo PCBs). Es conocido que la exposición de los organismos a este tipo de compuestos puede producir una gran variedad de alteraciones bioquímicas y efectos tóxicos, que incluyen alteraciones y fallos reproductivos, inmunotoxicidad, neurotoxicidad y carcinogénesis (OSPAR 2007).

8.1.1.2. Ámbito y limitaciones

Es necesario resaltar que los datos disponibles para este descriptor están circunscritos fundamentalmente a la franja costera (primeras millas de la costa), al tratarse de la zona más vulnerable por su proximidad a los focos de contaminación y la más relevante a nivel ecológico, económico y ambiental. Por tanto, las conclusiones que se extraigan de este descriptor no pueden extrapolarse al conjunto de la demarcación, ya que los datos ambientales disponibles no cubren la totalidad de su superficie, existiendo lagunas de información de zonas más alejadas de la costa y fondos más profundos. Esta falta de cobertura espacial constituye una de las principales limitaciones de los datos disponibles, hasta el momento, para hacer una evaluación global de la demarcación y deberá solventarse adaptando los futuros programas de vigilancia y seguimiento que se desarrollarán a partir del 2014.

En lo que respecta a las series temporales de datos disponibles se reducen a un reducido grupo de contaminantes y matrices ambientales, particularmente a los contaminantes persistentes que están incluidos en los programas de seguimiento internacionales. En el caso del mejillón, se dispone de largas series temporales y una amplia cobertura espacial costera, incluyendo zonas costeras vulnerables (*hotspots*), y zonas de referencia alejadas de los principales focos de contaminación, que permiten



realizar una evaluación más completa. Sin embargo, los datos disponibles hasta la fecha para salmonete y sedimentos sólo permiten hacer una evaluación preliminar en esta demarcación, ya que hasta el momento se han estudiado un número limitado de zonas y no se dispone todavía de secuencias temporales. Es necesario por tanto, ampliar el programa de seguimiento, incluyendo nuevas zonas de estudio (medida ya en aplicación) y otros grupos de contaminantes que por su persistencia y toxicidad puedan ocasionar un mayor impacto ambiental, e integrando los datos generados por las comunidades autónomas para dar cumplimiento a la Directiva Marco de Agua.

Los estudios de tendencias temporales en sedimento se suelen realizar en zonas “de especial interés o atención”, donde previamente se han detectado situaciones de contaminación a partir de estudios de distribución espacial. Los estudios temporales se basan en muestreos con periodicidad anual/bianual. Para el estudio de tendencias temporales de contaminantes en los sedimentos, deben seleccionarse zonas de acumulación neta de sedimentos (se asume que en estas zonas la resuspensión y transporte neto de partículas y contaminantes asociados hacia otras zonas deberían ser comparativamente mucho menores que la deposición), y lo más homogéneas posible desde el punto de vista granulométrico y geoquímico. Por lo tanto, los estudios se realizan en zonas con bajo hidrodinamismo en las que los sedimentos presentan una textura granulométrica fina, con porcentajes de tamaño de partícula inferior a 63 micras, iguales o superiores al 85 %. En general, suelen ser necesarias series de datos de un mínimo de 5 años consecutivos para obtener información estadísticamente significativa sobre tendencias temporales de contaminación. En esta demarcación no se dispone de momento de series temporales en sedimento, únicamente se han identificado hasta el momento los puntos adecuados para ello, tras un estudio de la distribución espacial y naturaleza del sedimento en zonas de referencia y próximas a los principales núcleos urbanos, industriales y portuarios.

8.1.1.3. Escala espacial y temporal del descriptor

La escala espacial y temporal de los indicadores de este descriptor depende del grupo de contaminantes/biomarcadores y de la matriz ambiental considerada. Los datos obtenidos en el ámbito de los programas de seguimiento son de periodicidad anual para el estudio de las tendencias temporales y con una periodicidad mayor si se requieren para caracterizar de forma más precisa su distribución espacial. La mayoría de los datos disponibles corresponden a la franja costera, con una distancia máxima a la costa de 10-15 millas, y no se dispone de datos suficientes para realizar una evaluación adecuada del mar abierto y las aguas profundas que representan la mayor



parte de la superficie total de esta demarcación. De hecho, la información sobre niveles y efectos biológicos asociados en la plataforma externa es escasa o inexistente.

8.1.2. Fuentes de información

En este informe se va a utilizar fundamentalmente la información disponible en el programa regional de vigilancia y seguimiento ambiental, el programa MED POL de la Convención para la Protección del Medio Marino y la Región Costera del Mediterráneo (UNEP, 2005) establecido a través del Convenio de Barcelona. Desde hace varios años, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente y el Instituto Español de Oceanografía han venido colaborando a través de sucesivos instrumentos administrativos, para cumplimentar una serie de compromisos internacionales contraídos por España en materia de seguimiento y evaluación del medio marino. En este sentido, cabe destacar la interpretación y cuantificación de los datos de contaminantes persistentes obtenidos por España para el cumplimiento del Programa MED POL del Convenio de Barcelona. En este programa de seguimiento se obtienen datos periódicos, con garantías de calidad analítica y acordes con las particularidades del medio marino. Los laboratorios que aportan datos al programa MED POL, además de utilizar materiales de referencia en sus análisis, participan periódicamente en ejercicios de intercalibración internacionales que evalúan su aptitud para realizar los análisis y garantizar su calidad. Estos ejercicios se realizan para muestras de biota y sedimento marinos, con periodicidad semestral organizados por Quasimeme y periodicidad anual por la Organización Internacional de la Energía Atómica (IAEA). La participación periódica en ejercicios de intercalibración con matrices marinas garantiza que las concentraciones obtenidas se han obtenido con una metodología precisa para éste tipo de muestras. Los datos obtenidos hasta el momento por el Instituto Español de Oceanografía para dar cumplimiento al programa de vigilancia ambiental MEDPOL son los siguientes:

- Datos de concentraciones de contaminantes y respuestas biológicas en mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) nativos o transplantados en áreas costeras. En función del grupo de contaminantes se dispone de series temporales diferentes, que abarcan desde el año 1990 para metales traza, 1998 para contaminantes organoclorados, 2003 para efectos biológicos y 2004 para hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Datos de concentraciones de contaminantes en sedimentos superficiales de la plataforma continental interna (<120 m)



obtenidos entre 2006 y 2008, centrándose especialmente en zonas de deposición (alto contenido en fracción fina).

- Datos de concentraciones de contaminantes (periodo 2001-2008) y respuestas biológicas (años 2006 y 2008) en salmonetes de fango (*Mullus barbatus*) capturados en la plataforma continental interna.

En segundo término se han considerado datos obtenidos a través de proyectos de investigación (p.ej.: Proyecto MYTILOS) y publicaciones en literatura científica considerados espacial o temporalmente relevantes. De forma complementaria, se han considerado los datos generados por los organismos competentes para aguas costeras, tanto los remitidos por las Comunidades Autónomas a la Agencia Europea de Medio Ambiente (Wise-SoE-Marine) como los incluidos en los planes de cuenca que han salido a información pública (Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Catalunya y Propuesta del Plan Hidrológico de la demarcación Illes Balears -versión 2.0-). Con respecto a los planes de cuenca, al haberse realizado ya la evaluación de los resultados obtenidos según la DMA, en este descriptor se han incluido únicamente algunas de las conclusiones de estos documentos relativas a las aguas costeras. Además existen datos de otros grupos de contaminantes que se han obtenido en estudios puntuales y en ámbitos geográficos particulares, realizados a través de proyectos o líneas de investigación de distintas instituciones. Sin embargo, al no tratarse de datos sistematizados no se van a considerar en la evaluación del estado del medio marino propiamente dicho, pero sí se describirán los aspectos más relevantes y sobre todo se evaluará su importancia de cara a los diseños futuros de los programas nacionales e internacionales de seguimiento de la contaminación marina.



8.2. EVALUACIÓN DEL ESTADO AMBIENTAL ACTUAL

8.2.1. *Conceptos clave*

En este descriptor se considera como contaminantes a aquellas sustancias o grupos de sustancias que son tóxicas, persistentes o capaces de acumularse en los organismos, así como aquéllas que dan lugar a un nivel equivalente de preocupación. Los efectos biológicos se definen como los impactos adversos directos o indirectos de contaminantes en el medio marino, que causan daño a los recursos vivos o ecosistemas marinos, incluyendo la pérdida de biodiversidad, riesgo para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluyendo la pesca, el turismo o los usos recreativos, así como otros usos legítimos del mar, el deterioro de la calidad del agua de mar para su uso o, en general, el deterioro del uso sostenible de los bienes y servicios que ofrece el mar.

8.2.2. *Elementos de evaluación. Fundamento en la selección de criterios e indicadores: Viabilidad y operatividad. Justificación de la selección de parámetros o componentes de cada indicador*

8.2.2.1. **Criterios de evaluación del estado ambiental**

En el descriptor 8 se han considerado dos criterios de evaluación: la concentración de contaminantes y sus efectos biológicos.

Concentración de contaminantes

Se evaluará la concentración de las sustancias contaminantes descritas más adelante, determinadas en la matriz medioambiental relevante (p.ej. biota, sedimento y/o agua) de tal forma que se asegure la comparabilidad de los resultados con las valoraciones realizadas dentro de la Directiva Marco de Agua (2000/60/EC). En esta directiva se han establecido unos criterios de calidad para aguas continentales y costeras, pero no se cuenta con unos criterios legales para la valoración ambiental en biota o sedimentos, excepto para mercurio y sus compuestos, hexaclorobenceno y hexaclorobutadieno que tienen fijada una norma para biota (Directiva 2008/105/CE). La gran variabilidad espacio-temporal de los niveles de contaminantes en las masas de agua costeras desaconseja la determinación en esta matriz ambiental. De hecho en los programas de seguimiento marinos se utiliza la biota y el sedimento como matrices para caracterizar la carga contaminante presente en un sistema, ya que debido a su hidrofobicidad



muchos contaminantes tienden a acumularse en estas matrices, mientras que su presencia en agua suele ser limitada.

En el caso de los indicadores químicos, las normas de calidad utilizadas para valorar la concentración de contaminantes en agua son las establecidas en el Real Decreto 60/2011. Los datos de medias anuales procedentes de las redes de seguimiento de la DMA en aguas costeras se van a utilizar para destacar las conclusiones más relevantes, pero no se va a repetir una evaluación profunda de todo el conjunto de datos, ya que se está haciendo por las respectivas autoridades competentes y será público en breve a través de los planes de cuenca correspondientes.

La evaluación de los datos obtenidos requiere el uso de niveles de referencia, tanto para identificar aquellas zonas con baja incidencia antropogénica y concentraciones próximas a los niveles basales en datos actuales o históricos (nivel basal o *background*, *BC*), como para aquéllas en las que las concentraciones pueden ocasionar efectos adversos en el ecosistema. En el caso de concentraciones de contaminantes en sedimentos y biota, los criterios de calidad utilizados corresponden en su mayor parte a los establecidos o aceptados por organismos internacionales (Comisión OSPAR y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, US-EPA y/o MED POL). La metodología utilizada para realizar la valoración ambiental ha sido la adoptada por MED POL recientemente (UNEP /MAP, 2011), basada a su vez en la propuesta por ICES/OSPAR, que utiliza un sistema de tres niveles de calidad, estableciendo dos valores de transición T_0 y T_1 donde:

- Valor $< T_0$ significa que la concentración de la sustancia peligrosa es próxima a cero o inferior a los niveles basales, por lo que el estado del sistema es adecuado.
- $T_0 < \text{Valor} < T_1$ significa que la concentración de la sustancia peligrosa es tal que se puede asumir que hay poco o ningún riesgo para el medio ambiente y las especies que allí habitan, a nivel de población o de comunidad. Por tanto, el estado del sistema es todavía aceptable, aunque se ha constatado una desviación significativa respecto a los niveles basales, sin que suponga un riesgo cierto para el medio.
- Valor $> T_1$ significa que la concentración de la sustancia peligrosa puede suponer un riesgo para el medio ambiente y para las especies que allí habitan. Por tanto, el estado del sistema no es aceptable, ya que hay un potencial efecto de esta sustancia en el medio, y esta probabilidad aumenta conforme lo hace su desviación respecto al valor de transición.

Los valores de transición T_0 y T_1 identificados hasta la fecha no son totalmente definitivos, pues es necesario un amplio conocimiento de las concentraciones en las diferentes matrices ambientales, unidades geográficas y especies marinas así como de



los efectos ecotoxicológicos asociados a dichas concentraciones. Por otro lado, el establecimiento de estos valores de transición requiere análisis específicos de las series de datos, que en algunos casos, no están disponibles o son escasas. En este documento se han adoptado los valores de transición que se recogen en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Valores de referencia utilizados como transición (T_0 y T_1) en la evaluación para cada uno de los grupos de contaminantes y matrices ambientales.

	SEDIMENTO		MEJILLÓN		SALMONETE DE FANGO	
	T_0	T_1	T_0	T_1	T_0	T_1
METALES	BAC*	ERL	BAC**	EC	BAC**	EC
PAHs	BAC	ERL	BAC**	EAC	-	-
OCPs	BAC	ERL	BAC	EAC	BAC	EAC

* Específicos para el Mediterráneo

** Específicos para el Mediterráneo Español

Los criterios de evaluación basales (*background assessment criteria*, BACs) se calculan a partir de los niveles basales (BCs) (concentración de un contaminante en una zona limpia o remota basada en datos actuales o históricos), aplicando un factor para corregir la incertidumbre analítica para cada caso. Ante la falta de BACs específicos para PAHs y compuestos organoclorados en sedimentos dentro del programa MED POL, en esta valoración se han utilizado los propuestos por OSPAR/ICES para esta matriz. En el caso de metales trazalos niveles BACs en mejillón y salmonete de fango se han calculado a partir de los datos disponibles del programa de seguimiento de la contaminación que realiza el IEO en aguas mediterráneas ya que existe una base de datos suficiente. Del mismo modo se han calculado los BACs específicos para PAHs en mejillón para el Mediterráneo occidental.

Otro criterio utilizado en la evaluación es el EAC (Environmental Assessment Criteria), que corresponde a la concentración de contaminante por debajo de la cual no se espera que se produzcan efectos crónicos sobre las especies marinas, incluyendo a las más sensibles. Ante la falta de EACs específicos dentro del programa MED POL, en esta valoración se han utilizado los propuestos por OSPAR/ICES, en las matrices ambientales correspondientes (SGIMC 2011). Para los metales traza en biota, el valor de transición T_1 establecido corresponde a su contenido máximo autorizado (EC) en consumo humano (Reglamento 1881/2006 de la Comisión de 19 de Diciembre de 2006 y posteriores modificaciones).



En el caso del sedimento, al igual que en el ámbito OSPAR, se ha utilizado como criterio la concentración con efecto probable (*Effects Range-Low*, ERL). El ERL se define como el percentil 10 inferior de los datos de concentración en sedimento que están asociados a efectos biológicos. Así los efectos adversos son raramente detectados si las concentraciones son inferiores a esta concentración.

Efectos de los contaminantes

Se evaluarán los niveles de efectos de la contaminación sobre los componentes de los ecosistemas de interés, teniendo en cuenta los procesos biológicos seleccionados y los grupos taxonómicos donde una relación causa/efecto ha sido establecida y necesita ser monitoreada (8.2.1). La aparición de estos efectos biológicos de la contaminación, el origen (siempre y cuando sea posible), la extensión de los hechos que originan una contaminación aguda significativa (p.ej. vertidos de petróleo) y su impacto sobre la biota físicamente afectada por este tipo de contaminación (8.2.2). En el caso de los indicadores biológicos, la metodología utilizada para realizar la valoración ambiental y los criterios de valoración ha sido los recomendados por OSPAR/ICES, referidos a las especies objetivo utilizadas (salmonete de fango y mejillón) (SGIMC, 2011). Al igual que en el caso de los contaminantes, esta metodología está basada en un sistema de 3 niveles, estableciendo dos valores de transición T_0 y T_1 , donde:

- Valor $< T_0$ significa que la respuesta biológica es tal que no se asocia con un efecto de los contaminantes químicos presentes en el medio.
- $T_0 < \text{Valor} < T_1$ significa que se reconoce que la respuesta biológica es tal que es posible que se deba a la exposición de contaminantes en el medio, aunque se considera que el organismo no está severamente afectado, pudiendo volver a rangos de respuestas basales.
- Valor $> T_1$ significa que la respuesta biológica es tal que existen efectos biológicos causados por la exposición a contaminantes químicos.

Los valores de transición T_0 y T_1 identificados hasta la fecha deberán ser revisados cuando existan más datos regionales disponibles (ICES, 2011). El establecimiento de estos valores de transición requiere análisis específico de las series de datos disponibles para cada especie objetivo, que en algunos casos, son escasos. Los valores de transición para los biomarcadores de efecto son T_0 y T_1 , mientras que para los biomarcadores de exposición sólo se considera el valor de transición T_0 . En la Tabla 8.3 se recogen los valores de transición utilizados en este documento para la evaluación de los biomarcadores.



Tabla 8.3. Valores de referencia utilizados como transición (T0 y T1) en la evaluación para cada uno de los biomarcadores y matrices ambientales.

	MEJILLÓN		SALMONETE DE FANGO	
	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁
EROD			BAC*	
MT	BAC*			
MN	BAC*			
AChE	BAC*	EAC*		
LMS	BAC	EAC*		
SoS	BAC	EAC		

* Derivados de datos del Mediterráneo español (Fuente: IEO).

Los BACs se calculan a partir de las respuestas basales (BRs) (niveles de cierta respuesta biológica de los organismos en una zona limpia o remota). Por otro lado, el EAC corresponde al nivel de ciertas respuestas a partir de la cual se han asociado efectos biológicos negativos en los organismos.

8.2.2.2. Matrices

En el estudio del comportamiento, distribución y efectos de los contaminantes en el medio marino se consideran habitualmente tres matrices diferenciadas, pero íntimamente relacionadas: el agua, el sedimento y la biota, formada por los organismos que allí habitan.

8.2.2.2.1. Agua

La mayoría de los contaminantes se encuentran en el agua de mar a concentraciones muy bajas y presentan una gran variabilidad espacio-temporal, por lo que difícilmente se puede considerar una muestra puntual como representativa de ese punto. Los contaminantes presentes en esta matriz ambiental están sometidos a procesos simultáneos como dilución, dispersión, precipitación, degradación, transporte biológico, etc., que modifican los niveles de contaminantes en este compartimento, y especialmente en zonas costeras como consecuencia de las corrientes, los vientos o los vertidos intermitentes. En el caso de los metales y debido a su afinidad por las partículas, sus concentraciones en agua están más relacionadas con el contenido de materia particulada en suspensión que con la contaminación real y la calidad de una masa de agua. Por tanto, la información que proporciona el análisis en el agua refleja



solamente la contaminación existente en el momento de toma de la muestra, que puede haber variado significativamente a las pocas horas o a los pocos días. Por ello, el estudio de esta matriz ambiental no está incluido en los programas internacionales de seguimiento ambiental, prefiriéndose el uso de organismos filtradores. En este informe únicamente se van a exponer los resultados generales de los datos obtenidos por las CCAA, identificando aquéllos que han superado los niveles de contaminantes propuestos por la Directiva Marco de Agua en agua costera y de transición.

8.2.2.2. Sedimento

El sedimento es preferible a la muestra de agua como matriz para el seguimiento de la calidad ambiental, ya que las concentraciones de contaminantes en los sedimentos son mucho mayores y menos variables en el tiempo y en el espacio, reflejando de modo integrado el estado de contaminación de una zona. La mayoría de los compuestos químicos de origen antropogénico que son introducidos en el ambiente marino se acumulan en los sedimentos, pero éstos no sólo actúan como reservorio para los contaminantes, sino que pueden actuar como fuente de tóxicos para la fauna marina. Por estos motivos, los sedimentos son prioritarios en los programas de vigilancia y control de la contaminación marina, recomendándose analizar la fracción inferior a 2 mm en estudios de distribución espacial. La razón es que esta fracción, también llamada fracción total, es prácticamente el sedimento completo al que sólo se le han eliminado los materiales sólidos de mayor tamaño y, por tanto, da idea del contenido real de contaminante por unidad de peso de sedimento. Por este motivo se considera que las concentraciones de contaminantes en la fracción total del sedimento son un dato significativo y útil desde el punto de vista ecológico y ecotoxicológico, mientras que los datos de concentraciones en fracciones específicas del sedimento tienen una interpretación mucho menos directa, y bastante más compleja.

Los contaminantes contemplados en la evaluación de este descriptor están incluidos en la Directiva Marco de Agua (2000/60/CE), pero existen otras sustancias o grupos de ellas (compuestos polibromados, compuestos organofosforados,...) que aunque también están incluidas en la DMA, actualmente, no hay datos sistematizados en los programas de seguimiento marinos y por tanto no se consideran en la evaluación inicial del Buen Estado Ambiental (BEA), tal y como se ha indicado previamente. No obstante, se citarán los datos relevantes disponibles para algunos de ellos, especialmente para definir su importancia en el apartado correspondiente de lagunas o líneas de interés futuras.

En la plataforma mediterránea de esta demarcación se ha caracterizado la naturaleza de los sedimentos (homogeneidad, granulometría, contenido en materia orgánica,



etc.) y la distribución de los contaminantes persistentes, principalmente, en zonas próximas a las áreas de mayor presión (principales núcleos urbanos, puertos más importantes y desembocaduras de los principales ríos). En estos estudios se ha seleccionado una cuadrícula representativa del área en la que se muestrearon 30 puntos al azar, para localizar zonas de deposición lo más homogéneas posible. Por tanto, hasta el momento en esta demarcación solo se dispone de datos puntuales de los años en que se ha realizado este estudio (2006-2008) y no se cuenta con series históricas suficientes para evaluar las tendencias temporales de la contaminación en esta matriz ambiental. Los estudios realizados han permitido establecer los puntos adecuados de muestreo para abordar esta tarea en los años sucesivos, que se ha iniciado en el año 2011.

8.2.2.2.3. Biota

El proceso de bioacumulación determina la capacidad de los organismos acuáticos para concentrar en sus tejidos compuestos químicos a partir del agua, sedimento y/o el alimento. La bioacumulación de contaminantes se produce cuando el flujo de entrada en un organismo supera al flujo de los procesos de eliminación (metabolismo, detoxificación y/o depuración). Aunque no se conocen completamente los procesos bioquímicos implicados en el transporte de xenobióticos entre los organismos marinos y su entorno, el patrón general de captación del agua, sedimento y alimento es lo suficientemente claro como para definir un modelo realista que describa el proceso. En el caso particular de los organismos acuáticos, la fuente de tóxico suele ser el agua o el alimento y muchos de ellos acumulan contaminantes en sus tejidos a niveles muy superiores a los presentes en el ambiente en el que habitan, sin que existan efectos tóxicos aparentes. Esta característica ofrece ventajas evidentes para el desarrollo de los programas de seguimiento de la contaminación marina. Las concentraciones tisulares están por encima de los límites de detección de las técnicas de química analítica (es deseable que los niveles tisulares sean 2 o 3 órdenes de magnitud superiores a los del agua), son más estables en el tiempo, por lo tanto, pueden indicar eventos pasados de contaminación, y reflejan únicamente la fracción biodisponible de la cantidad total de contaminante presente en el medio.

Sin embargo, no todas las moléculas de contaminantes presentes en el ambiente son acumuladas por los organismos, ya que depende tanto de su biodisponibilidad (fracción que puede ser incorporada) como de la capacidad metabólica-excretora del organismo. Los tóxicos disueltos en agua pueden penetrar en el organismo a través de las superficies de intercambio (p. ej. branquias o piel), mientras que los contaminantes incorporados a través del alimento son absorbidos en el intestino. En ambos casos, la sustancia debe atravesar una membrana celular. Si la sustancia es neutra, puede



difundirse a través de la bicapa lipídica, mientras que una sustancia polar debe atravesar la membrana a través de canales formados por proteínas transmembrana. Por lo tanto, es obvio que la especiación química del contaminante influirá de forma crítica en su biodisponibilidad. Por ejemplo, los compuestos organometálicos pueden difundir a través de los lípidos de membrana gracias al carácter apolar de la parte orgánica de la molécula, mientras que los iones metálicos libres deben penetrar a través de los canales de intercambio iónico de las membranas. En cambio, los iones metálicos que forman complejos con materia orgánica húmica no pueden penetrar por ninguna de estas vías. Se dice que los iones libres son especies biodisponibles, mientras que aquellos que forman complejos con grandes ligandos no lo son. La bioacumulación de un compuesto orgánico en un organismo depende, por lo tanto, no sólo de su concentración en los compartimentos externo: agua, sedimento y alimento, sino también de las propiedades físico-químicas de éste. En general, la bioacumulación de cada congénere de PCB es proporcional a su coeficiente de partición entre octanol y agua (k_{ow}). Al aumentar el número de átomos de cloro en un PCB se incrementa su liposolubilidad. En vertebrados, el proceso de eliminación puede ocurrir por varias rutas como son el transporte a través del integumento o vías respiratorias, la excreción en la orina a través del riñón, o mediante su biotransformación.

Uno de los organismos más empleados en todo el mundo como bioindicador en los programas de seguimiento y vigilancia de la contaminación, para revelar patrones geográficos de distribución y para identificar tendencias temporales en la contaminación costera, es el mejillón (*Mytilus spp*). Se trata de una especie ubicua, abundante, sedentaria que posee un ciclo de vida relativamente largo, resiste condiciones de hipoxia, estrés ambiental y contaminación, y que es consumido por organismos de niveles tróficos superiores. Los mejillones son grandes filtradores que, aparentemente, carecen de un buen sistema de metabolización de compuestos xenobióticos, por lo que acumulan altas concentraciones de contaminantes.

Los peces demersales también son especies objetivo recomendados para los programas de seguimiento de la contaminación, ya que reflejan la biodisponibilidad de contaminantes y sus efectos biológicos asociados en un marco espacial regional, debido a su relativa movilidad (Law *et al.*, 2010). Al encontrarse en niveles más altos de la cadena trófica que el mejillón, permiten obtener información ecológica más relevante. El salmonete de fango (*Mullus barbatus* L., 1758) es la recomendada como especie objetivo en el en el mar Mediterráneo (UNEP/RAMOGÉ, 1999), y es adecuada ya que está ampliamente distribuida a lo largo de la plataforma media e interna de la costa mediterránea española, presentando una máxima abundancia y frecuencia en el estrato medio (entre 50 y 200 m de profundidad).



Tabla 8.4a. Contaminantes incluidos en los programas de vigilancia ambiental de la demarcación marina levantino-balear, con calidad analítica debidamente contrastada a través de ejercicios de intercomparación internacionales.

CONTAMINANTES	MATRICES MARINAS CONSIDERADAS
Metales traza	
Cd, Hg y Pb	Mejillón (<i>Mytilus galloprovincialis</i>), salmonete de fango (<i>Mullus barbatus</i>) y sedimento superficial
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	
Fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[g,h,i]perileno, dibenzo(ah)antraceno e indeno[1-2-3 cd]pireno	Mejillón (<i>Mytilus galloprovincialis</i>), salmonete de fango (<i>Mullus barbatus</i>) y sedimento superficial
Compuestos Organoclorados	
Bifenilos policlorados (PCBs): CB28, CB52, CB101, CB105, CB118, CB138, CB153, CB156 y CB180 Pesticidas clorados: op'- DDT, pp'-DDT y sus metabolitos (DDTs): pp'- DDE y pp'-DDD,), γ -hexaclorociclohexano (γ -HCH), α -hexaclorociclohexano (α -HCH), hexaclorobenceno, aldrín, dieldrín, endrín, isodrín	Mejillón (<i>Mytilus galloprovincialis</i>), salmonete de fango (<i>Mullus barbatus</i>) y sedimento superficial

En el caso de mejillón, el muestreo sólo se efectúa una vez al año y con el objetivo de minimizar la variabilidad natural, se diseñó una estrategia de muestreo con una serie de variables que se cumplen anualmente: estrecho rango de tallas de mejillón; número suficiente de individuos de todos los tamaños; siempre en los mismos puntos de muestreo y en la misma época del año (mayo), ya que se ha observado que las concentraciones de contaminantes varían a lo largo del año coincidiendo con las variaciones del ciclo biológico. La época de muestreo seleccionada corresponde con la



propuesta de estas zonas, tal y como recomiendan los organismos especializados por ser la época en la que estos organismos se encuentran en un estado fisiológico más estable.

Para la evaluación del estado actual de la contaminación en la demarcación marina levantino-balear se han seleccionado los siguientes indicadores de concentración de contaminantes en tres matrices ambientales (mejillón silvestre, salmonete de fango y sedimentos superficiales) (Tabla 8.4a) y de efectos biológicos asociados en dos organismos, mejillón y salmonete de fango (Tabla 8.4b). Se han incluido en la valoración aquellos indicadores que han sido evaluados de manera estandarizada en los programas de vigilancia ambiental, que ha realizado el IEO hasta la fecha, en colaboración con la sección ministerial correspondiente, siendo también los más utilizados dentro de los programas nacionales de vigilancia ambiental existentes en Europa y específicamente recomendados en el programa regional MED POL. Su importancia y relevancia ambiental han sido previamente descritos.

Tabla 8.4b. Biomarcadores de contaminación química incluidos en los programas de vigilancia ambiental de la demarcación marina levantino-balear.

BIOMARCADORES DE CONTAMINACIÓN QUÍMICA	ESPECIE OBJETIVO
Actividad enzimática EROD	Salmonete de fango (<i>Mullus barbatus</i>)
Estabilidad de la membrana lisosomal	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)
Supervivencia en aire (Stress on Stress)	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)
Actividad enzimática acetilcolinesterasa	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)
Contenido en metalotioneínas	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)
Frecuencia de micronúcleos	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)

8.2.3. Niveles de referencia o de base

8.2.3.1. Concentraciones de contaminantes

Es necesario conocer las concentraciones naturales de los contaminantes presentes de forma natural en el medio marino (metales traza y PAHs) para poder realizar una



buena estimación del nivel de contaminación por un elemento determinado. Aunque los niveles naturales están relacionados con la naturaleza química o geoquímica de las áreas estudiadas, es muy difícil conocer el llamado nivel de fondo o concentración de base o “background” (BC), ya que es prácticamente imposible encontrar, hoy en día, lugares que no hayan sido afectados por actividades humanas. Actualmente, no existen niveles basales que se hayan sido aceptados universalmente, ni consenso para aplicar las mejores metodologías para determinarlos. En el ámbito OSPAR, se han definido unos criterios de valoración de los niveles basales que permiten identificar aquellas zonas donde los niveles contaminantes marinos son próximos a cero o debidos a procesos naturales, considerando los errores de las metodologías analíticas (*Background Assessment Criteria*, BAC). Los estudios de distribución espacial pueden ayudar a establecer los niveles basales de contaminación específicos de cada región. Por ello, en la interpretación de los datos se tendrán siempre en cuenta las características geoquímicas naturales de cada zona, y se utilizarán las muestras de zonas lo más prístinas posibles para establecer los niveles basales de todos los contaminantes. Esta información es necesaria para llevar a cabo las evaluaciones de los datos, y es importante para una correcta gestión del medio y de sus recursos.

Los criterios de evaluación ambiental (EACs *Environmental Assessment Criteria*) se han definido como aquellas concentraciones de contaminantes en biota y sedimento por debajo de las cuales no se espera que existan efectos tóxicos crónicos sobre las especies marinas, incluyendo aquellas especies más sensibles a los contaminantes. Cualquier concentración por debajo de ella debe suponer un riesgo mínimo para el medio ambiente. Estos valores están en continua revisión a la luz de nuevos datos sobre la toxicidad y los efectos de los contaminantes marinos. En la mayor parte de los casos se han adoptado los EACs, que han sido definidos dentro de OSPAR utilizando los datos toxicológicos disponibles. En el Mediterráneo no existen definidos unos criterios de valoración propios, por lo que para valorar la capacidad tóxica de muchos contaminantes se han asumido los valores propuestos por OSPAR como criterios de valoración para el ámbito de aplicación del Convenio de Oslo y París. Para el caso de algunos analitos en sedimentos, se han adoptado las concentraciones con baja probabilidad de efecto (ERL), que se define como el percentil 10 de un conjunto de concentraciones en sedimento que están asociadas a la presencia de efectos biológicos. Por tanto, los efectos adversos en organismos se detectarán con poca frecuencia si las concentraciones son inferiores al ERL.

8.2.3.1.1. Metales traza

Los criterios de valoración aplicados en la evaluación del estado de la contaminación por metales se muestran en la Tabla 8.5. Para sedimentos se han utilizado las



concentraciones basales (BCs) propuestas recientemente por MED POL para el ámbito del mar Mediterráneo (UNEP/MAP, 2011; Angelidis *et al.*, 2011), que han sido estimadas utilizando la concentración media de diferentes muestras de sedimentos profundos cuyos resultados están publicados en la literatura científica. Los BCs estimados están referidos a concentraciones en sedimentos sin normalizar con respecto al contenido de aluminio o litio. Los criterios de evaluación basales (BACs) para sedimentos se han derivado de los BC siguiendo la metodología propuesta por MED POL (BACs = BCs X 1,5). Como límite superior de transición (T₁) para la concentración de metales en sedimentos se han utilizado las concentraciones ERL (*Effects Range Low*).

En biota, dada la ausencia de criterios de valoración específicos para salmonete de fango y mejillón en la región mediterránea debido a la gran variabilidad de las concentraciones de metales traza en estas matrices, tanto los BCs como los BACs para estas dos especies han sido calculados utilizando el percentil 90 de las concentraciones de Cd, Hg y Pb en estaciones de referencia (limpias o mínimamente impactadas) del litoral mediterráneo de España existentes en la base de datos del IEO. Como límite superior de transición (T₁) para la concentración de metales traza en biota se han utilizado las concentraciones máximas permitidas por la legislación para consumo humano (EC).

Tabla 8.5. Criterios seleccionados para la evaluación de la concentración de metales traza en mejillón, salmonete de fango y sedimentos de la demarcación levantino-balear.

	Mejillón (mg/kg p.s.)			Salmonete de fango (mg/kg p.s.)			Sedimento (µg/kg p.s.)		
	BC	BAC	EC	BC	BAC	EC	BC	BAC	ERL
Cadmio	0,725	1,088	5	0,004	0,008	0,207	100	150	1200
Mercurio	0,125	0,188	2,5	0,296	0,600	4,150	30	45	150
Plomo	25,3	3,80	7,5	0,279	0,558	1,245	20000	30000	46700

8.2.3.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

La evaluación del impacto que puede tener la presencia de contaminantes orgánicos se ha realizado utilizando como valores de referencia, los propuestos por los organismos internacionales. Concretamente se han utilizado los valores propuestos por OSPAR (*Environmental Assessment Criteria*, EACs) o los calculados por la US-EPA (ERL) (Tabla 8.6). Los BACs se han desarrollado para el Océano Atlántico, y sería necesario establecer valores específicos para el ámbito mediterráneo. Por ello cuando se dispone



de una base de datos suficiente, como ocurre con mejillón, se han determinado los criterios de evaluación basales propios de esta zona (BAC Mediterráneo español), calculando el percentil 90 de la concentración en áreas de referencia (las de menor presión e impacto) y aplicando el mismo factor de incertidumbre analítica para cada compuesto que se aplicó en OSPAR.

Tabla 8.6. Criterios seleccionados como niveles basales y valores de referencia para la evaluación de PAHs en las muestras de sedimento y mejillón de la demarcación levantino-balear.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	Mejillón		Sedimento	
	BAC España Mediterráneo (µg/kg p.s.)	OSPAR EACs	BAC OSPAR España (µg/kg p.s.)	ERL
Fenantreno	24,3	1700	7,3	240
Antraceno	4,1	290	1,8	85
Fluoranteno	6,8	110	14,4	600
Pireno	6,1	100	11,3	665
Benzo[a]antraceno	1,3	80	7,1	261
Criseno	2,4	-	8,0	384
Benzo[k]fluoranteno	1,8	260	-	-
Benzo[a]pireno	1,3	600	8,2	430
Benzo[ghi]perileno	1,3	110	6,9	85
Indeno[123-c,d]pireno	0,8	-	8,3	240

8.2.3.1.3. Contaminantes organoclorados

El conjunto de criterios de valoración para los niveles de contaminantes organoclorados aplicados se recopilan en la Tabla 8.7. Para los PCBs se han definido una serie de valores EACs aplicables a biota, concretamente a cada uno de los 7 congéneres de PCBs propuestos por ICES. En sedimento los valores usados para la valoración se han obtenido a partir de los datos ERL definidos por la US EPA para la suma total de PCBs y adaptado por OSPAR como suma de los 7 PCBs ICES. También se han usado los valores ERL para diferentes pesticidas clorados para los que no se han definido unos valores de EAC. Los BACs en sedimento se han adaptado de OSPAR donde se definieron para un sedimento con un porcentaje de TOC de 2,5%.

Junto con estos valores se han definido unos criterios de valoración de niveles basales (BACs), que permiten identificar aquellas zonas donde los niveles contaminantes marinos son próximos a cero o debidos a procesos naturales. En el caso de los



compuestos sintéticos producidos por el hombre, como PCBs o los pesticidas clorados, los niveles de línea base son 0, por lo que el valor BACs es definido teniendo en consideración los errores de las metodologías de análisis.

Tabla 8.7. Criterios seleccionados como niveles basales y valores de referencia para la evaluación de compuestos organoclorados en las muestras de sedimento, mejillón y salmonete de la demarcación levantino-balear.

PCBs y Pesticidas clorados	Mejillón		Salmonete			Sedimento	
	OSPAR BAC	OSPAR EACs	OSPAR BAC	OSPAR EACS	OSPAR EACS	OSPAR BAC	NOAA ERL
	µg/kg p.h.		µg/kg p.h.	µg/kg lípido	µg/kg p.h.	µg/kg p.s.	
CB28	0,15	0,64	0,10	64	--	--	--
CB52	0,15	1,08	0,08	108	--	--	--
CB101	0,14	1,20	0,08	120	--	--	--
CB105	0,15	--	0,08	--	--	--	--
CB118	0,12	0,24	0,10	24	--	--	--
CB138	0,12	3,16	0,09	316	--	--	--
CB153	0,12	16,00	0,10	1600	--	--	--
CB156	0,12	--	0,08	--	--	--	--
CB180	0,12	4,80	0,11	480	--	--	--
7 PCBs ICES	--	--	--	--	--	0,46	11,50
Lindano	0,19	0,29	--	--	11,00	0,13	3,00
α-HCH	0,13	--	--	--	--	--	--
pp' DDE	0,13	10*	0,10	--	--	0,09	2,20
HCB	0,13	--	0,09	--	--	0,16	20,00
Dieldrín	--	10*	--	--	--	0,19	2,00

*OSPAR Commission 2000.

8.2.3.2. Efectos biológicos de la contaminación

En esta valoración se han utilizado los BACs y EACs propuestos por SGIMC (2011) y aquéllos obtenidos a través de la base de datos disponible por el IEO, utilizando datos nacionales, siguiendo siempre la metodología propuesta por ICES (2011) (Tabla 8.8).

Dado que existen múltiples factores ambientales y biológicos que afectan a las respuestas biológicas, se recomienda que los criterios de valoración se desarrollen atendiendo a las especies, género, distribución geográfica, rango de talla, estación de muestreo y temperatura media del agua en el momento del muestreo (ICES, 2010). Las



actuales directrices del programa de vigilancia ambiental que España empezó a desarrollar a partir del año 2008, siguiendo las recomendaciones del grupo de expertos de los Efectos Biológicos de la Contaminación Marina (WGBEC, ICES), implican realizar los muestreos en la época de post-puesta. Este hecho ha generado un recálculo de los valores de los criterios de valoración de la actividad EROD en *Mullus barbatus* referenciados a la época de post-puesta, siguiendo la misma metodología y fundamento, a partir de los datos existentes de actividad EROD en estaciones de referencia en aguas mediterráneas españolas.

En el caso de la estabilidad de la membrana lisosomal en hemocitos de mejillón, el valor del EAC se ha modificado a 45 min (en vez de a 50 min como propone ICES/OSPAR, 2011), debido a que el método aplicado para la determinación de la estabilidad de la membrana lisosomal (método *in-vivo del* Tiempo de Retención del Rojo Neutro) genera datos individuales sólo a tiempos 45 y 60 min.

Las concentraciones de metalotioneínas han sido estudiadas en poblaciones de mejillón de la costa mediterránea española (Campillo *et al.*, 2007), dentro de la red de vigilancia de la contaminación marina del IEO, acreditando la calidad de estos datos la participación en los ejercicios de intercomparación organizados en el marco de MED POL. Estos datos han permitido establecer los niveles basales de concentraciones de metalotioneínas en mejillón a partir de las concentraciones en zonas alejadas de focos puntuales de contaminación metálica de la costa mediterránea española. Se han utilizado 137 concentraciones diferentes obtenidas en organismos de puntos de referencia para calcular un nivel basal (BAC), definido estadísticamente como el percentil 90 de esos valores.

De la misma manera, los niveles basales de la actividad acetilcolinesterasa en mejillón se han obtenido a partir de los datos de zonas alejadas de focos puntuales de contaminación de la costa mediterránea española. El valor de BACs se estimó a partir del percentil 10 de los valores obtenidos en organismos procedentes de lugares de referencia, y el valor EACs considerando que los efectos tóxicos subletales aparecen cuando existe una inhibición de la AChE superior al 30%.

La frecuencia de micronúcleos (MN) en branquias de mejillón del Mediterráneo ha sido aplicada como biomarcador de la exposición o presencia medioambiental de compuestos genotóxicos (Campillo *et al.*, 2007; Fernández *et al.*, 2011). Estos datos han permitido determinar la incidencia de MN en poblaciones de mejillón bajo condiciones de ausencia de riesgo medioambiental en zonas de referencia. Siguiendo la metodología propuesta por ICES (2011), los niveles basales se han estimado empíricamente a través del cálculo del percentil 90 en poblaciones de referencia. Este valor BAC correspondió con una frecuencia de un 5,0 ‰ en células de la branquia. Las



frecuencias de micronúcleos obtenidas por encima de este valor se consideran una respuesta elevada, e identifican puntos de riesgo medioambiental.

Los criterios de valoración para la supervivencia en aire de mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) se han establecido atendiendo a los criterios sugeridos por OSPAR/ICES *Study Group of Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects* (ICES, 2010). Sin embargo, estos criterios de valoración de los tiempos de supervivencia son provisionales y necesitarán ser revisados cuando existan más datos disponibles.

Tabla 8.8. Valores de respuestas basales (BACs) y criterios ambientales de valoración (EACS) para la evaluación de los efectos biológicos de la contaminación en salmónete de fango y mejillón de la demarcación levantino-balear.

Respuesta biológica (Biomarcador)	Especie objetivo	BAC	EAC
Actividad EROD (pmol/min/ mg proteína microsomal Periodo Pre-puesta (abril)	<i>Mullus barbatus</i> (machos) (Rango talla 12-18 cm)	208*	-
Actividad EROD (pmol/min/ mg proteína microsomal Periodo Post-puesta (octubre)	<i>Mullus barbatus</i> (ambos sexos) (Rango talla 12-18 cm)	76*	-
Metalotioneínas (µg/g de tejido) Periodo de muestreo mayo-junio	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	179,6*	-
Frecuencia de micronúcleos células de la branquia (%) Periodo de muestreo mayo-junio	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	5*	-
Estabilidad de la Membrana lisosomal (minutos) Periodo de muestreo mayo-junio	Todas las especies Técnica de retención del colorante rojo neutro	120	45
Stress on Stress (días de supervivencia en aire) Periodo de muestreo mayo-junio	<i>Mytilus</i> sp. (Rango talla 4-5 cm)	10	5
Actividad de acetilcolinesterasa en branquias (nmol.min ⁻¹ mg prot ⁻¹) Periodo de muestreo mayo-junio	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	15*	10*

* Datos obtenidos de valores de referencia en organismos del Mediterráneo español.



8.2.4. Evaluación del estado actual

8.2.4.1. Concentraciones de contaminantes

Como se describió anteriormente, en esta valoración inicial se propone utilizar como criterios de evaluación de la concentración de contaminantes, los especificados en las Tablas 8.5 a 8.8 para cada una de las matrices ambientales correspondientes (bivalvos, peces demersales y sedimentos superficiales). El uso de una metodología estandarizada durante el muestreo, preparación y análisis, garantiza su calidad analítica contrastada a través de ejercicios de intercomparación internacionales.

Además, las comunidades autónomas están realizando programas de seguimiento de la calidad de las aguas costeras, analizando las sustancias prioritarias y/o preferentes en agua con el fin de dar cumplimiento a la Directiva Marco de Agua (Directiva 2000/60/CE), cuyo desarrollo se ha completado recientemente a través del Real Decreto 60/2011 de 21 de enero. Esta información, que una vez evaluada adecuadamente se remite a los organismos europeos, será pública a través de los planes de cuenca de las correspondientes confederaciones hidrográficas. Por ello, en este documento no se pretende evaluar de nuevo estos datos, sino únicamente resaltar los que sean relevantes para los principales grupos de contaminantes. En concreto, se han utilizado los datos correspondientes al año 2009 para esta demarcación que fueron remitidos al Sistema de Información del Agua para Europa-WISE SoE de la Agencia Europea de Medio Ambiente.

8.2.4.1.1. Metales traza

En este apartado se evalúa el estado de la contaminación por metales pesados (cadmio, mercurio y plomo) en la demarcación levantino-balear utilizando biota y sedimentos, por ser los compartimentos más adecuados. Por su toxicidad, persistencia y poder de acumulación, estos metales son prioritarios tanto en el Programa de Evaluación y Control de la contaminación en el mar Mediterráneo (MED POL), como en la política ambiental de la Unión Europea (Directiva 2000/60/CE).

8.2.4.1.1.1. Metales en agua

Según los datos utilizados en la aplicación de la Directiva Marco del Agua (DMA), las concentraciones de Cd, Hg, Ni y Pb en las masas de agua costeras de esta demarcación no superan los niveles de calidad ambiental (NCA) establecidos por el Real Decreto 60/2011, excepto para el cadmio en la masa de agua La Podadera-Cabo Tiñoso (Murcia). En general, en las masas de aguas costeras de Murcia los niveles de Cd, Hg y Pb son superiores al resto de la demarcación debido a la influencia del cinturón pirítico



del SE, que posibilitó una intensa actividad extractiva de Pb y Zn a lo largo de las sierras litorales y originó un elevado número de minas y depósitos de estériles abandonados. El Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Cataluña (2010), que utiliza datos del periodo 2007-2008, concluye que en ningún caso se han superado los umbrales propuestos por la DMA para los metales traza en las masas de agua evaluadas. Así mismo, en la Propuesta del Plan Hidrológico de la demarcación hidrográfica de las Islas Baleares (versión 2.0), que utiliza datos del periodo 2005-2006, concluye que ninguna de las 31 masas de aguas costeras evaluadas supera los umbrales propuestos por la DMA en base a las concentraciones de metales en sedimentos y en *Posidonia oceanica*.

8.2.4.1.1.2. Metales en mejillón

El mejillón es un organismo filtrador, capaz de acumular y concentrar metales en sus tejidos, tanto los que están disueltos en la columna de agua como los adsorbidos en la materia particulada, por lo que es utilizado mundialmente como indicador de la biodisponibilidad y distribución de los metales en aguas costeras y estuáricas. La limitación que supone que sus poblaciones estén localizadas solo en zonas costeras puede ser superada mediante la aplicación de un biomonitoreo activo, basado en el uso de mejillones procedentes de un área control y transplantados a las áreas de interés. Este método permite controlar las variables biológicas del mejillón, reduciendo la variabilidad natural de las concentraciones, y el tiempo de exposición a los metales presentes en la masa de agua a estudiar.

Distribución espacial de metales en mejillón

La distribución espacial de las concentraciones de metales en mejillón silvestre se ha evaluado utilizando los datos obtenidos, durante el periodo 2004-2007, en las actividades de monitoreo integrado (químico y biológico) que realiza el IEO para la implementación por España del Programa MED POL. Dicho monitoreo, posee una amplia cobertura espacial, aplica unos protocolos de muestreo y de análisis estandarizados y está sometido a controles externos (QUASIMEME y IAEA) que aseguran la calidad analítica. En cada estación se analizan, anualmente, tres muestras compuestas cada una de 50 mejillones, de talla 3-4 cm. Solo en el caso del archipiélago Balear, área que no estaba incluida en el monitoreo MED POL, se han utilizado los datos obtenidos, en el 2005, en el marco del Proyecto de investigación MYTILOS (Benedicto *et al.*, 2011), en el que se utilizaron mejillones transplantados y fondeados durante tres meses en una serie de estaciones costeras. En cada estación se analizó una muestra compuesta de 20 mejillones, de talla 5-6 cm. El análisis de los metales se realiza en las partes blandas del mejillón, y el número total de muestras utilizadas en la evaluación, durante el periodo considerado, fue de 172.



Las 15 estaciones MED POL, localizadas a lo largo del litoral de la demarcación, incluyen zonas urbanas e industriales (Barcelona, Tarragona, Valencia y Cartagena), zonas de especial atención (Portmán), zonas próximas a desembocaduras de ríos relevantes por sus aportes (Delta del Ebro, Cullera y Santa Pola), pequeñas poblaciones (Cadaqués, Blanes y Peñíscola,) y zonas protegidas (Islas Medas y Columbretes). Las estaciones de estudio están distribuidas lo más uniformemente posible con el fin de facilitar la realización de estudios comparativos. Las 15 estaciones del Proyecto MYTILOS también estaban repartidas uniformemente en las costas de Formentera (1), Ibiza (3: Ibiza, Santa Eulalia y San Antonio), Mallorca (5: Palma de Mallorca, Santa Ponsa, Soller, Alcudia, Cala d'Or y Portocolom), Cabrera (1) y Menorca (4: Ciutadella, Cala Trebeluja, Mahón y Fornells), cubriendo una amplia gama de zonas urbanas y turísticas, pequeñas poblaciones y zonas limpias o de referencia. Los datos obtenidos en las diferentes estaciones de Baleares en el año 2005 se han agrupado por metales y los mapas de distribución espacial muestran su concentración media.

Cadmio

Las concentraciones de cadmio en mejillón silvestre del litoral peninsular de esta demarcación varían entre 0,32 (Vallcarca) y 5,03 (Cartagena) mg/kg p.s., con un valor medio de 0,81 mg/kg p.s. La distribución espacial de los niveles medios de Cd (Figura 8.1) permite distinguir entre estaciones con concentraciones inferiores a 1 mg/kg p.s. (todas las incluidas en el tramo litoral de Cadaqués a Cullera, excepto I. Columbretes) y estaciones con concentraciones entre 1 y 2 (I. Columbretes, Santa Pola, Portmán y Cartagena). En el archipiélago Balear, los niveles de Cd en mejillón transplantado oscilan entre 1,02 (Palma de Mallorca) y 2,58 (Isla de Cabrera), con un valor medio de 2,07 mg/kg p.s.

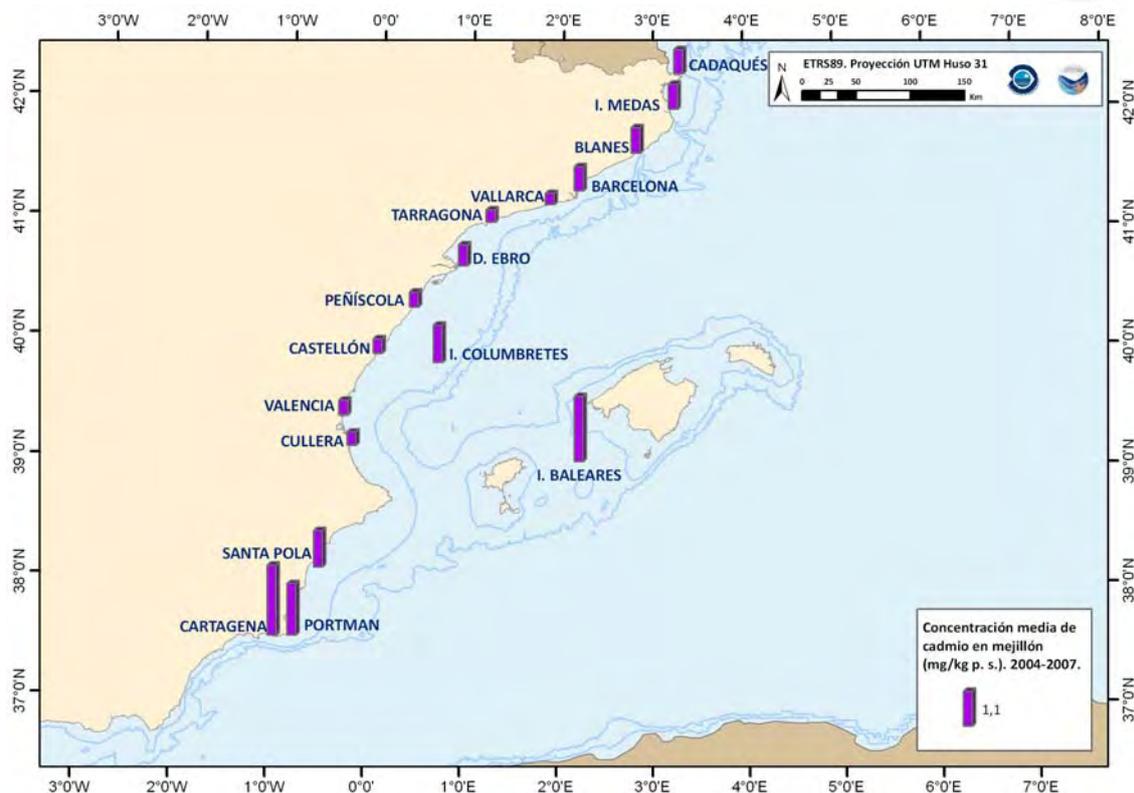


Figura 8.1. Distribución de la concentración de media de cadmio (mg/kg p.s.) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear durante el periodo el año 2004-2007.

La concentración de Cd en mejillón de Islas Columbretes, pequeño archipiélago situado a 40 millas de la costa peninsular, y alejado de fuentes directas de contaminación, puede ser parcialmente explicado por la existencia de afloramientos en la zona y/o por a la naturaleza volcánica de las islas. En el caso de la Isla de Cabrera, el alto nivel de Cd puede estar relacionado con una mayor tasa de productividad fitoplanctónica. En ambos casos es necesario profundizar en el estudio de las concentraciones de este metal en la masa de agua que circunda las islas.

La estación que más destaca es Cartagena, ya que el 11,1 % de sus muestras presenta valores superiores al criterio EC y el 44,5 % niveles comprendidos entre el BAC y el EC. Otras estaciones con porcentajes altos de muestras con niveles comprendidos entre el BAC y el EC fueron Portmán y Baleares, con un 100 % y 93,3 % respectivamente. Porcentajes variables de muestras con niveles comprendidos entre el BAC y el EC se obtuvieron en Cadaqués (25 %), Islas Medas (25 %), Blanes (25 %), Islas Columbretes (57,1 %) y Santa Pola (50 %). En el resto de estaciones localizadas en los tramos litorales de Barcelona-Castellón y Valencia-Cullera, el 100% de las muestras presentaron niveles por debajo del BAC.



Mercurio

Las concentraciones de mercurio en mejillón silvestre del litoral peninsular de esta demarcación oscilan entre 0,025 mg/kg p.s. (Blanes) y 0,585 (Barcelona), con un valor medio de 0,169 mg/kg p.s. La distribución espacial de los niveles medios de Hg (Figura 8.2) permite distinguir entre estaciones de referencia con concentraciones inferiores a 0,1 mg/kg p.s. (Cadaqués, Islas Medas y Blanes), estaciones con concentraciones moderadas, entre 0,1 y 0,2 mg/kg p.s (Vallcarca, Tarragona, Delta del Ebro, Castellón, I. Columbretes, Valencia, Cullera, Santa Pola y Portmán), estaciones con concentraciones medias superiores a 0,2 mg/kg p.s. (Peñíscola) y estaciones con las concentraciones más altas, entre 0,3 y 0,6 mg/kg p.s. (Barcelona y Cartagena). En el archipiélago Balear, los niveles de Hg en mejillón transplantado oscilan entre 0,110 (Palma de Mallorca) y 0,150 (Formentera), con un valor medio de 0,123 mg/kg p.s.

Las estaciones que más destacan son Cartagena, Barcelona y Vallcarca, por presentar respectivamente, el 88,9 %, 83,3 % y 63,6 % de sus muestras niveles comprendidos entre el BAC y el EC. Otras estaciones con porcentajes menores de muestras con niveles comprendidos entre el BAC y el EC fueron Delta del Ebro (33,3 %), Peñíscola (50 %) y Cullera (33,3 %). En el resto de estaciones (Cadaqués, Islas Medas, Blanes, Castellón, Islas Columbretes, Valencia, Santa Pola, Portmán y Baleares), el 100% de los niveles estuvieron por debajo del BAC.

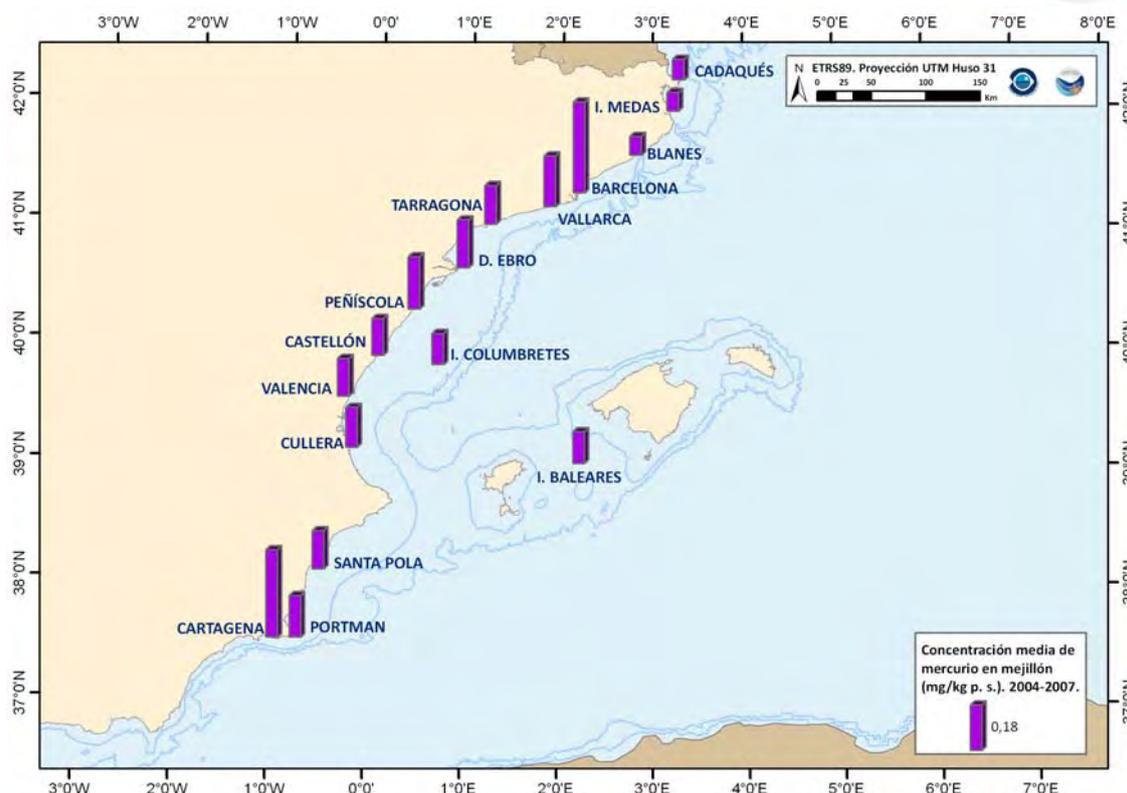


Figura 8.2. Distribución de la concentración media de mercurio (mg/kg p.s.) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear durante el periodo el año 2004-2007.

Plomo

Las concentraciones de plomo en mejillón silvestre del litoral peninsular de esta demarcación oscilan entre 1,25 mg/kg p.s. (Cadaqués) y 33,18 (Portmán), con un valor medio de 5,47 mg/kg p.s. La distribución espacial de los niveles medios de Pb (Figura 8.3) permite distinguir entre estaciones con concentraciones inferiores a 5 mg/kg p.s. (todas, excepto Barcelona, Vallcarca, Portmán y Cartagena), estaciones con concentraciones entre 5 y 10 mg/kg p.s. (Vallcarca), estaciones con concentraciones entre 10 y 15 mg/kg p.s. (Barcelona y Cartagena) y estaciones con concentraciones mayores que 30 mg/kg p.s. (Portmán). En el archipiélago Balear, los niveles de Pb en mejillón transplantado varían entre 1,0 (Puerto Colom) y 2,1 (Palma de Mallorca), con un valor medio de 1,53 mg/kg p.s.

Las estaciones que más destacan por presentar el 100% de sus muestras valores superiores al criterio EC son Barcelona, Portmán y Cartagena, y en menor medida Vallcarca (27,3 %). Solo dos estaciones, Vallcarca y Valencia, presentaron muestras con niveles comprendidos entre el BAC y el EC, con unos porcentajes del 72,7 % y 25 % respectivamente. En el resto de estaciones, el 100% de las muestras presentaron niveles por debajo del BAC.

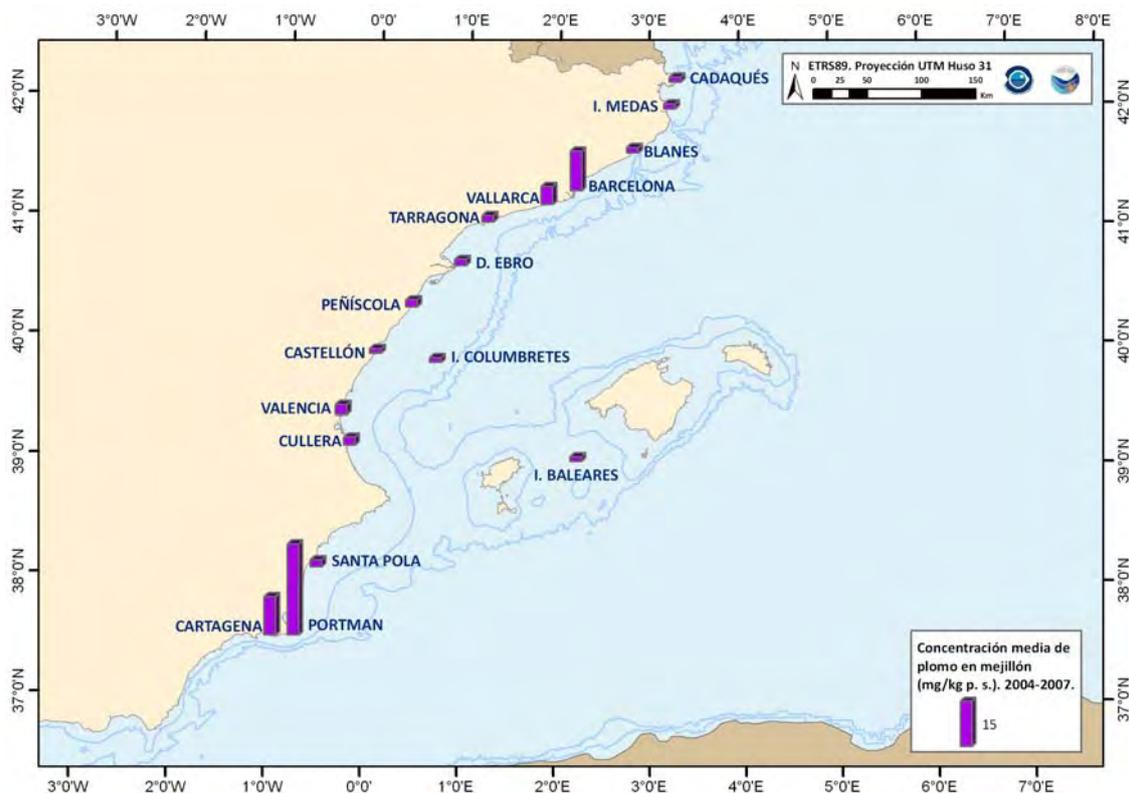


Figura 8.3. Distribución de la concentración de media de plomo (mg/kg p.s.) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear durante el periodo el año 2004-2007.

Evaluación del estado de la contaminación por metales pesados en mejillón

Al comparar los niveles de metales obtenidos en mejillón con los criterios de evaluación disponibles (Tabla 8.5) se obtiene que para el Cd el 73,1 % de sus niveles es inferior al BAC (1,09 mg/kg. p.s.), el 26,2 % está comprendido entre el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC = 5 mg/kg. p.s) y que sólo el 0,7 % de las muestras ha superado este límite (Figura 8.4). Para el Hg, el 78,0 % presenta concentraciones inferiores al BAC (0,188 mg/kg. p.s.), el 22,0 % presenta concentraciones comprendidas entre el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC= 2,5 mg/kg. p.s) y ninguna muestra ha superado este límite (Figura 8.4). Para el Pb, el 73,4 % presenta niveles inferiores al BAC (3,8 mg/kg. p.s), el 6,1 % entre el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC = 7,5 mg/kg. p.s) y que el 20,5 % de las muestras han superado este límite.

Según los resultados obtenidos en mejillón la situación de la contaminación por metales pesados en las aguas costeras superficiales de esta Demarcación (Figura 8.4)



es insatisfactoria para el Pb, ya que un alto porcentaje (20,5 %) de muestras excede el límite EC, debido a los niveles en mejillones de Barcelona, Vallcarca, Portmán y Cartagena. La situación es aceptable para el Hg, ya que un alto porcentaje (78 %) de muestras tienen niveles inferiores al BAC y ninguna muestra excede el límite EC. En cuanto al Cd, aunque la situación es parecida a la del Hg, el 0,7 % de muestras excede el límite EC, todas procedentes de la estación de Cartagena. Por tanto, podemos concluir que la contaminación es más acusada en el litoral de Cataluña y de Murcia, especialmente para el plomo y en menor medida para el Cd.

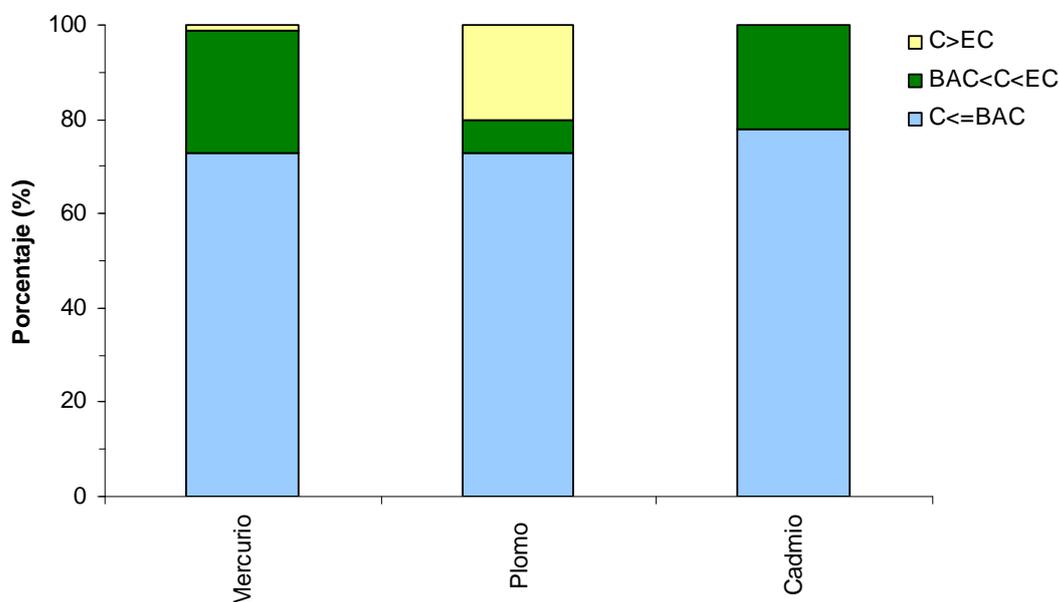


Figura 8.4. Porcentaje del total de muestras analizadas de mejillón, durante el periodo 2004-2007, cuyos niveles de metales sobrepasan el límite EC, están entre el BAC y el EC, o son inferiores al BAC.

Tendencias temporales de metales traza en mejillón

El estudio de las tendencias temporales de las concentraciones de metales es un tema prioritario que permite conocer como varían las concentraciones y la efectividad de las medidas correctoras adoptadas. En el estudio se ha utilizado la serie de datos de metales en mejillón (talla 3-4 cm) de la costa peninsular, generada tanto en proyectos de Investigación del IEO (1992-2003), como madurante la implementación por España del Programa MED POL (2004-2007).



El estudio se ha realizado en las 11 estaciones después de que la serie de datos disponible fuera revisada para eliminar valores aberrantes. La evaluación se ha realizado utilizando la mediana de 3 valores obtenidos anualmente de las tres muestras de cada estación y aplicando el test de Mann-Kendall (Hollander y Wolf, 1999), que identifica la dirección de las tendencias monotónicas significativas, y el test de Sen. El test no paramétrico de Mann-Kendall está recomendado por el grupo de trabajo sobre aspectos estadísticos del seguimiento del medio, del Consejo Internacional para la Exploración del Mar (ICES, 1996). Los resultados preliminares y su significancia estadística (***) correlación significativa a un nivel del 99 % ($p < 0,01$), ** significativa a un nivel del 95 % ($p < 0,05$) y * significativa a un nivel 90 % ($p < 0,1$) se muestran en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9. Tendencias temporales de metales en mejillón silvestre de la demarcación levantino-balear.

⬇️ Tendencia decreciente. ⬆️ Tendencia creciente. NT: tendencia significativa no detectada. *** Correlación significativa a un nivel del 99 % ($p < 0,01$). ** Significativa a un nivel del 95 % ($p < 0,05$). * Significativa a un nivel 90 % ($p < 0,1$).

Estaciones	Localización específica	Periodo	Cd	Hg	Pb
Cadaqués	Es Cucurucu de sa Sabolla	1992-2007	NT	⬇️**	⬇️***
Islas Medas	Meda grande. Punta Pota del Llop	1993-2007	NT	⬇️**	NT
Blanes	Cala San Francisco	1992-2007	NT	⬇️*	⬇️***
Barcelona	Puerto. Espigón-bocana sur	1993-2005	⬆️***	NT	NT
Vallcarca	Cala Morisca	1992-2007	NT	NT	⬇️*
Tarragona	Puerto. Nuevo espigón del E	1999-2007	NT	NT	NT
Delta del Ebro	Cabo Tortosa. Torre señalizadora	1992-2007	NT	⬇️***	NT
Peñíscola	Lado N del istmo	1992-2007	NT	⬇️*	⬇️**
Valencia	Puerto. Espigón E	1993-2007	NT	NT	⬇️**
Cullera	Punta Pedrera	1992-2007	NT	NT	NT
Portmán	Instalaciones de acuicultura	1998-2007	NT	NT	NT



Para el Cd, predominan los incrementos frente a los decrementos, aunque solo es significativo ($p < 0,01$) el detectado en Barcelona. Decrementos no significativos estadísticamente se han detectado en Tarragona, Delta del Ebro, Peñíscola y Portmán.

Los niveles de Hg presentan una tendencia a la baja en todas las estaciones consideradas, con decrementos significativos en Delta del Ebro ($p < 0,01$), Cadaqués e Islas Medas ($p < 0,05$), y Blanes y Peñíscola ($p < 0,1$).

El Pb, presenta una tendencia generalizada a la baja, aunque solo son significativos ($p < 0,01$) los decrementos detectados en Cadaqués y Blanes. Otros decrementos significativos para el Pb se han detectado en Peñíscola y Valencia ($p < 0,05$), y Vallcarca ($p < 0,5$).

8.2.4.1.1.3. Metales en peces (salmonete de fango)

Distribución espacial

La distribución espacial de las concentraciones de metales en salmonete de fango se ha evaluado utilizando los datos obtenidos, durante el periodo 2001-2008, tanto en Proyectos de investigación del IEO como en las actividades de monitoreo para la implementación por España del Programa MED POL. Como en el caso del mejillón, posee una amplia cobertura espacial, aplica unos protocolos de muestreo y de análisis estandarizados y está sometido a controles externos (QUASIMEME y IAEA) que aseguran la calidad analítica.

Las 13 áreas y los 21 caladeros en donde se capturaron los salmonetes fueron, de norte a sur: Barcelona (Delta del Llobregat), Tarragona (Torredembarra), Delta Ebro (Plataforma media y 2 en delta distal), Castellón (Desembocadura río Mijares), Sagunto (Plataforma media), Valencia (Desembocadura río Turia y al sur de la Albufera), Mallorca (Bahía de Alcudia), Santa Pola (2 en plataforma media y desembocadura río Segura), tramo litoral Cabo de Palos-Cabo de la Nao, Mar Menor, Cartagena (Escombreras-Portmán, Escombreras-Cabo Tiñoso y plataforma media), Mazarrón (Plataforma media) y Águilas (Águilas sur y plataforma media).

El número de ejemplares analizados en cada caladero varió entre 8 y 12, siempre dentro del rango de talla 12-18 cm., para minimizar el efecto de la edad y del estado reproductivo sobre los niveles de metales. El intervalo de talla corresponde a 2-3 años de edad. Los análisis se realizan en músculo de cada uno de los ejemplares y el número total de ejemplares analizados durante el periodo considerado fue de 220.

Cadmio

Las concentraciones de cadmio en salmonete varían entre 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Barcelona) y 23 (Tramo litoral Cabo de Palos-Cabo de la Nao), con un valor medio de 5,28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.



Según la distribución espacial de los niveles medios de Cd (Figura 8.5), los más altos (> 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.), de menor a mayor, se obtuvieron en las áreas de Águilas, Castellón, Alcudia, y tramo litoral Cabo de Palos-Cabo de la Nao. Niveles entre 5 y 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., correspondieron a las áreas de Delta del Ebro, Mazarrón y Santa Pola. Los niveles más bajos (< 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) se obtuvieron en las áreas de Barcelona, Tarragona, Sagunto, Valencia, Mar Menor y Cartagena.

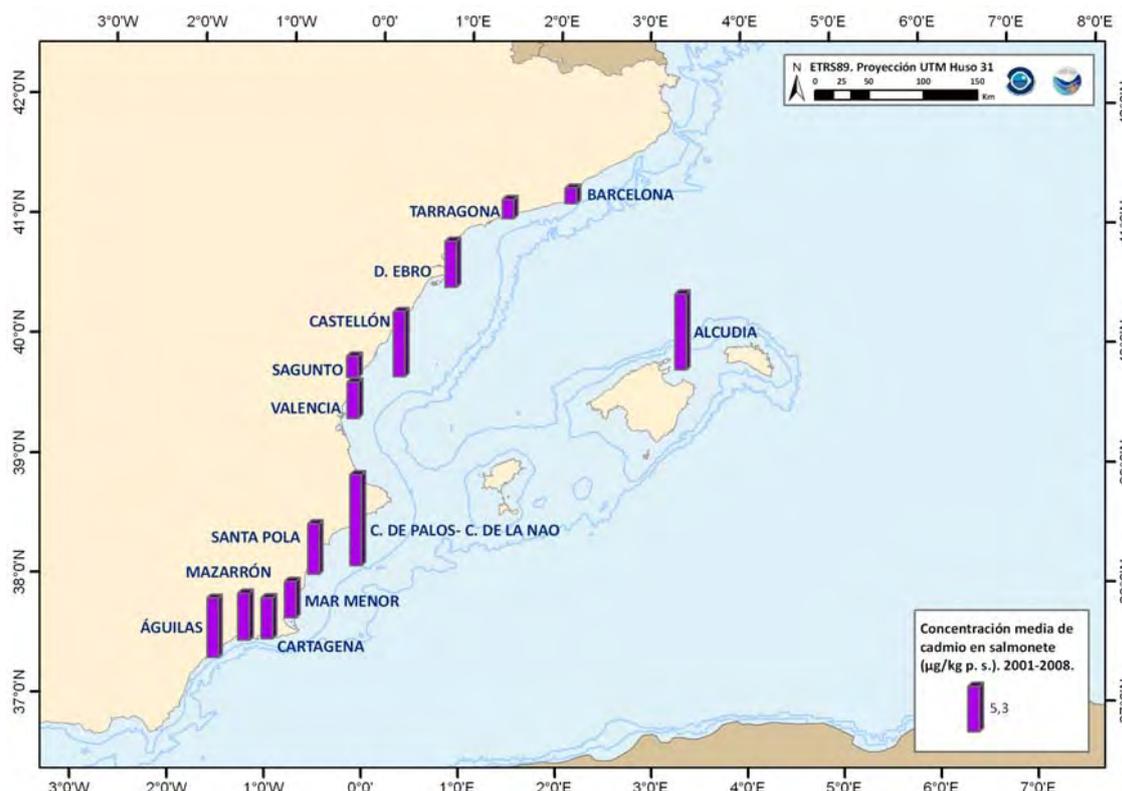


Figura 8.5. Distribución de la concentración de media de cadmio ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en salmonete de fango (talla 12-18 cm) en la demarcación levantino-balear. Periodo 2001-2008.

Un elevado número de áreas presentan algún porcentaje de concentraciones con valores comprendidos entre el BAC y el EC: Alcudia (75 %), Cabo de Palos-Cabo La Nao (50 %), Águilas (40,9 %), Castellón (41,7 %), Delta del Ebro (17,6 %), Santa Pola (12,5 %) y Mazarrón (10 %). En el resto de áreas (Barcelona, Tarragona, Sagunto, Mar Menor y Cartagena) el 100% de las muestras presentaron niveles por debajo del BAC.

Mercurio

Las concentraciones de mercurio en salmonete varían entre 0,001 (Mar Menor) y 1,529 mg/kg p.s. (Águilas), con un valor medio de 0,497 mg/kg p.s. La distribución espacial de los niveles medios de Hg (Figura 8.6) permite distinguir entre áreas limpias



o de referencia, con concentraciones muy bajas ($< LD$ (0,001 mg/kg p.s.: Mar Menor), áreas con concentraciones inferiores a 0,3 mg/kg p.s. (Barcelona y tramo litoral Cabo de Palos-Cabo de la Nao), áreas con concentraciones medias entre 0,3 y 0,6 mg/kg p.s. (Valencia, Santa Pola, Alcudia y Delta del Ebro), y con concentraciones altas superiores a 0,5 mg/kg p.s. (Sagunto, Tarragona, Castellón, Cartagena, Águilas y Mazarrón).

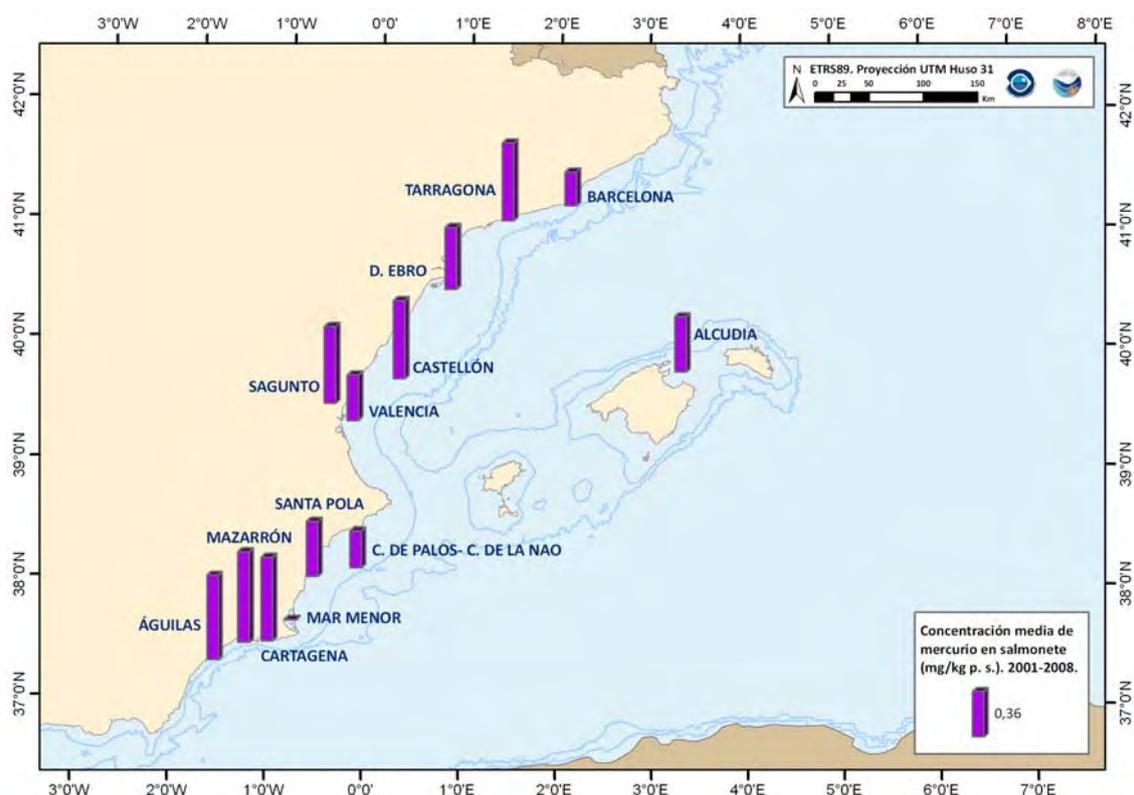


Figura 8.6. Distribución de la concentración de media de mercurio (mg/kg p.s.) en salmonete de fango (talla 12-18 cm) en la demarcación levantino-balear. Periodo 2001-2008.

La mayoría de las áreas presentan algún porcentaje de concentraciones con valores comprendidos entre el BAC y el EC: Mazarrón (80 %), Cartagena (50 %), Castellón (50 %), Águilas (40,9 %), Tarragona (41,7 %), Sagunto (33,3 %), Delta del Ebro (23,5 %), Santa Pola (21,9 %), Mallorca (16,7 %) y Valencia (9,1 %). En el resto de áreas (Barcelona, Cabo de Palos-Cabo La Nao y Mar Menor) el 100% de las muestras presentaron niveles por debajo del BAC.

Plomo

Las concentraciones de plomo en salmonete varían entre 0,010 (Sagunto) y 1,219 mg/kg p.s. (Cartagena-Plataforma media), con un valor medio de 0,180 mg/kg p.s. Según la distribución espacial de los niveles medios de Pb (Figura 8.7), los más altos ($>$



0,3 mg/kg p.s.), de menor a mayor, se obtuvieron en las áreas de Barcelona y Mazarrón. Niveles entre 0,1 y 0,3 mg/kg p.s. se obtuvieron en Delta del Ebro, Santa Pola, tramo litoral Cabo de Palos-Cabo de la Nao, Alcudia, Mar Menor, Castellón, Cartagena y Águilas. Los niveles medios más bajos (< 0,1 mg/kg p.s.) se obtuvieron en Sagunto, Valencia y Tarragona.

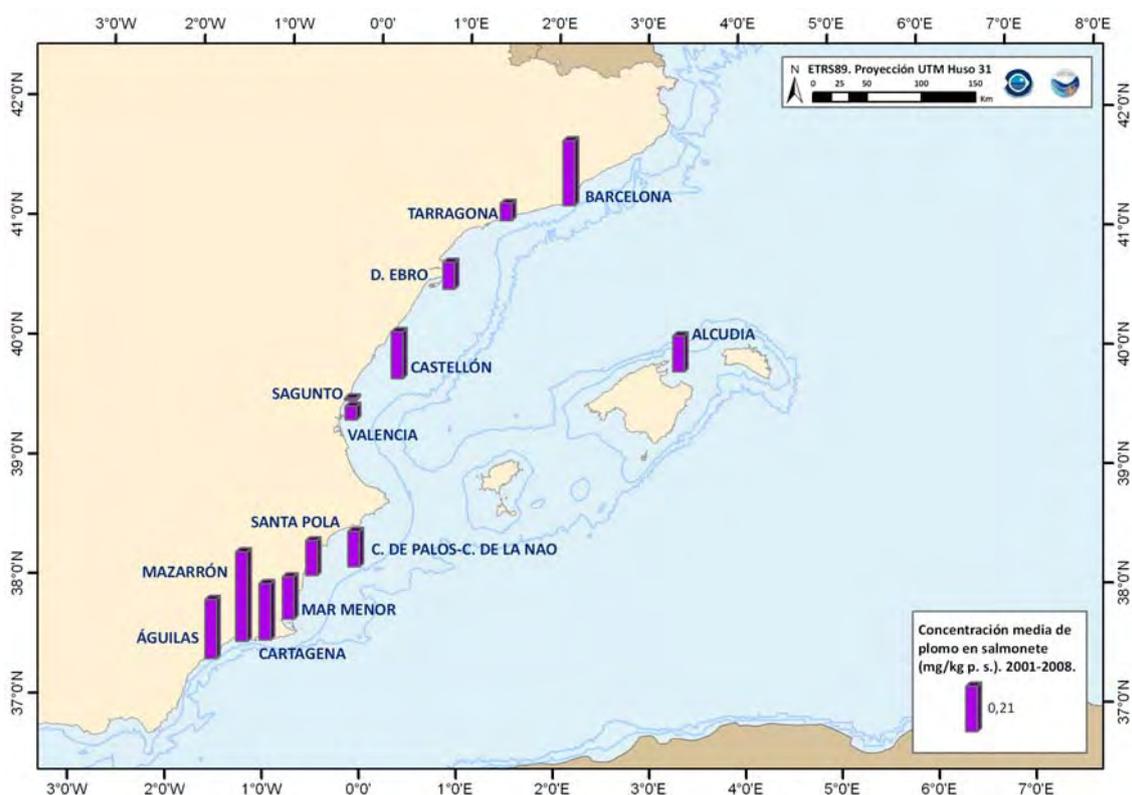


Figura 8.7. Distribución de la concentración de media de plomo (mg/kg p.s.) en salmonete de fango (talla 12-18 cm) en la demarcación levantino-balear. Periodo 2001-2008.

Es el único metal que en la mayoría de las áreas el 100% de las muestras de salmonete tuvieron concentraciones por debajo del BAC. Solo un reducido número de áreas presentaron algún porcentaje de concentraciones con valores comprendidos entre el BAC y el EC: Barcelona (9,1 %), Castellón (8,3 %), Cartagena (6,2 %), Mazarrón (10 %) y Águilas (4,5 %). En el resto de áreas (Barcelona, Tarragona, Sagunto y Mar Menor) el 100% de las muestras presentaron niveles por debajo del BAC.

Evaluación del estado de la contaminación por metales pesados en salmonete de fango

Al comparar los niveles de metales obtenidos en salmonete de fango con los criterios de evaluación disponibles (Tabla 8.5) se obtiene (Figura 8.8) que para el Cd el 81 % de los niveles presenta una concentración inferior al BAC (8 µg/kg p.s.), el 19 % está entre



el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC= 207 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) y que ninguna muestra ha superado este límite. Para el Hg, el 72 % de las muestras analizadas presenta una concentración inferior al BAC (0,60 mg/kg p.s.), el 28 % concentraciones comprendidas entre el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC= 4,15 mg/kg. p.s) y ninguna muestra superó este límite. Para el Pb, el 97 % era inferior al BAC (0,55 mg/kg, p.s.), el 3 % entre el BAC y el valor máximo establecido para consumo humano de esta especie (EC= 1,245 mg/kg, p.s.) y ninguna muestra superó este límite.

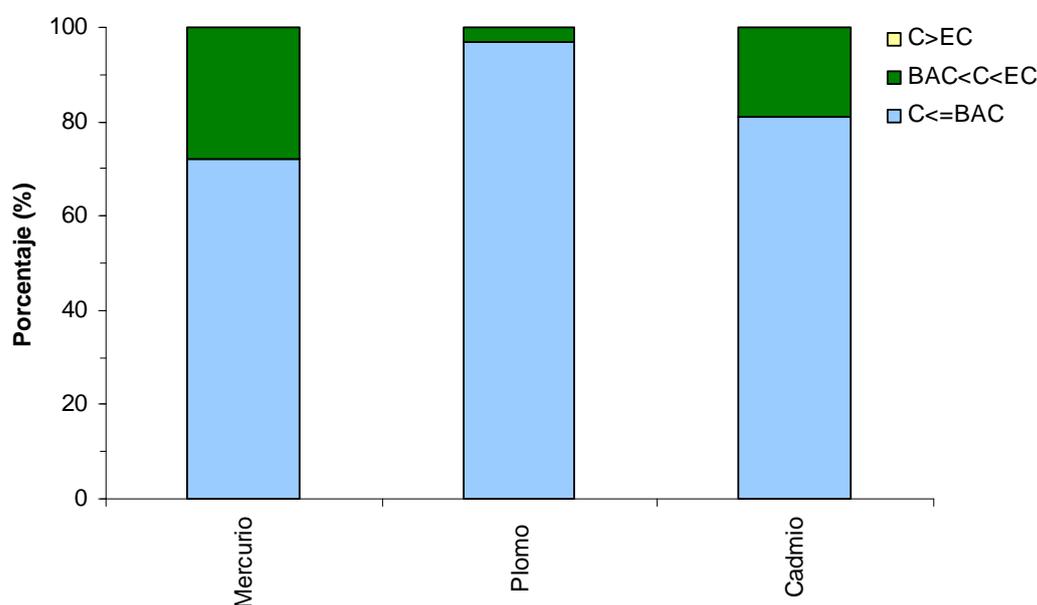


Figura 8.8. Porcentaje del total de muestras analizadas de salmonete de fango, durante el periodo 2001-2008, cuyos niveles de metales sobrepasan el límite EC, están entre el BAC y el EC, o son inferiores al BAC.

Según los resultados obtenidos en salmonete de fango el estado actual de la contaminación por metales traza en los diferentes caladeros estudiados en esta demarcación es, en general satisfactoria, ya que ninguno de los metales estudiados supera los límites establecidos por la legislación de la UE. Particularmente satisfactorios son los resultados de concentraciones obtenidos para el Pb, ya que un 97 % de las muestras presentó concentraciones por debajo del BAC. Las concentraciones de Hg en salmonete de fango fueron las que tuvieron un mayor porcentaje de valores situados entre el BAC y el EC.

8.2.4.1.1.4. Metales en sedimentos superficiales



Distribución espacial

Aunque la cobertura espacial de la red de seguimiento de sedimentos es más limitada que la del mejillón y salmonete de fango, en algunos casos las áreas sedimentarias de estudio son coincidentes con los caladeros donde se capturaron los salmonetes, lo que permite la integración de los datos obtenidos analizando ambas matrices.

Las áreas sedimentarias estudiadas fueron, de norte a sur, Barcelona (delta del Llobregat), Tarragona (del puerto a Cabo Salou), Delta Ebro (delta distal y proximal), Castellón (desembocadura del río Mijares), Sagunto (desembocadura del río Palancia), Valencia (delta fluvio-urbano-industrial y al sur de la Albufera), Cullera (plataforma media), Santa Pola (desembocadura del río Segura) y Cartagena (Escombreras-Portmán y Escombreras-Cabo Tiñoso).

En cada área de estudio, se seleccionó una zona de tamaño variable, según las características de la plataforma continental, focos de contaminación, régimen hidrodinámico, e información previa disponible. Cada zona de estudio seleccionada se dividió en un número variable de cuadrículas, de una milla de lado, eligiéndose al azar un número representativo de cuadrículas para ser muestreadas. En cada cuadrícula seleccionada, se eligieron de manera aleatoria 3 puntos de muestreo. Con el fin de que las muestras tuvieran altos contenidos de finos, tal y como recomienda el Programa MED POL (UNEP, 2007b), se evitó muestrear en provincias deposicionales en las que las corrientes generadas por el oleaje y los temporales lavan los finos y predominan las arenas.

En general, la profundidad de los puntos de muestreo varió en función de la anchura de la plataforma continental, estando su rango comprendido entre 180 m, para los más profundos, y 30 m para los más someros. El número total de muestras analizadas durante el periodo considerado y utilizadas en la evaluación ha sido de 220. Los análisis se realizan en la fracción total (< 2 mm) del primer cm de la muestra. Con el fin de realizar comparaciones entre áreas sedimentarias, en la evaluación solo se han utilizado las muestras cuyos porcentajes de fracción fina fueran superiores al 60 %. Las concentraciones están siempre expresadas en microgramos por kilogramo de peso seco ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$).

Cadmio

Las concentraciones de cadmio en sedimentos superficiales varían entre 40 (Cullera) y 873 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ (Cartagena-Portmán), con un valor medio de 216,5 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ La distribución espacial de sus niveles medios (Figura 8.9) permite distinguir entre áreas con concentraciones inferiores a 100 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ (Cullera y Castellón), áreas con concentraciones entre 100 y 150 $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ (Santa Pola, Sagunto y Valencia), áreas con



concentraciones entre 150 y 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Tarragona y Delta del Ebro) y áreas con concentraciones superiores a 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Barcelona y Cartagena-Portmán).

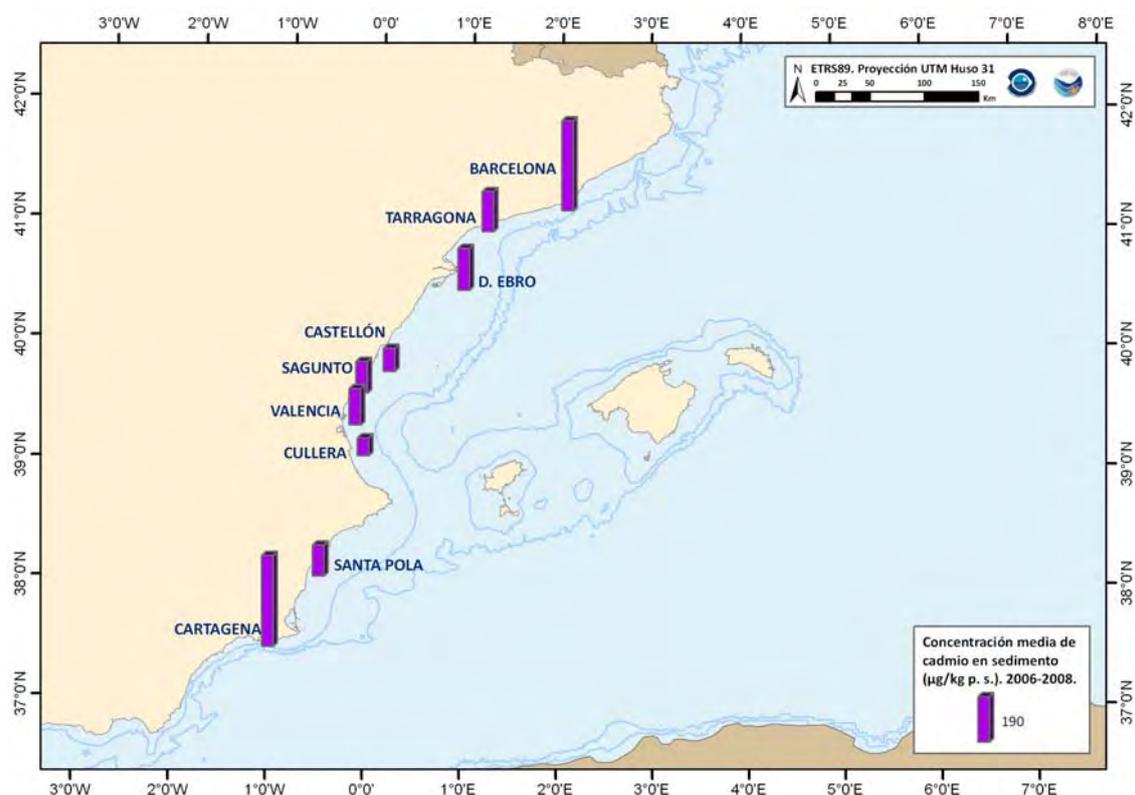


Figura 8.9. Distribución de la concentración de media de cadmio ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en sedimentos (% finos > 60%) a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear durante el periodo el año 2006-2008.

Cinco áreas destacan por presentar porcentajes variables pero significativos de concentraciones con valores entre el BAC y el ERL, Barcelona (100 %), Tarragona (85,7 %), Delta del Ebro (87,8 %), Valencia (47,8 %) y Cartagena-Portmán (83,7 %). En estas áreas, el resto de porcentaje se atribuye a muestras con concentración inferior al BAC. Cuatro áreas destacan por presentar un 100 % de concentraciones con valores inferiores al BAC, Castellón, Sagunto, Cullera y Santa Pola.

Mercurio

Las concentraciones de mercurio en sedimentos superficiales presentan una distribución espacial similar a la del Cd y varían entre 60,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Castellón) y 1.329 (Barcelona), con un valor medio de 365,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. La distribución espacial de los niveles medios de Hg (Figura 8.10) permite agrupar áreas con concentraciones inferiores a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Castellón y Sagunto), con concentraciones entre 100 y 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Santa Pola, Valencia y Cullera), con concentraciones entre 200 y 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$

p.s. (Cartagena-Portmán) y con concentraciones superiores a 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Delta del Ebro, Tarragona y Barcelona).

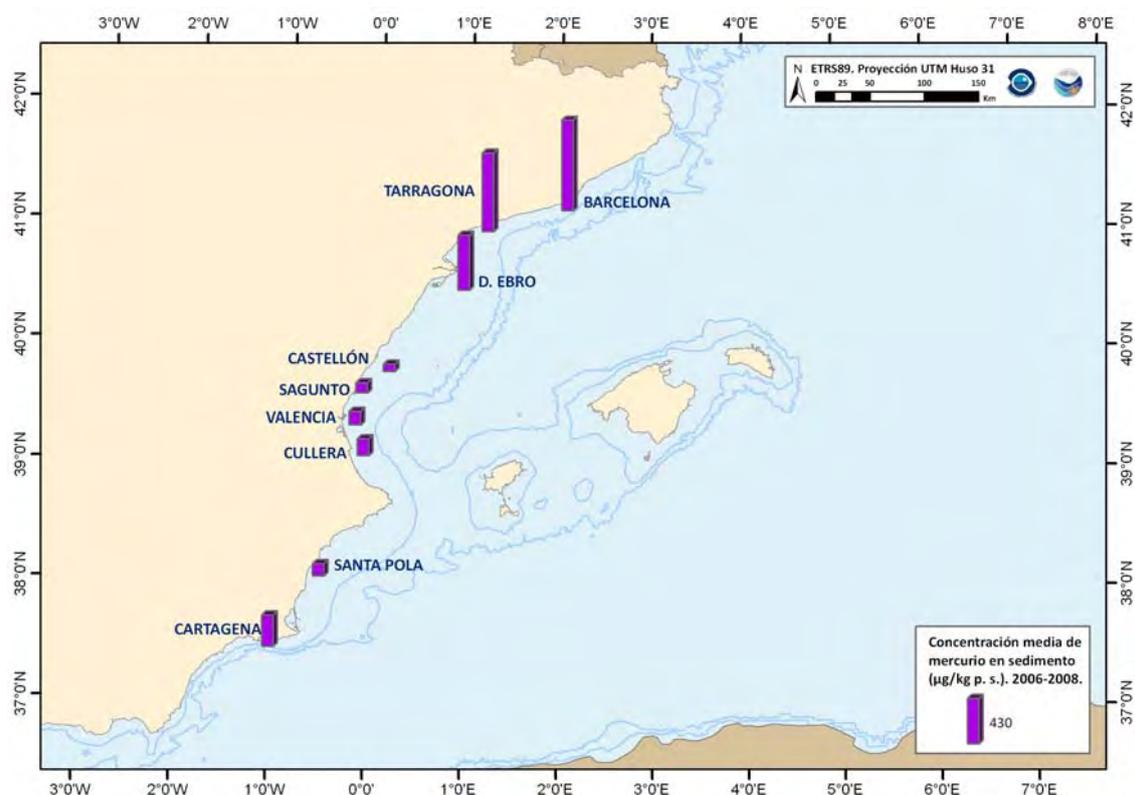


Figura 8.10. Distribución de la concentración de media de mercurio ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) en sedimentos (% finos > 60%) a lo largo de la costa de la Demarcación Levantino-Balear durante el periodo el año 2006-2008.

Cuatro áreas destacan por presentar porcentajes de concentraciones con valores superiores al ERL. Dos de ellas (Barcelona y Tarragona), con un 100 % los valores por encima del ERL y otras dos (Delta del Ebro y Cartagena-Portmán), con porcentajes variables (97,6 y 86 %, respectivamente). Otras áreas con valores superiores al ERL fueron Cullera (50 %) y Valencia (21,7 %). En el resto de áreas (Castellón, Sagunto y Santa Pola) el 100% de las muestras presentaron niveles entre el BAC y el ERL. Porcentajes variables de muestras con niveles entre el BAC y el ERL se obtuvieron en las áreas de Valencia (78,3 %), Cullera (50 %), Cartagena-Portmán (14 %) y Delta del Ebro (2,4 %).

Plomo

Las concentraciones de plomo en sedimentos superficiales varían entre 17.210 (Sagunto) y 480.900 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Cartagena-Portmán), con un valor medio de 69.349 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. La distribución espacial de sus niveles medios (Figura 8.11) permite agrupar áreas con concentraciones inferiores a 30.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Sagunto y Castellón), con



concentraciones entre 30.000 y 40.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Valencia, Cullera y Santa Pola), con concentraciones entre 40.000 y 50.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Delta del Ebro y Tarragona) y con concentraciones superiores a 150.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Cartagena-Portmán).

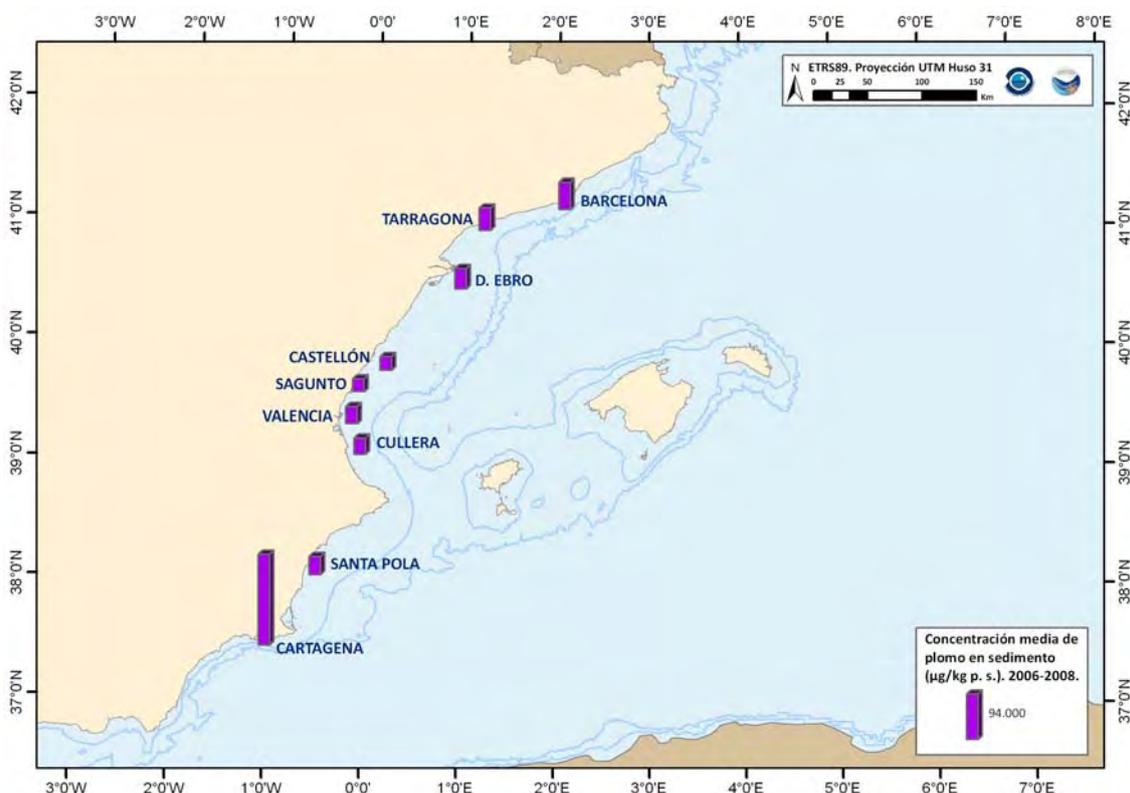


Figura 8.11. Distribución de la concentración de media de plomo ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) en sedimentos (% finos > 60%) a lo largo de la costa de la Demarcación Levantino-Balear durante el periodo el año 2006-2008.

Cuatro áreas destacan por presentar porcentajes variables, pero significativos, de concentraciones con valores superiores al ERL, Cartagena-Portmán (97,7 %), Barcelona (70,8 %), Tarragona (57,1 %) y Delta del Ebro (12,2 %). En estas áreas, el resto de porcentaje se atribuye solo concentraciones entre el BAC y el ERL, excepto en el Delta del Ebro donde solo un 2,4 % fue inferior al BAC. Otras áreas con porcentajes variables de muestras con niveles inferiores al BAC correspondieron a las áreas de Castellón (90 %), Sagunto (87,5 %), Valencia (6,5 %) y Cullera (10 %). Los porcentajes variables de muestras con niveles entre el BAC y el ERL correspondieron a las áreas de Castellón (10 %), Sagunto (12,5 %), Valencia (93,5 %), Cullera (90 %) y Santa Pola (100 %).

Evaluación del estado de la contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales



Al comparar los niveles de metales obtenidos en sedimentos superficiales con los criterios de evaluación disponibles (Tabla 8.5) se obtiene (Figura 8.12) que para el Cd el 55 % de las muestras presentó concentraciones inferiores al BAC (150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s.), el 45,4 % entre el BAC y el ERL (1.200 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s) y que ninguna muestra sobrepasó este límite. Para el Hg, se observa que: (i) el 50,6 % de las muestras supera el ERL (150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s), a causa de los niveles obtenidos en Barcelona, Tarragona, Delta del Ebro, Valencia, Cullera y Cartagena-Portmán, (ii) que el 49,4 % de los niveles esta comprendido entre el BAC (45 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s.) y el ERL y (iii) el 100% de las muestras presentó concentraciones superiores al BAC. Para el Pb, el 26 % de las muestras sobrepasó el ERL (46.700 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s), a causa de los niveles obtenidos en Cartagena-Portmán, Barcelona, Tarragona y Delta del Ebro, el 51,8 % presentó concentraciones comprendidas entre el BAC (30.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. p.s.) y el ERL, y el 21,8 % concentraciones inferiores al BAC (Figura 8.12).

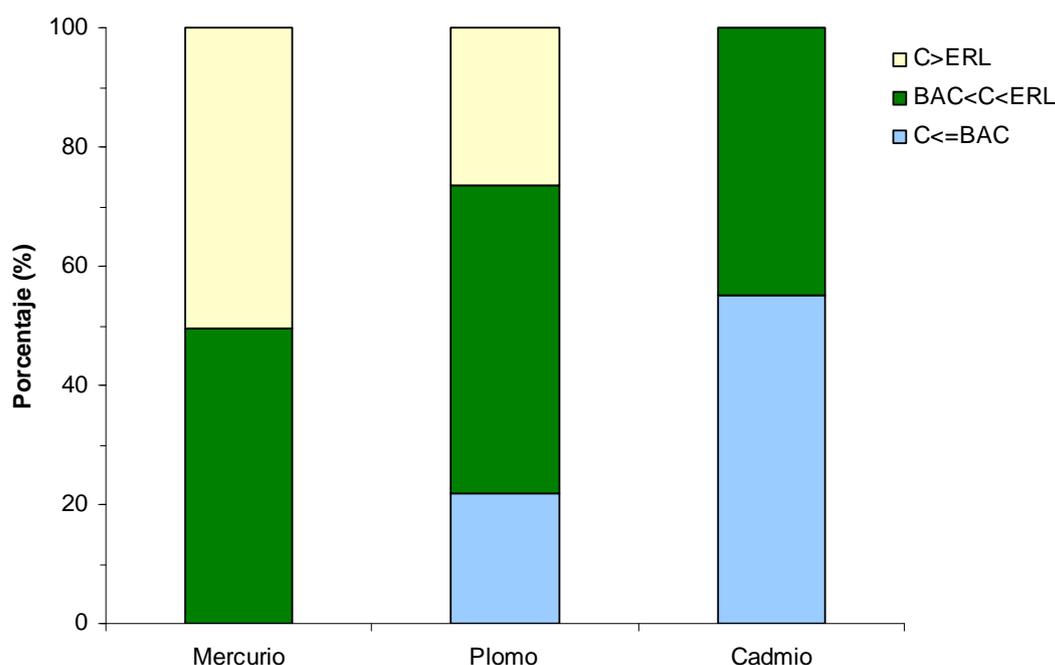


Figura 8.12. Porcentaje del total de muestras analizadas de sedimentos superficiales, durante el periodo 2006-2008, cuyos niveles de metales sobrepasan el límite ERL, están entre el BAC y el ERL, o son inferiores al BAC.

Según los resultados obtenidos, el estado actual de la contaminación por metales pesados en las diferentes áreas sedimentarias estudiadas en esta demarcación es satisfactorio para el Cd, ya que el 55 % de las muestras está por debajo del BAC y el 45



% restante entre el BAC y el EC. La situación es diferente para el Hg y Pb, ya que ambos presentan porcentajes de muestras con valores superiores al ERL (51 y 26 %, respectivamente) lo que indica la existencia de riesgos ecotoxicológicos o probabilidades de que se produzcan efectos biológicos. En el caso del Hg, el 100% de las muestras presenta concentraciones superiores al BAC.

Evaluación global de los datos de metales (Cd, Hg y Pb) en las tres matrices consideradas

Si integramos los resultados obtenidos en las tres matrices (mejillón, salmonete de fango y sedimentos) de la demarcación levantino-balear se observa (Figura 8.13) que existen áreas en las que tanto el Pb como el Hg presentan concentraciones superiores a los límites establecidos (ERL o EC). Para Pb en mejillón, las estaciones de Barcelona, Portmán y Cartagena, y, en menor medida, Vallcarca, y en sedimentos las áreas de Cartagena-Portmán, Barcelona, Tarragona y Delta del Ebro. Para el Hg en sedimentos, las áreas de Barcelona, Tarragona, Delta del Ebro, Valencia, Cullera y Cartagena-Portmán superan el límite ERL. En salmonete de fango, los niveles de los tres metales estudiados siempre fueron inferiores al EC.

Por lo tanto, se puede concluir que en esta demarcación la contaminación por Hg y Pb se localiza fundamentalmente en zonas costeras próximas a grandes urbes y polos de desarrollo industrial (Barcelona, Tarragona, Cartagena-Portmán, Valencia, Vallcarca), y a la desembocadura del río Ebro, en cuya cuenca hidrográfica están ubicadas zonas industriales.

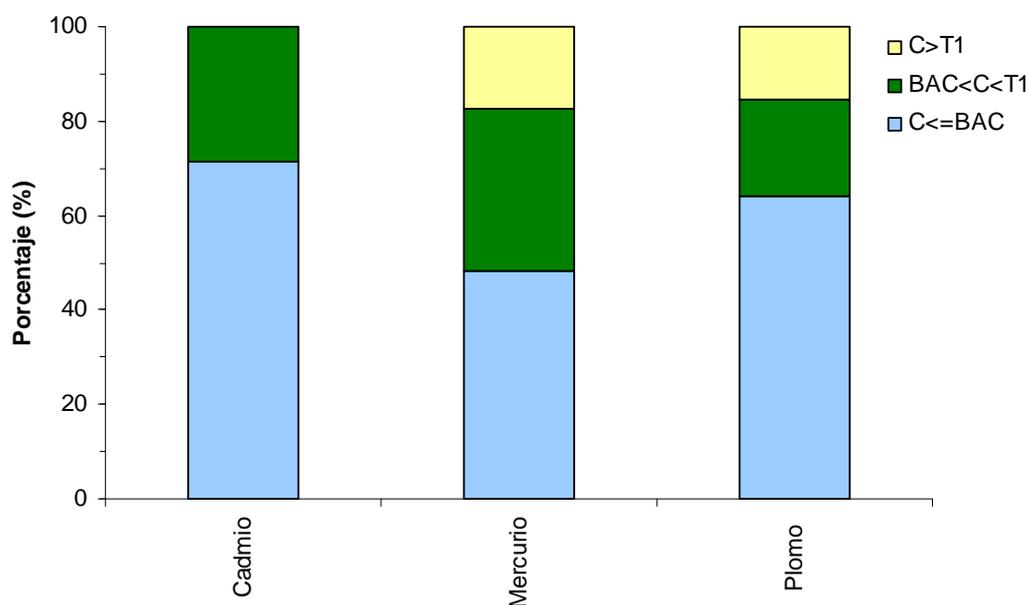


Figura 8.13. Porcentaje del total de muestras analizadas en las tres matrices (mejillón, salmonete y sedimentos superficiales) de la demarcación Levantino-Balear, durante el periodo 2001-2008, cuyos niveles de metales sobrepasan los límites EC o ERL, están entre el BAC y el EC o ERL, o son inferiores al BAC.

8.2.4.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

8.2.4.1.2.1. PAHs en agua

Una vez que acceden al medio marino, en su mayor parte a través de las deposiciones atmosféricas, los PAHs, como consecuencia de su hidrofobicidad, tienen una acusada tendencia a adsorberse sobre el material particulado. De hecho en la microcapa superficial de aguas costeras la concentración de PAHs es mayor en la fracción particulada (Guitart *et al.*, 2004), detectándose una distribución desigual entre ambas fases según la hidrofobicidad de cada uno de los congéneres. En este estudio se constató el predominio de los congéneres de menor peso molecular en la fase disuelta (constituyendo el fenantreno, fluoreno y pireno hasta 30-40% del total) y el enriquecimiento en los PAHs más hidrofóbicos en la fase particulada (Guitart *et al.*, 2004). Atendiendo a los datos aportados por las CCAA correspondientes al año 2009, se puede concluir que las concentraciones de los PAHs en las masas de agua costeras de esta demarcación no superan para ninguno de los congéneres los límites establecidos (niveles de calidad ambiental, NCA) por el Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas,



según los datos aportados por las CCAA correspondientes al año 2009. De hecho, en el Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Cataluña (2010), que utiliza datos del periodo 2007-2008, se concluye que en las aguas costeras de Cataluña no se han superado, en ningún caso, los umbrales propuestos por la DMA para los PAHs. En un estudio puntual reciente realizado en las aguas costeras de Cataluña se muestra de nuevo que las concentraciones detectadas (38-139 ng/L) fueron en general inferiores a los NCA expresados como concentración máxima admisible (Sánchez-Ávila *et al.*, 2010). La hidrofobicidad de los PAHs, así como la gran variabilidad espacio-temporal de su concentración en agua hace que esta matriz no sea buena para su evaluación. Por ésta y otras razones en los programas de seguimiento se utiliza la concentración de PAHs en mejillón como representativa de los niveles en la columna de agua, ya que estos organismos los bioacumulan, al no ser capaces de metabolizarlos. Por tanto los datos disponibles en agua no se van a utilizar en la evaluación de PAHs en esta demarcación, al estar debidamente representados e integrados por sus concentraciones en mejillón.

8.2.4.1.2.2. PAHs en mejillón

Distribución espacial

La concentración total de PAHs en mejillón de esta demarcación es inferior a $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s., excepto cerca de los puertos y ciudades más relevantes (Barcelona, Tarragona, y Valencia) donde varía entre 75 y $390 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s. (León *et al.*, 2012). La concentración media más alta ($215\text{-}220 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) se ha detectado en Barcelona y Tarragona para el periodo considerado (2004-2008). En zonas como Valencia, Cullera y la Bahía de Santa Pola, la concentración media varía entre 65 y $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s. La concentración de PAHs más baja se ha detectado en las Islas Columbretes (inferior a $15 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) por su mayor distancia a los focos de contaminación. En zonas litorales de la península más alejadas de los principales focos de hidrocarburos, que podemos considerar como áreas de referencia, la concentración es aproximadamente de $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s. (Blanes, Cadaqués e Islas Medas), correspondiendo al fenantreno la fracción mayoritaria. Estos valores son claramente inferiores al BAC propuesto para el ámbito OSPAR, por lo que se ha propuesto un valor de BAC específico para el Mediterráneo occidental (Tabla 8.6). Cuando las concentraciones varían entre 25 y $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ p.s., el área recibe cierto grado de entrada difusa de PAHs, mientras que valores superiores a $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. se detectan en zonas más próximas a la fuentes de PAHs (grandes ciudades, áreas industriales o principales puertos) (León *et al.*, 2012). Estos intervalos son claramente inferiores a los previamente propuestos para la costa gallega (50, 200 y 500 respectivamente) (Soriano *et al.*, 2006). Sin embargo es necesario reseñar que estos



intervalos no tienen ninguna significación ambiental, únicamente permiten clasificar las zonas según su exposición a los PAHs.

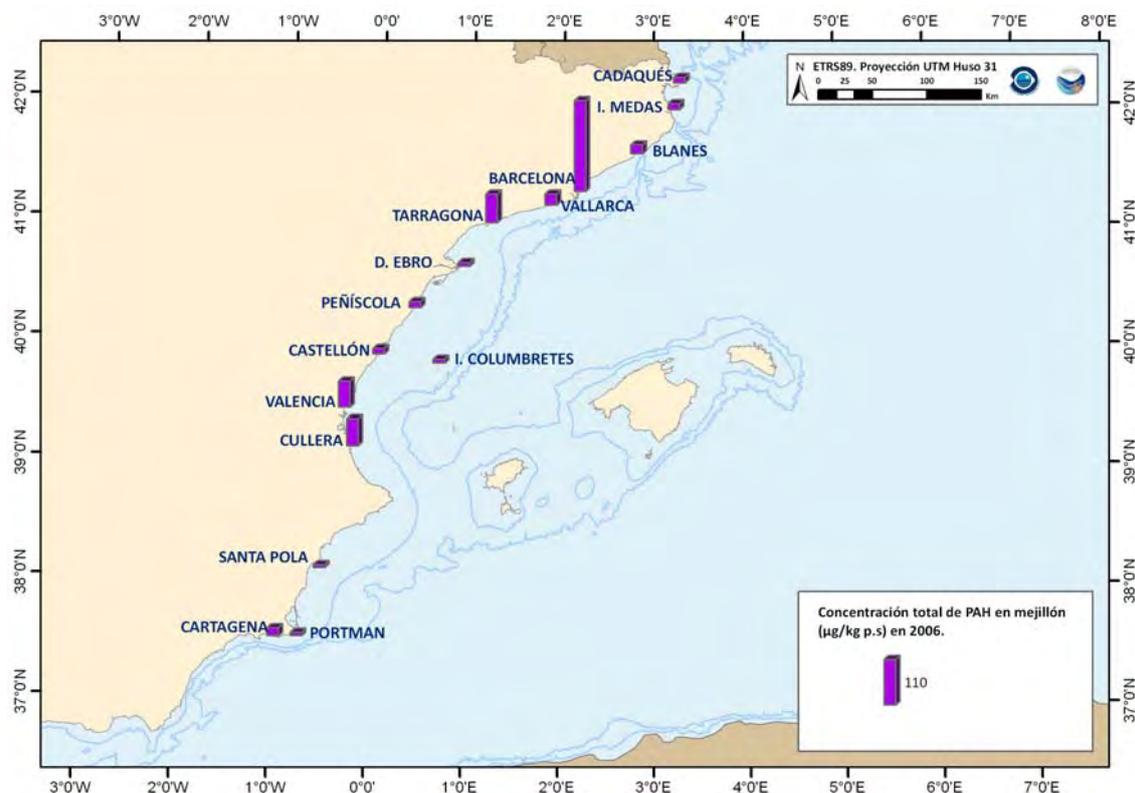


Figura 8.14 Distribución de la concentración total (suma de 13 congéneres) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear del año 2006.

En la Figura 8.14 se muestra, como ejemplo, la distribución de la suma de 13 PAHs en mejillón a lo largo de la costa española durante el año 2006, ya que es el más reciente del que se dispone de una mayor cobertura espacial (realizada cada 5 años). Las mayores concentraciones se detectan en las zonas de influencia de los principales puertos y núcleos urbanos, aunque es necesario reseñar que para este año concreto, las concentraciones fueron excepcionalmente bajas en Tarragona. Los PAHs están presentes en todas las muestras analizadas, confirmándose su amplia distribución en las masas de agua, tanto por vertidos directos como por su deposición atmosférica.

En un estudio puntual realizado con mejillón muestreado en pospuesta (julio de 2006 y 2007) a lo largo de la Comunidad Valenciana se detectaron concentraciones ligeramente inferiores a los del programa de seguimiento (realizados en prepuesta) para los 8 congéneres que determinan (Bouzas *et al.*, 2011). Los niveles de PAHs en mejillones silvestres también son del mismo orden que los obtenidos para mejillones



fondeados entre 20 y 40 m de profundidad durante 3 meses (valor medio de la suma de 13 PAHs para toda la demarcación de $23,9 \pm 10,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) en jaulas a lo largo de toda la costa mediterránea española (Galgani *et al.*, 2011). En las Islas Baleares donde no hay datos de la red de seguimiento de mejillón, se ha detectado una concentración media similar ($25,3 \pm 13,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.), aunque estas concentraciones aumentan sensiblemente si incluyen también los hidrocarburos más volátiles, especialmente el naftaleno y el fluoreno.

Tendencias temporales de PAHs en mejillón

En el caso de los PAHs no se han detectado tendencias temporales estadísticamente significativas entre 2004 y 2008 para ninguna de las áreas muestreadas, probablemente porque se requieran periodos de seguimiento más largos. Las concentraciones de PAHs son del mismo orden de magnitud que las detectadas en 1996 por Baumard *et al.*, (1998). Esto confirma que es posible que no haya tendencias claras para este grupo de contaminantes. También puede deberse a que a pesar de que en los últimos años ha mejorado la eficiencia de los motores de combustión, lo que podría redundar en una disminución de los aportes, también ha aumentado significativamente su número (parque automovilístico-naval e industrial). Sin embargo en algunas zonas alejadas de las fuentes principales de contaminación se detecta una cierta tendencia decreciente (Delta del Ebro y Peñíscola), especialmente entre 2004 y 2007, pero que se ve alterada ligeramente en el último año y por ello no es estadísticamente significativa.

Los PAHs predominantes en mejillón son los congéneres de 3 y 4 anillos, siendo especialmente abundante el fenantreno en zonas alejadas de los principales focos de contaminación (Figura 8.15). Al aumentar la distancia a los focos de contaminación se reduce la presencia de los hidrocarburos más pesados y acceden por vía atmosférica (fuentes difusas) los congéneres más volátiles y estables. A mayor distancia al foco de contaminación predominan los PAHs más volátiles, ya que pueden ser transportados a mayores distancias y depositados en zonas muy alejadas, y constituyen más del 75% del total de PAHs en la mayor parte de los casos. El origen de los PAHs presentes en mejillón de esta demarcación, según los índices fenantreno/antraceno y fluoranteno/pireno, es principalmente pirolítico aunque en las proximidades de algunos puertos y núcleos urbanos hay algunos casos de origen petrogénico. En este último caso se encuentran también algunas estaciones de las Islas Baleares evaluadas con mejillones fondeados en el proyecto Mytilus (Galgani *et al.*, 2011), probablemente como consecuencia de la intensa actividad náutica en esta zona durante la época estival, aunque en la mayor parte de los casos se constató un origen de los PAHs principalmente pirolítico. Por tanto se confirma que los principales aportes de PAHs al

medio marino provienen de la combustión de derivados del petróleo o materia orgánica, más que de vertidos directos de hidrocarburos.

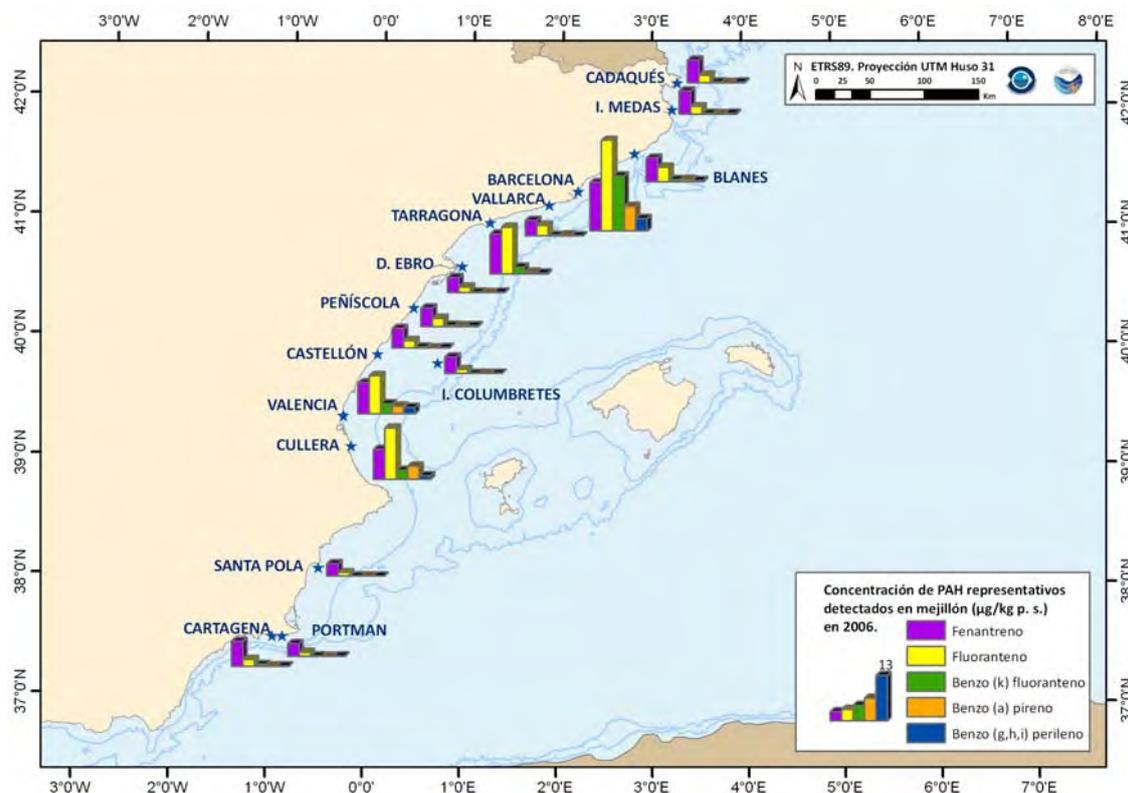


Figura 8.15. Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p. s.) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear.

Las concentraciones individuales de PAHs en mejillón se han clasificado atendiendo a los niveles basales y a las concentraciones con efecto potencial (Tabla 8.6). En la Figura 8.16 se recopila la proporción de muestras, cuyas concentraciones son inferiores a los BAC propuestos para el ámbito mediterráneo, las que lo superan pero sin llegar al EAC, y las que superan el EAC (con probabilidad de causar efectos). Solo se muestran aquellos analitos para los que hay criterios propuestos de evaluación, que previsiblemente se irán ampliando en un futuro. En la demarcación levantino-balear no se superan las concentraciones establecidas por OSPAR (EAC), que indican probabilidad de presencia de efectos biológicos, para ninguno de los congéneres considerados. En el caso de los PAHs, al tratarse de compuestos presentes en el medio de forma natural hay una gran tolerancia a su presencia por parte de los organismos, por ello las concentraciones con efectos asociados propuestas son muy altas. En más del 60% de las muestras de esta demarcación las concentraciones detectadas de los



congéneres de PAHs son inferiores a los BAC del ámbito mediterráneo. Los valores de BAC propuestos para la costa mediterránea española son significativamente inferiores a los de OSPAR, excepto para el fenantreno y el antraceno. La amplia presencia del fenantreno en mejillón, incluso en zonas alejadas de la costa como las Islas Columbretes, hace que su concentración basal sea superior a la del ámbito atlántico, y esto favorece que para este analito predominen especialmente los casos de concentración inferior al BAC. En el estudio realizado con mejillón transplantado (Galgani *et al.*, 2011), las concentraciones detectadas para cualquiera de los congéneres de PAHs tampoco superan los EACs en ninguno de los casos.

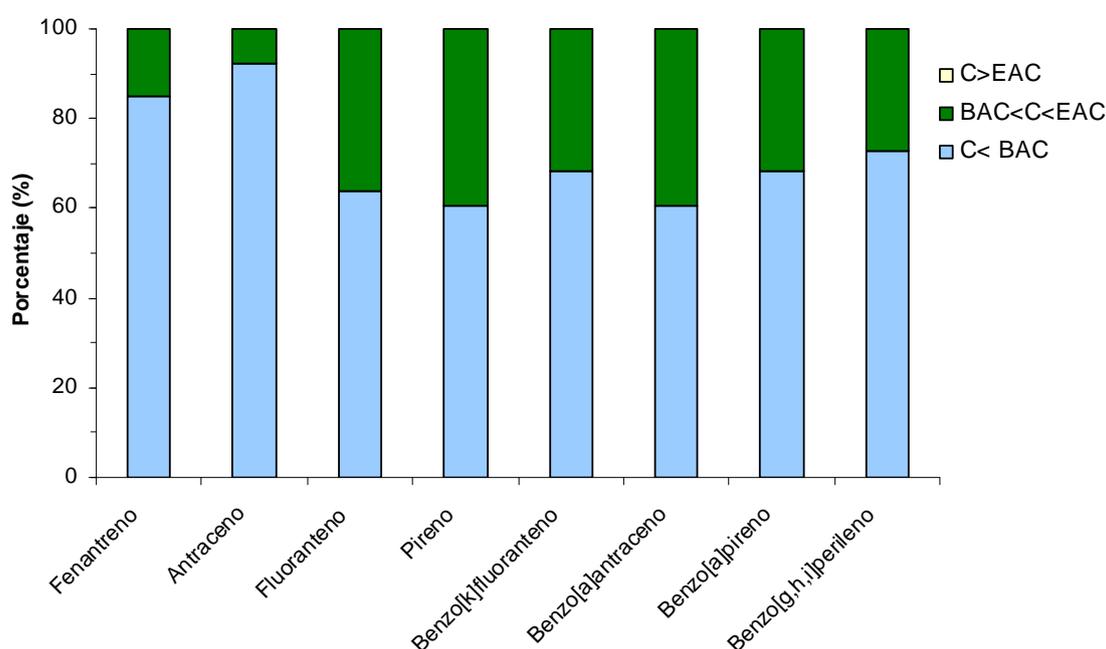


Figura 8.16. Distribución de concentración (C) de PAHs en mejillón (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2004-2008) según los criterios de clasificación propuestos (BAC del Mediterráneo Español y EAC de OSPAR).

8.2.4.1.2.3. PAHs en peces (salmonete de fango)

La concentración media de PAHs (suma de 13 congéneres) en músculo de salmonete de fango es inferior a 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. en todas las zonas consideradas de esta demarcación (Figura 8.17). Las mayores concentraciones se han detectado cerca de la desembocadura del río Llobregat y en el Delta del Ebro en el año 2008 (valores ligeramente superiores a 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.). Otras zonas como Tarragona, Cartagena-Portmán, Valencia y San Pedro del Pinatar superan los 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. y el resto

presentan valores menores (p. ej.: bahía de Alcudia en Mallorca 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.), con un mínimo de 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. correspondiente a salmonete del sur del Puerto de Sagunto. En todas las áreas analizadas el fenantreno es el congénere mayoritario como se puede apreciar en la Figura 8.18.

Por tanto, el intervalo de variabilidad de las concentraciones detectadas de PAHs es muy pequeño, sin que haya una relación directa con la proximidad al foco de contaminación, ya que estos compuestos no se bioacumulan en peces, pero pueden dar idea de la existencia de periodos recientes de exposición al contaminante. Como consecuencia de la capacidad de los peces de metabolizar los PAHs, su nivel en músculo no es el indicador más idóneo para el seguimiento de PAHs en organismos demersales o bentónicos. De hecho, no se dispone de niveles de referencia para su evaluación, y en algunos casos se sugiere como indicador el análisis de metabolitos de PAHs en bilis. Sin embargo los resultados obtenidos sirven para evaluar el riesgo de salud alimentaria y por ello se utilizarán para la evaluación del Descriptor 9.

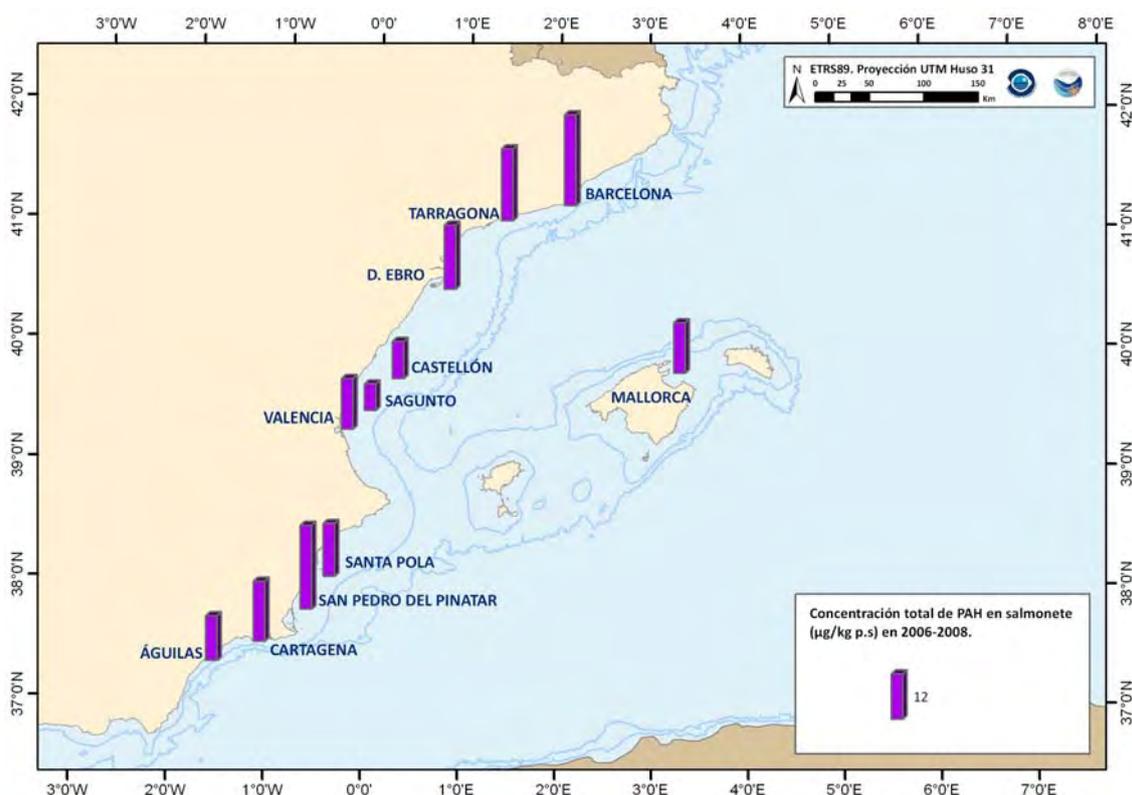


Figura 8.17 Distribución de la concentración total (suma de 13 congéneres) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en músculo de salmonete a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear (2006-2008).

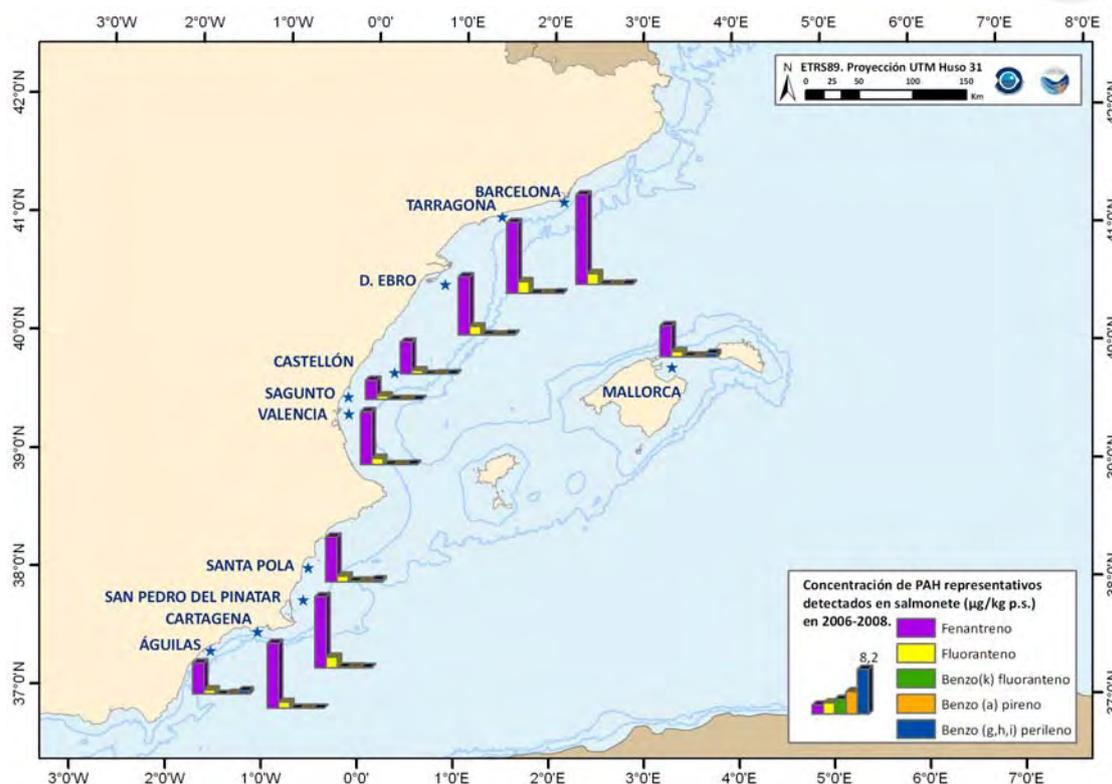


Figura 8.18 Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en músculo de salmonete de fango en la costa de la demarcación levantino-balear (2006-2008).

8.2.4.1.2.4. PAHs en sedimentos superficiales

Distribución espacial

La distribución espacial de PAHs en sedimentos costeros superficiales se ha caracterizado siguiendo el procedimiento de muestreo descrito en el apartado de metales traza y seleccionando las muestras con un contenido en finos (fracción inferior a $63\mu\text{m}$) superior al 60%. La distribución de PAHs en el sedimento es heterogénea según su naturaleza (granulometría, contenido en materia orgánica, hidrodinámica de la zona, etc.), su proximidad a los focos de contaminación o a la existencia de episodios contaminantes puntuales (accidentes o vertidos incontrolados). Por ello, la caracterización de los niveles observados se ha realizado seleccionando preferentemente las zonas de deposición (con un mayor contenido en material fino), que son también las que se utilizarán en un futuro para los estudios de tendencias temporales. La concentración de PAHs en sedimentos superficiales (suma de 13 congéneres) de zonas de deposición (alto porcentaje fracción inferior a $63\mu\text{m}$) suele ser aproximadamente de $100\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (Figura 8.19) en la mayor parte de las áreas consideradas (Cartagena, Delta del Ebro y Bahía de Santa Pola), mientras que Castellón



se detectó una concentración media inferior ($64 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$). Las mayores concentraciones de PAHs se han detectado en las zonas de influencia de los grandes núcleos urbanos e industriales como Barcelona ($1.039 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$), Tarragona ($474 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$) y Valencia ($330 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$). En estudios previos realizados en sedimentos superficiales de la costa catalana y balear en 1996 (Baumard *et al.*, 1998) la concentración más alta se detectó cerca de la parte exterior del puerto de Barcelona (8.400), y varió entre 1 y $850 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ en zonas alejadas de los principales puertos. En un estudio más reciente (Eljarrat *et al.*, 2001) se caracterizó la distribución de PAHs en sedimentos de 10 puntos distribuidos por toda la costa catalana correspondiente a muestras del año 2000. La concentración media de la suma de 16 PAHs varió entre 74 y $3.650 \text{ ng}/\text{g p.s.}$, con los mayores niveles detectados en las desembocaduras de los ríos Llobregat, Francolí, Besós y Fluvià. En determinados puntos de estas zonas se superaron los $15 \mu\text{g}/\text{g p.s.}$, mientras que en el resto de zonas las concentraciones fueron inferiores a $600 \text{ ng}/\text{g p.s.}$ En la parte exterior del puerto de Barcelona la concentración de PAHs varió entre 300 y $1.550 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ (Martínez-Lladó *et al.*, 2007). Los valores obtenidos en estos dos últimos estudios son de orden similar a los obtenidos en el programa de seguimiento.

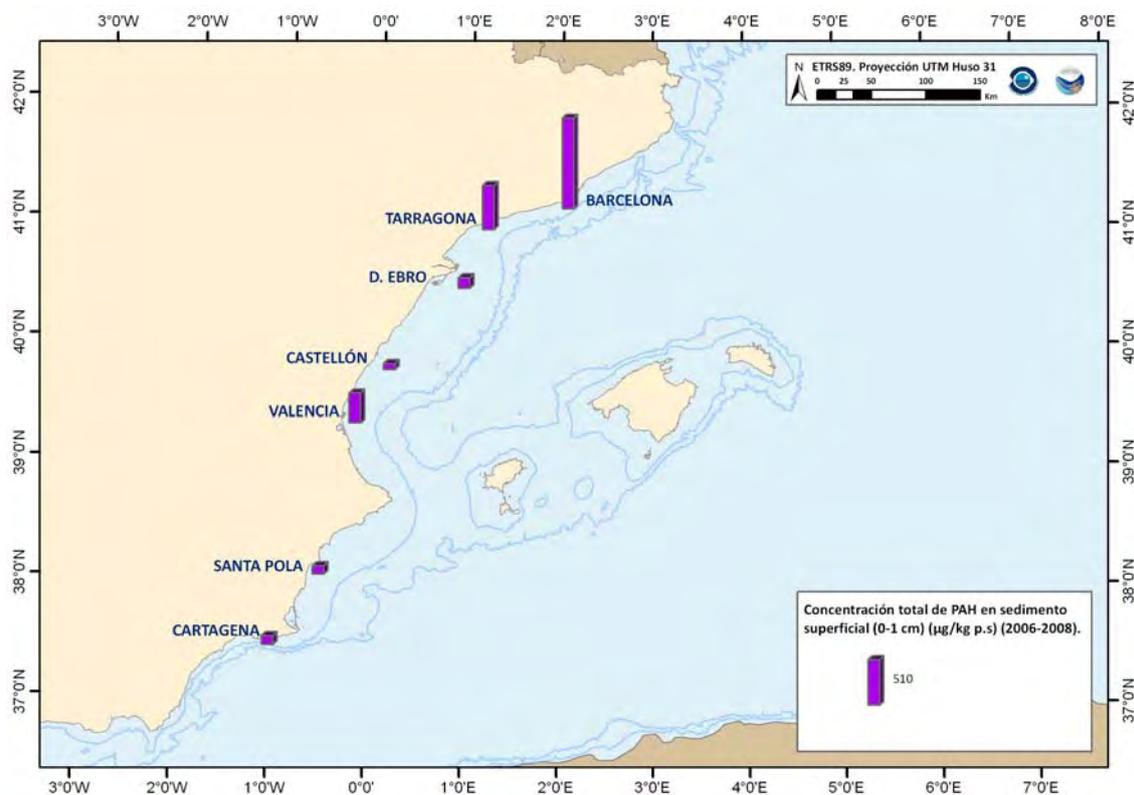




Figura 8.19 Distribución de la concentración total (suma de 13 congéneres) de hidrocarburos aromáticos policíclicos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en sedimento superficial (0-1cm) a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear (2006-2008).

En el sedimento están presentes los 13 PAHs analizados, y la distribución de congéneres es bastante homogénea entre las distintas áreas muestreadas, indicando cierta homogeneidad en su naturaleza y origen. El fluoranteno es el PAH mayoritario (12-16% del total de PAHs) en la mayor parte de las áreas (Figura 8.20). El pireno y el benzo-b-fluoranteno son los siguientes congéneres más abundantes, que pueden constituir más del 10% en algunos casos. Mientras que el resto de los PAHs constituyen entre el 5 y el 10% del total de los PAHs (excepto fluoreno, antraceno y dibenzo(a,h)antraceno que siempre constituyen menos del 5%). Solo en una zona de Cartagena y en la bahía de Santa Pola el indeno (1,2,3-c,d)pireno supone más del 15% del total de la fracción de hidrocarburos. Al igual que se ha constatado en mejillón, el origen de los PAHs presentes en sedimento de esta demarcación, según los índices fenantreno/antraceno y fluoranteno/pireno, es principalmente pirolítico.

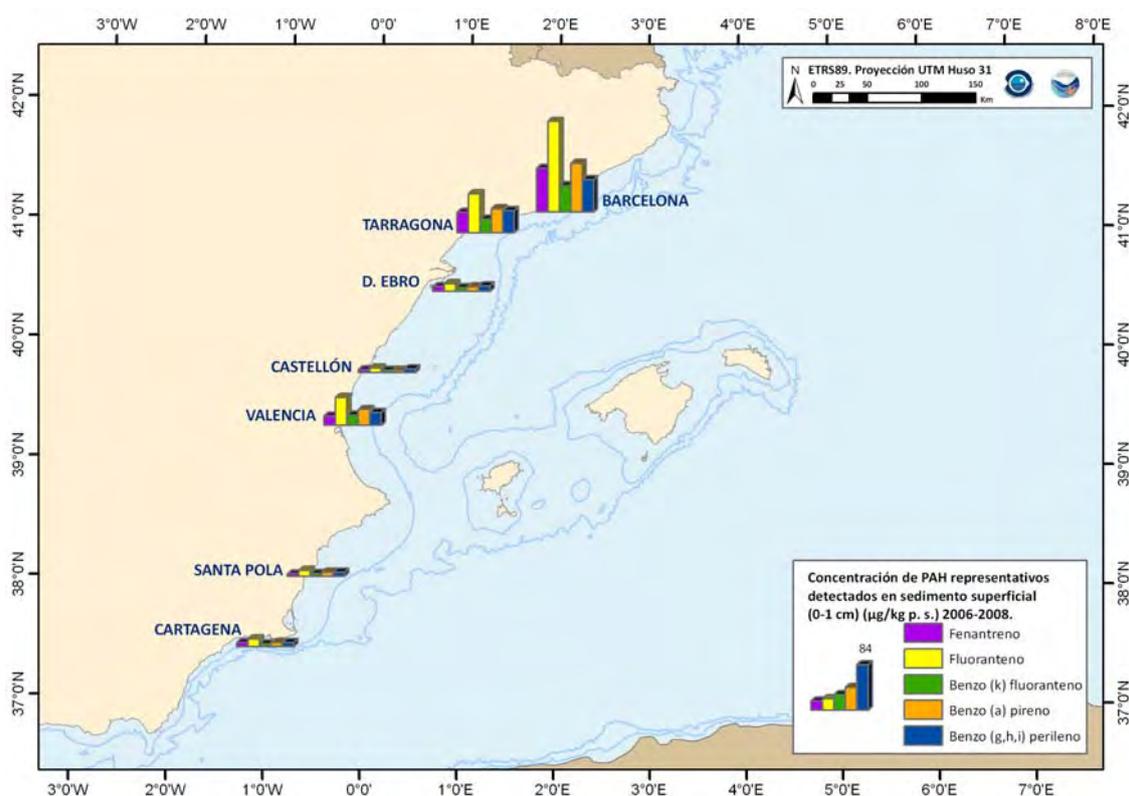


Figura 8.20 Distribución de la concentración de fenantreno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(g,h,i)perileno ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) en sedimento superficial (0-1cm) a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear (2006-2008).



En la Figura 8.21 se incluye la proporción de muestras que están dentro de cada uno de los intervalos de concentración establecidos para la evaluación. A diferencia de lo obtenido para el mejillón se constata la mayor incidencia de los hidrocarburos en sedimento para esta demarcación. De hecho entre el 60 y el 85% de los sedimentos muestreados están afectados por actividades antropogénicas y presentan concentraciones superiores a las de los BAC. Únicamente en el caso del benzo[g,h,i]perileno se supera el ERL para el 2,8% de las muestras, y consecuentemente en esos puntos puede causar efectos adversos en los organismos. Estos sedimentos se han detectado frente a la desembocadura del Llobregat en la que en el 25% de las 30 dragas muestreadas se supera este valor, aunque sólo para este congénere. Esta zona está bajo el área de influencia del área metropolitana de Barcelona, con una intensa actividad urbana e industrial, de uno de los puertos más importantes de todo el Mediterráneo y de la desembocadura del Llobregat, que recoge buena parte de los efluentes urbanos e industriales de esta comarca. En el resto de zonas consideradas no se alcanza para ninguno de los congéneres el ERL, y aunque hay una presencia significativa de PAHs no suponen en los niveles actuales un riesgo para el medio.

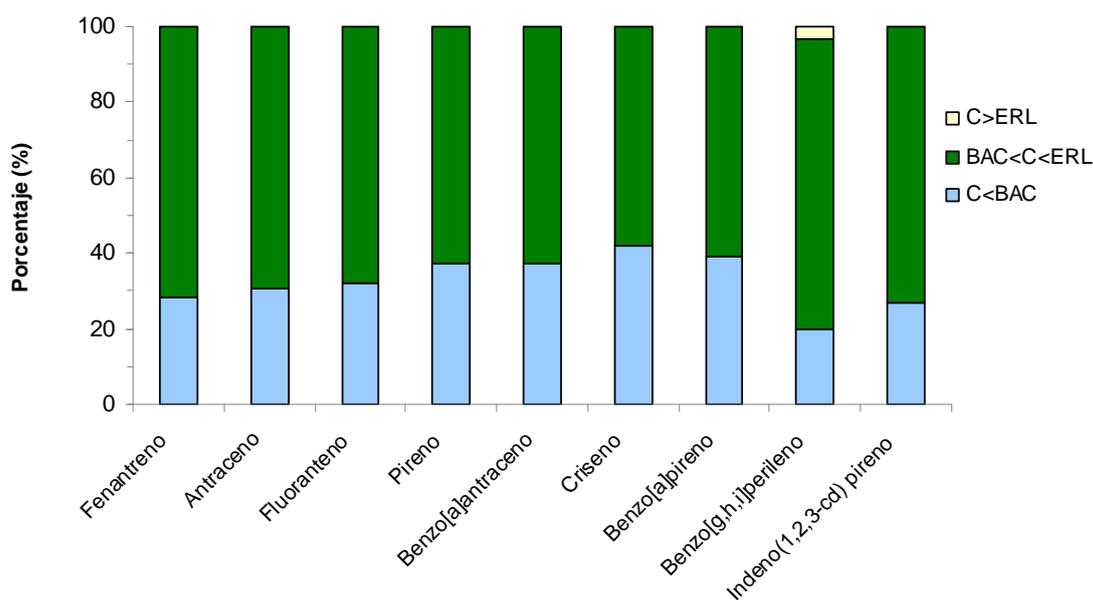


Figura 8.21. Distribución de concentración (C) de PAHs en sedimento (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2006-2008) según los criterios de clasificación propuestos (BAC OSPAR España y EAC de OSPAR).

8.2.4.1.3. Compuestos organoclorados

8.2.4.1.3.1. Compuestos organoclorados en agua



En la mayor parte de las masas de agua costeras de la demarcación levantino-balear durante 2009, las concentraciones de compuestos organoclorados son significativamente inferiores a las de los niveles de calidad ambiental (NCA) establecidos según los datos medios del año 2009 remitidos por las correspondientes comunidades autónomas. Únicamente en un número reducido de analitos y espacios se superan estos valores. La concentración media de hexaclorociclohexano supera su NCA en las masas de agua costeras del Mar Menor y del Llobregat, y también lo hace otro pesticida organoclorado, el endosulfán, pero únicamente en el Mar Menor. Sin embargo, según las conclusiones del Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Catalunya (2010), que utiliza datos del periodo 2007-2008, las aguas costeras de Cataluña no superaron en ningún caso los umbrales propuestos por la DMA para los compuestos organoclorados.

En un estudio puntual reciente realizado en las aguas costeras de Cataluña se muestra de nuevo que las concentraciones detectadas fueron en general inferiores a los NCA expresados como concentración máxima admisible (Sánchez-Ávila *et al.*, 2010). Únicamente dentro de los principales puertos (Barcelona, Tarragona y Arenys de Mar) se supera el valor propuesto de concentración máxima admisible para el endosulfan, pero se trata de espacios confinados no representativos del conjunto de la demarcación.

8.2.4.1.3.2. Compuestos organoclorados en mejillón

Los primeros estudios de distribución de estos contaminantes realizados en el Mediterráneo Occidental, durante los años 70 y 80, usando salmónete y mejillón como bioindicadores, ponen de manifiesto que ríos y las descargas de aguas residuales suponen la mayor fuente de PCBs para las zonas costeras (UNEP, 2002), identificándose las principales fuentes de estos contaminantes ciudades como Barcelona, y también la desembocadura de ríos como el Ebro (UNEP, 2002).

Los datos obtenidos en el programa de vigilancia del IEO muestran que las concentraciones medias de PCBs (suma 7 PCBs recomendados por ICES) en mejillón silvestre de la demarcación levantino-balear variaron, considerando el periodo 2000-2008, entre 1,15 y 46,28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. medidos en muestras de las Islas Columbretes y de Barcelona, respectivamente. En el mapa de la Figura 8.22 se muestra una representación de las concentraciones de diferentes compuestos organoclorados en muestras de mejillón de 2006, año en el que el muestreo de mejillón tuvo la máxima cobertura espacial. Los mayores niveles de PCBs se alcanzan en muestras localizadas en los principales núcleos industriales y urbanos de la costa, y en localidades cercanas debido a los procesos de dispersión que afectan a los contaminantes en el medio

marino. Las mayores concentraciones de PCBs se alcanzaron en Barcelona y Vallcarca. Les siguen en orden decreciente las concentraciones de Valencia, Tarragona, Delta del Ebro, Peñíscola, Castellón y Cartagena. Los datos obtenidos en el Delta del Ebro y Peñíscola, esta última estación localizada al sur de Delta, indican que el río Ebro es una vía importante de acceso al medio marino de estos compuestos. Un estudio publicado en 2006 sobre los aportes del Ebro en el Mediterráneo Occidental (Gómez-Gutiérrez *et al.*, 2006) estima que las descargas alcanzan un total de 50 kg/año de DDTs, 11 kg/año de HCB y 60 kg/año de PCBs.

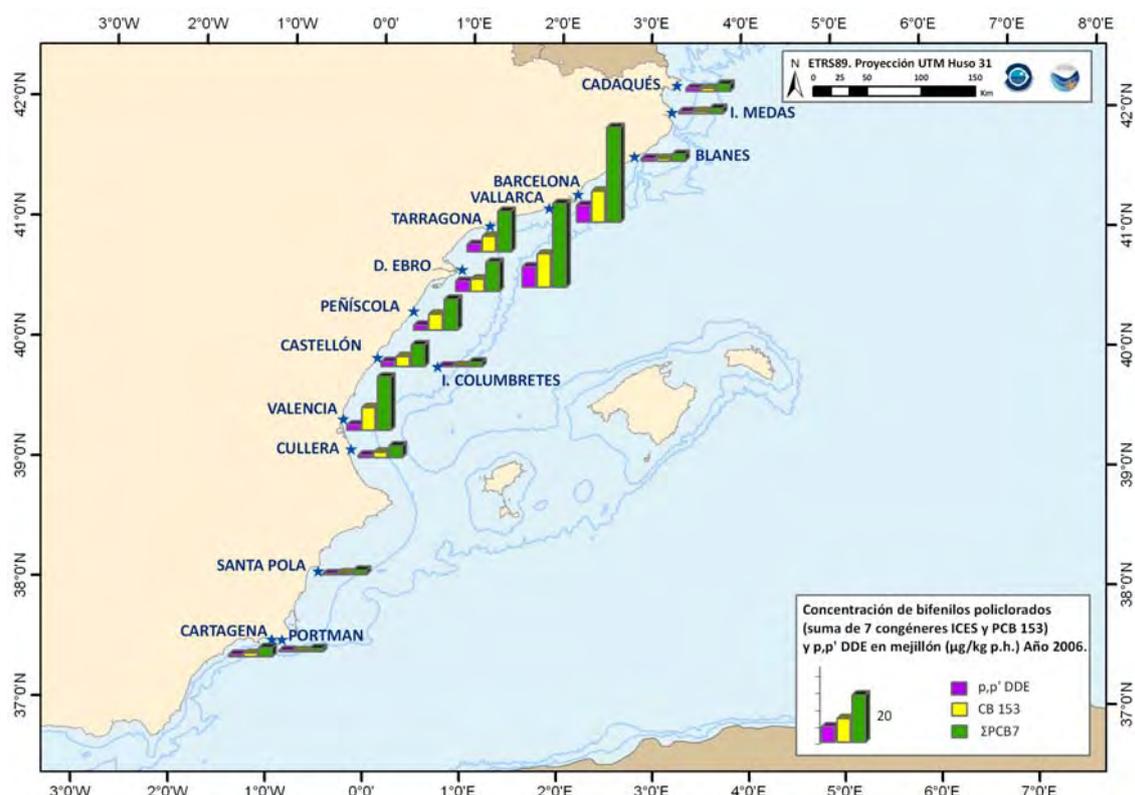


Figura 8.22. Distribución de la concentración de p,p' DDE, CB 153 y suma de 7 bifenilos policlorados (Σ PCB7) ($\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$) en mejillón a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear.

Las máximas concentraciones de DDTs se han medido en Barcelona, Vallcarca, Peñíscola y Delta del Ebro, donde la suma de pp' DDT y sus metabolitos oscilaron entre 9,4-20,8 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$ En todas ellas el metabolito predominante fue el pp' DDE. En otras estaciones próximas a importantes núcleos industriales y urbanos las concentraciones superan los 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg ph}$ (Tarragona, Castellón, Valencia y Cullera). Esta última estación refleja, por su proximidad, los aportes del río Júcar. En el resto de estaciones las concentraciones fueron inferiores a 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$ (Cadaqués, I. Medas, Blanes, I. Columbretes, C. Nao, Bahía de Santa Pola, San Pedro del Pinatar, Portmán, Cartagena y Águilas). Las concentraciones más bajas en esta demarcación, inferiores a 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$



para la suma de pp' DDTs, se cuantificaron en las Islas Columbretes y la bahía de Santa Pola.

Los niveles de HCB son, en la mayor parte de estaciones, inferiores a los límites de detección de las metodologías de análisis empleadas. Durante los años 2005-2008 sólo se detectó su presencia en Tarragona, Delta del Ebro y Peñíscola, con concentraciones comprendidas entre 0,04-0,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. El lindano se detectó en bajas concentraciones el año 2000 en estaciones como Tarragona, Delta del Ebro y Barcelona. Sin embargo, no se detectó en ninguna de las estaciones en las que se realizó el seguimiento los años 2007 y 2008.

Aldrín e isodrín no se detectaron o bien sus concentraciones fueron muy próximas a los límites de detección en todas las estaciones durante el periodo 2006-2008. Las concentraciones de dieldrín fueron muy bajas en todas las estaciones; con valores medios de concentración obtenidos durante los años 2006-2008 que variaron entre 0,04-0,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ph. Los mayores niveles se cuantificaron en Valencia, Tarragona y Barcelona, con valores que oscilaron entre 0,22-0,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.

El proyecto Mytilos evaluó los niveles de contaminación por PCBs y plaguicidas en el Mediterráneo Occidental usando como bioindicador mejillones trasplantados desde una zona limpia hasta las zonas de estudio (Scarpato *et al.*, 2010). Esta metodología se aplicó entre los años 2004-2006 en la costa española fondeando los organismos durante 12 semanas entre las líneas batimétricas de 20 y 40 m. Este estudio permitió establecer unos intervalos de concentración para toda la cuenca del Mediterráneo Occidental, útiles para clasificar e interpretar el grado de contaminación y exposición que sufren los organismos de una zona a PCBs y DDTs. Los resultados de este proyecto permitieron obtener una imagen puntual de la distribución espacial de la contaminación por organoclorados a lo largo de la costa mediterránea española, incluyendo las Islas Baleares donde existe una deficiencia de datos en mejillón salvaje. Se detectaron altas concentraciones de PCBs en mejillones trasplantados en el área de Barcelona (desembocadura del río Llobregat, Barcelona y el río Besos) y Delta del Ebro. Los isómeros α y β de HCH siempre estuvieron por debajo de los límites de cuantificación. En relación con el p,p' DDT y sus metabolitos, el p,p' DDE fue el compuesto mayoritario en todas las muestras, siendo en promedio un 80 % de la suma de DDTs presentes. En términos de acumulación de DDTs las concentraciones consideradas altas, de acuerdo a los intervalos de clasificación del proyecto Mytilos, aparecen en las estaciones bajo la influencia del área metropolitana de Barcelona, río Llobregat, río Besos y río Ebro, y en menor medida en Cabo Creus, Islas Medas y Valencia. Los datos obtenidos indican una menor bioacumulación en estos organismos que en los de poblaciones naturales usados en la red de vigilancia del IEO, aunque el



mapa de distribución de los contaminantes PCBs y DDTs a lo largo de la costa mediterránea española es similar (Scarpato *et al.*, 2010). En general, los valores de PCBs, DDTs y pesticidas como el lindano tienen concentraciones muy bajas. Los DDTs no se detectaron en la mayor parte de las muestras, mientras que la máxima concentración de PCBs se alcanzó en la muestra de la Bahía de Palma de Mallorca, donde la concentración del CB 153 fue 4 µg/kg ph. En el resto de estaciones de las Islas Baleares las concentraciones del CB153 estuvieron próximas a los límites de detección del método.

Otro estudio realizado en la Islas Baleares por Deudero *et al.*, (2007) en zonas de acuicultura de moluscos, muestra las mayores concentraciones en mejillón del puerto de Mahón; la concentración media para la suma de los 7 PCBs fue 15,2 (rango 2,7-37 µg/kg peso húmedo), para lindano 0,5 (0,2-2,7), para HCB 0,2 (0,1-1,1) y para la suma de DDT 2,9 (1,6-6,6). Sin embargo, estas concentraciones pertenecen a organismo de un espacio confinado no representativo de la demarcación y corresponden a organismos capturados entre 1996-2000.

El proyecto Mytilos también dio una visión global de la distribución de otro tipo de PCBs, los DL-PCBs (PCBs tipo dioxínico) cuya presencia es minoritaria en muestras ambientales y en las composiciones industriales con las que se han comercializado los PCBs, pero de gran importancia por su estructura que les confiere una toxicidad similar a la que tienen dioxinas y furanos. También se estudió en este proyecto la presencia ambiental de dioxinas, furanos y polibromodifeniléteres (PBDE) (Caixach *et al.*, 2007), concretamente sus concentraciones en mejillones fondeados en 14 estaciones de la demarcación levantino-balear. En general, los niveles de DL-PCBs en esta demarcación oscilaron entre 2,3 pg/g OMS-EQT, detectados frente a la depuradora del Llobregat, y los 1,7 pg/g OMS-EQT de la reserva marina de Islas Hormigas. Las concentraciones de dioxinas fueron muy bajas y variaron entre 0,02 y 0,54 pg/g OMS-EQT. Los mayores niveles de dioxinas y DL-PCBs se alcanzan en zonas industriales y urbanas. No existen criterios ambientales aplicables a estos compuestos que permitan valorar sus posibles efectos sobre los ecosistemas marinos. Sin embargo, en ninguna de las estaciones estudiadas se superaron las concentraciones máximas reguladas para peces y productos pesqueros, que para la suma de la toxicidad de dioxinas y DL-PCBs es 6,5 pg OMS-EQT/g peso húmedo.

Tendencias temporales de contaminantes organoclorados en mejillón

La base de datos del MEDPOL contiene información referente a la concentración de estos compuestos en el Mediterráneo Occidental, aunque muy limitada para el estudio general de las tendencias de estos compuestos en el litoral español. Los estudios realizados en el Delta del Ebro con mejillón entre los años 1980 y 1992 muestran que



durante este periodo de tiempo la concentración de PCBs se mantiene, mientras que los DDT y HCB muestran una clara tendencia decreciente (Solé *et al.* 1994); la concentración de DDTs disminuyó en un factor de 3, y el HCB lo hizo en un factor de 5, pasando de 1-2 hasta 0,2-0,3 ng.g⁻¹. Por otro lado, la comparación de las concentraciones de PCBs y de DDTs obtenidas los años 1993 y 2001 en poblaciones de mejillón de la costa mediterránea española muestran también una tendencia decreciente (Campillo *et al.*, 2004). En 1993 la concentración media correspondiente a la suma de los 7 PCBs ICES fue de un 13 % superior. En el caso de la familia de los DDTs, el valor medio de la suma de pp' DDE, pp' DDD y pp' DDT en 1993 fue un 23 % superior a la de 2001. Estos resultados demuestran que su persistencia en el medio marino hace que, a pesar de las regulaciones y prohibiciones adoptadas desde los años 70 sobre el uso y producción de este tipo de compuestos, se necesiten décadas para observar una clara de disminución.

El seguimiento realizado por el IEO de las concentraciones en mejillones ha permitido conocer la tendencia que sufren dos de las principales familias de organoclorados entre los años 2000 y 2008 en muchos de los puntos de la costa mediterránea española. La información sobre estas tendencias se detalla en la Tabla 8.10. Los PCBs en la demarcación levantino-balear no muestran una tendencia en los puntos de mayor contaminación o problemáticos, como es el caso de Barcelona, Tarragona, Delta del Ebro o Valencia. Únicamente en Las Islas Medas se detectó una tendencia decreciente de las concentraciones de PCBs estadísticamente significativa. En el caso de DDT no se observaron tendencias en los puntos de mayor concentración como son Barcelona o Delta del Ebro. Sin embargo, si se observa una tendencia decreciente en las Islas Medas, Tarragona y Portmán.

Tabla 8.10. Tendencias temporales de organoclorados en mejillón silvestre de la demarcación levantino-balear. NT: tendencia significativa no detectada. ⬇️ tendencia decreciente. ⬆️ tendencia creciente.

	pp' DDE	Suma pp'DDTs	Periodo	CB 153	Σ 7CBs	Periodo
	Tendencia	Tendencia		Tendencia	Tendencia	
CADAQUES	NT	NT	2002-2007	NT	NT	2002-2007
ISLAS MEDAS	NT	⬇️	2000-2008	⬇️	⬇️	2000-2008
BLANES	NT	NT	2002-2007	NT	NT	2002-2007
BARCELONA	NT	NT	2000-2008	NT	NT	2000-2008
VALLCARCA	NT	NT	2001-2007	NT	NT	2001-2007
TARRAGONA	NT	⬇️	2000-2008	NT	NT	2000-2008
DELTA DEL EBRO	NT	NT	2000-02 y 2004-08	NT	NT	2000-02 y 2004-08
PENISCOLA	NT	NT	2003-2008	NT	NT	2003-2008



ISLAS COLUMBRETES	NT	NT	2002-03 y 2005-08	NT	NT	2002-03 y 2005-08
VALENCIA	NT	NT	2000-2007	NT	NT	2000-2007
CULLERA	NT	NT	2001-03 y 2005-08	NT	NT	2001-03 y 2005-08
PORTMÁN	U	U	2000-03 y 2005-08	NT	NT	2000-03 y 2005-08

Utilizando los criterios de calidad definidos en la Tabla 8.7 para diferentes compuestos organoclorados, la distribución de contaminantes se ha evaluado en función de su capacidad de producir daños sobre los organismos y los ecosistemas marinos (Figuras 8.23 y 8.24).

Un porcentaje próximo al 28 % de los congéneres de PCBs individuales analizados en muestras de esta demarcación superaron los valores de EACs (Figura 8.22), lo que indica que puede existir una toxicidad crónica sobre las especies marinas. A pesar de la legislación que ha regulado y prohibido su uso en Europa desde los años setenta, en los que se identificaron por primera vez sus efectos nocivos sobre los organismos marinos, las concentraciones de estos compuestos no presentan una tendencia decreciente durante los años estudiados 2000-2008. En esta demarcación sólo en Islas Medas aparece una tendencia decreciente, lo que no ocurre en las zonas donde sus concentraciones son mayores y tienen, por lo tanto, mayor relevancia eco-toxicológica. De todos los PCBs evaluados el PCB 118 es el que supera en mayor porcentaje los niveles de EAC, debido a sus propiedades tóxicas que derivan de su estructura plana por poseer un solo átomo de cloro en posición orto y que hacen que el valor de EAC para este compuesto sea sensiblemente inferior al del resto de congéneres analizados. La mayor parte de las concentraciones de PCBs en esta demarcación se encuentran entre los valores de BAC y EAC (aprox. 50 %). Por otro lado, las estaciones en la que los niveles de PCBs superan con mayor frecuencia los niveles EAC, en los que estos contaminantes son un riesgo para los ecosistemas, se encuentran en la proximidad de núcleos industriales y urbanos de la zona y desembocaduras de ríos en cuyas riberas existen importantes zonas industriales y explotaciones agrícolas.

El lindano superó en un pequeño porcentaje los niveles EAC en estaciones localizadas en puntos problemáticos, por la actividad urbana, industrial y agrícola, como Barcelona, Tarragona y Delta del Ebro. Sin embargo, en todos los puntos estudiados sus niveles entre 2006-2008 han sido inferiores a los niveles BACs (Figura 8.23).



Sobre el resto de pesticidas analizados y aunque no existen criterios de valoración EAC, se puede establecer que los niveles de los pesticidas aldrín, endrín, isodrín, y γ -hexaclorociclohexano son muy bajos y próximos a los límites de detección.

Las concentraciones de HCB son en más del 90% de los casos inferiores a los valores marcados como BAC. Aproximadamente un 8 % superan este valor. Estos valores se han detectado especialmente en el Delta del Ebro y estaciones próximas. Como ocurre con otros pesticidas no existen unos valores de EAC para este compuesto que permitan valorar si tiene un efecto tóxico para los organismos de la zona donde se supera el BAC, aunque los niveles detectados son muy próximos a este valor.

En relación al DDT y sus metabolitos las concentraciones de pp' DDE superan en todos los puntos los niveles BACs, lo que muestra su gran dispersión y movilidad en el medio marino. La valoración de sus niveles con respecto al valor de EAC marcado por OSPAR (*Quality Status Report 2000* (OSPAR 1997b) muestra que solo un pequeño porcentaje de estaciones superan este valor. Sin embargo, en las muestras obtenidas del litoral después de 2005 no existen valores que superen este valor.

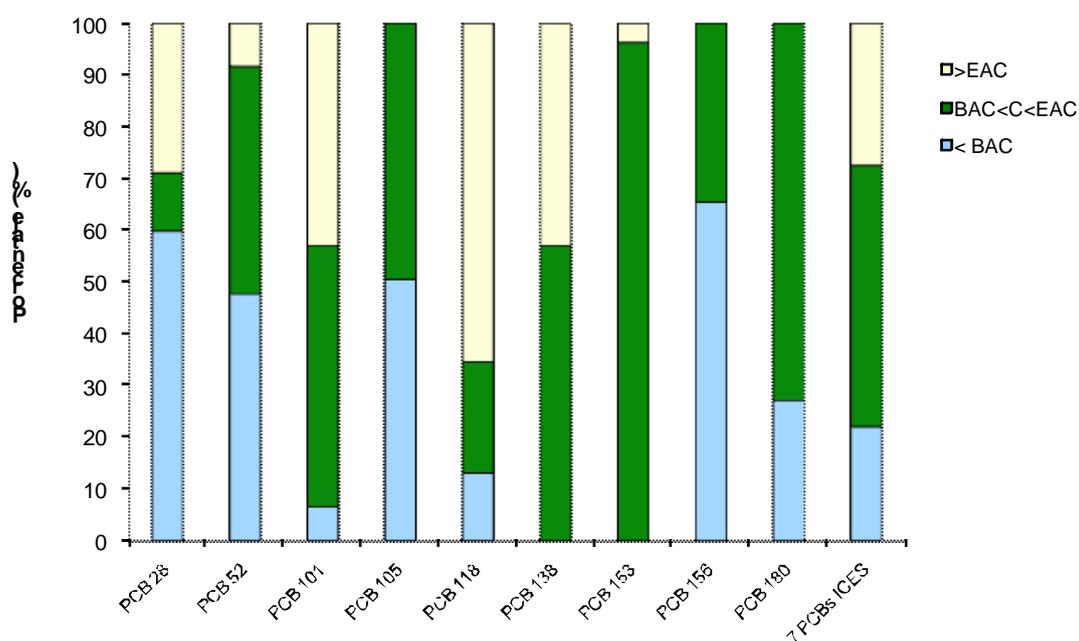


Figura 8.22. Distribución de concentración de PCBs en mejillón (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2000-2008) según los criterios de evaluación propuestos de BAC y EAC de OSPAR.

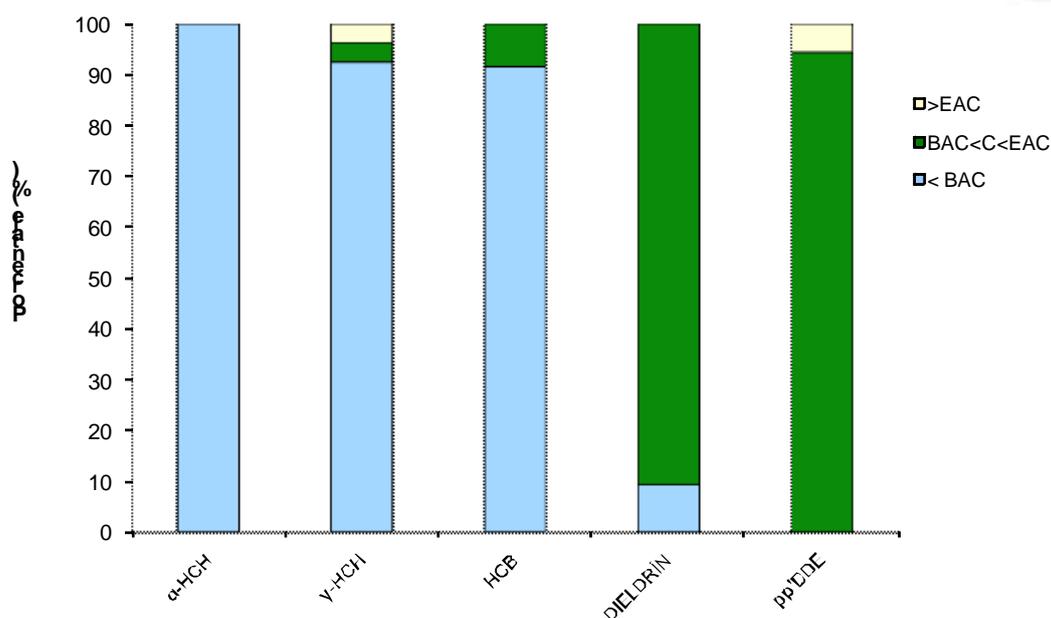


Figura 8.23. Distribución de concentración de pesticidas clorados en mejillón (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2000-2008) según los criterios de evaluación propuestos de BAC y EAC de OSPAR. Para HCB y α -HCH no existen valores de EAC.

8.2.4.1.3.3. *Compuestos organoclorados en peces*

El contenido de lípidos en peces está ligado a su capacidad de acumulación contaminantes lipofílicos, existiendo una relación directa entre la acumulación de contaminantes en distintas especies y su promedio de concentración de lípidos. Para poder comparar los niveles de contaminantes de organismos de diferentes zonas deben de eliminarse la influencia de los lípidos sobre la concentración de contaminantes, lo que hace necesario normalizar la concentración de estos contaminantes en función de su contenido lipídico.

En esta demarcación se estudió la concentración de PCBs y pesticidas organoclorados en músculo de salmonetes capturados en Barcelona, Tarragona, Delta del Ebro, Sagunto, Valencia, Santa Pola, San Pedro del Pinatar y Cartagena (ver Figura 8.24).

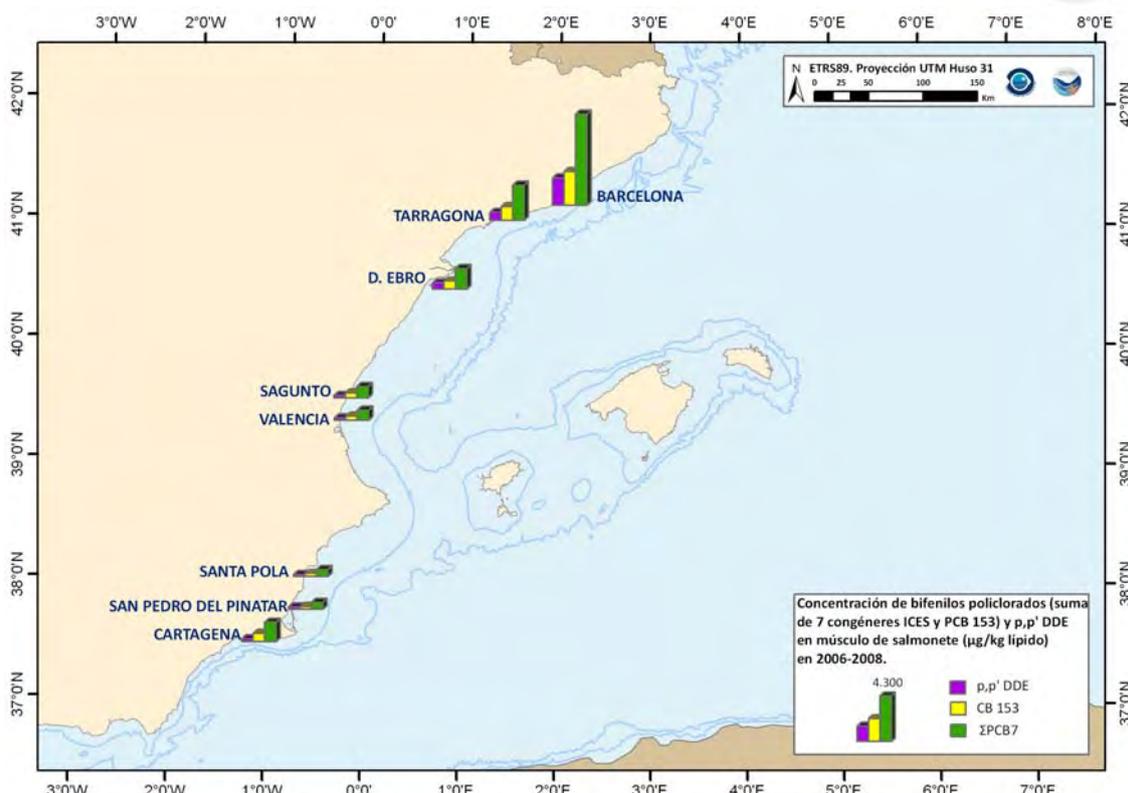


Figura 8.24. Distribución de la concentración de p,p' DDE, CB 153 y suma de 7 bifenilos policlorados (Σ PCB7) ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ lípido) en músculo de salmónete a lo largo de la costa de la demarcación levantino-balear.

La concentración de PCBs en esta demarcación (Σ 7PCBs) varió dentro del rango 174,3-14.520,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido. La mayor concentración se detectó en salmónetes capturados en la proximidad de la desembocadura del río Llobregat (Barcelona), seguidos de las concentraciones detectadas en salmónetes capturados en 2008 en las estaciones de Tarragona y Delta del Ebro. En estas zonas las concentraciones medias superaron los 2.900 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Las concentraciones medias más altas del congénere individual más abundante, el CB 153, se alcanzaron en Barcelona (3.169 $\mu\text{g}/\text{kg}$), seguido de las de salmónetes de Tarragona.

Con la excepción de Barcelona, Tarragona y Delta del Ebro, las concentraciones medias de Σ DDTs oscilaron en el rango de concentración de 151 y 282 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de Santa Pola y Cartagena, respectivamente. Las concentraciones más altas se detectaron en Barcelona, donde el p,p' DDE fue el metabolito mayoritario con un 91 % del total de todos los analizados. Le siguen Tarragona y Delta del Ebro con concentraciones medias superiores a 700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido.

El HCB presentó concentraciones muy bajas en esta demarcación. Las mayores concentraciones aparecen en peces del Delta del Ebro y Barcelona, en torno a 0,25



$\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$ Las concentraciones de lindano y $\alpha\text{-HCH}$ no se detectaron en la mayor parte de muestras, salvo en el Delta del Ebro. En el caso de los pesticidas tipo ciclodieno, aldrín e isodrín no se detectaron en ninguna estación; endrín no se detectó en la mayoría de muestras, excepto en Cartagena y San Pedro del Pinatar pero a concentraciones muy bajas; y diedrín presentó una amplia distribución, detectándose en todas las estaciones con concentraciones medias que variaron entre los 0,06-0,61 $\mu\text{g}/\text{kg p.h.}$

Aunque no se ha podido estudiar la tendencia temporal de estos contaminantes en salmonete, existen datos bibliográficos sobre la concentración de estos compuestos en salmonetes capturados en Abril de 1995 (Porte *et al.*, 2002) que muestran niveles de PCBs, DDTs y HCB superiores a los obtenidos en 2006-2008. Concretamente en salmonetes capturados en Tarragona, río Llobregat, Barcelona y río Besos. Estos datos parecen confirmar una tendencia decreciente en los niveles de compuestos organoclorados.

Los PCBs en esta demarcación se encuentran mayoritariamente entre los valores de BAC y EAC, aproximadamente un 75 % de los casos, pero casi un 30 % superan los valores de EAC (Figura 8.25). El alto porcentaje de concentraciones que superan los valores de EAC se debe a las concentraciones de Barcelona y Tarragona, donde los PCBs 118, 138 y 180 superan mayoritariamente los valores de EAC. En otras áreas el porcentaje de concentraciones que superan los EAC es también importante, especialmente en el Delta del Ebro (34 %) y Cartagena (23 %).

Las concentraciones de pp' DDE superan en todas las áreas los valores de BACs debido a la amplia dispersión de este contaminantes en el medio marino. El HCB estuvo en un 63 % de los casos por debajo de los valores de BAC.

Para el resto de contaminantes analizados no existen valores de EAC definidos que permitan una valoración, aunque en la mayoría de casos las concentraciones son muy bajas y próximas a los límites de detección de las metodologías de análisis empleadas.

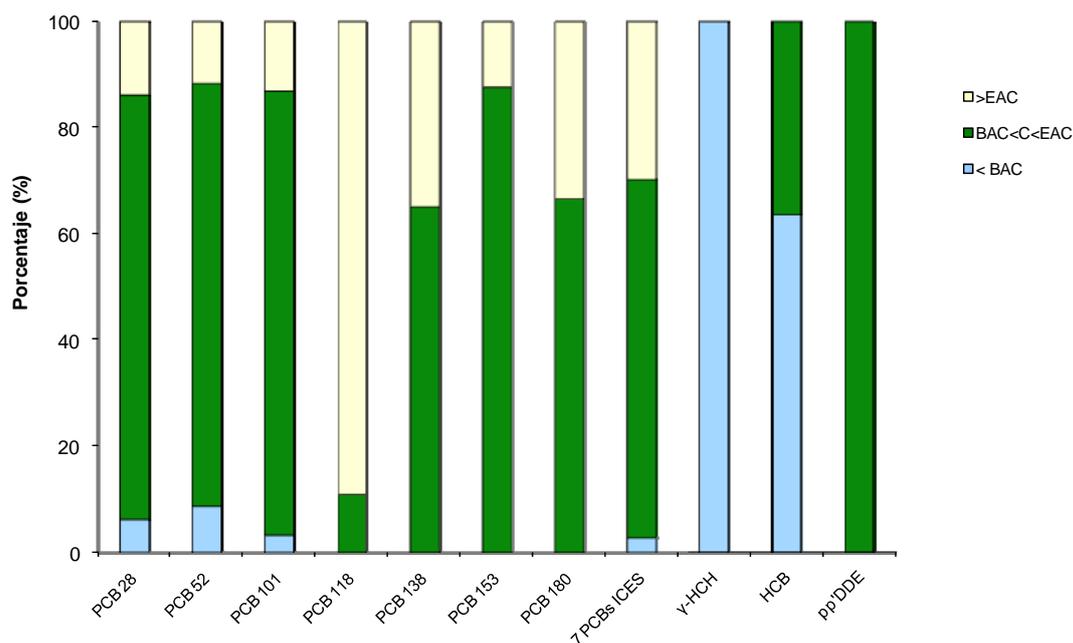


Figura 8.25. Distribución de concentración de pesticidas clorados y PCBs en salmonete de fango (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2006-2008) según los criterios de evaluación propuestos de BAC y EAC de OSPAR. En peces no existen valores de BAC para γ -HCH, ni valores de EAC para pp' DDE y HCB.

8.2.4.1.3.4. *Compuestos organoclorados en sedimentos superficiales*

Los compartimentos abióticos del ecosistema (agua, sedimento y aire) aportan información complementaria a la obtenida en biota para la monitorización de la contaminación por organoclorados. Los sedimentos permiten conocer e identificar los principales aportes, evaluar su magnitud y área de influencia, ya que los compuestos organoclorados, debido a su hidrofobicidad, tienden a unirse a las partículas acuáticas y transportarse/depositarse en el sedimento marino. Las características del sedimento, especialmente del tamaño de partícula y contenido de materia orgánica, definen su capacidad para acumular y retener estas sustancias, por lo que deben de ser tenidas en cuenta cuando se estudia la contaminación en esa matriz.

La concentración de organoclorados en esta demarcación ha sido estudiada por el IEO en sedimentos costeros de diferentes áreas, algunas bajo la influencia de los principales núcleos industriales, urbanos y ríos de esta demarcación. En estas áreas se han seleccionado las muestras de sedimento con un porcentaje de finos superior al 60 % (fracción inferior a 63 μ m) para conocer y evaluar la presencia de contaminantes organoclorados en esta demarcación, debido a su mayor capacidad para retener los contaminantes.

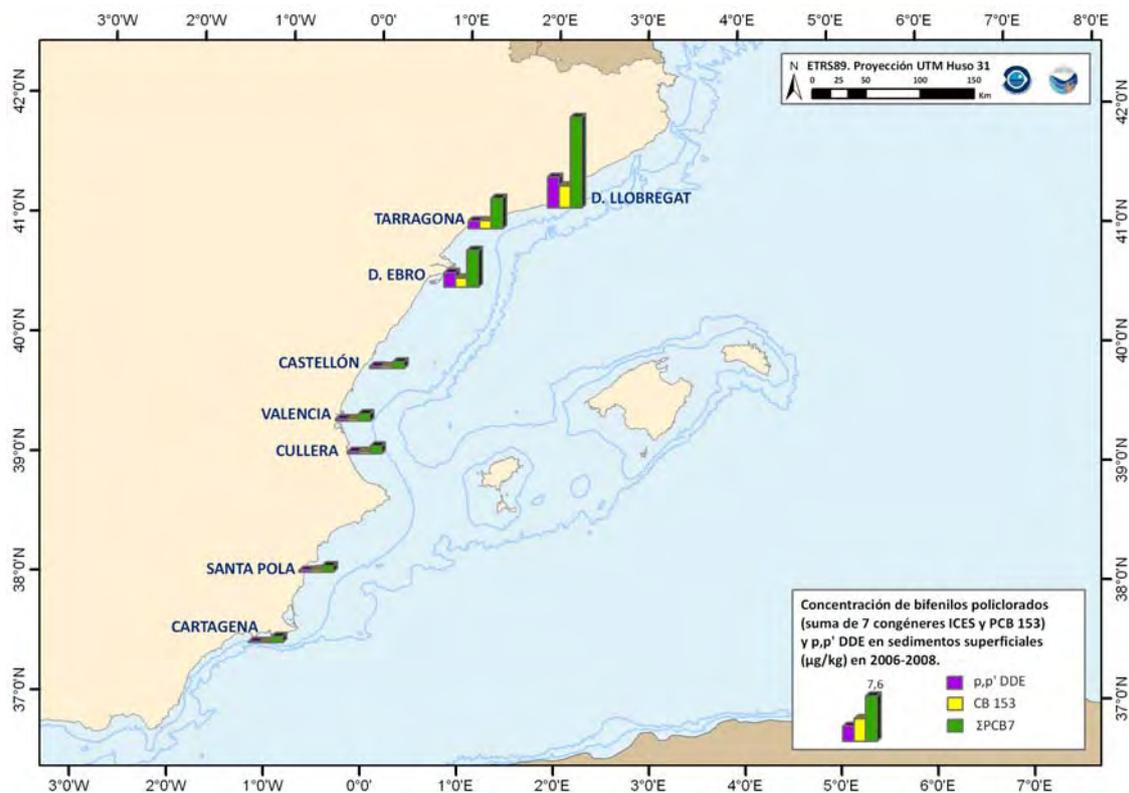


Figura 8.26. Distribución de la concentración de p,p' DDE, CB 153 y suma de 7 bifenilos policlorados (Σ PCB7) ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ p.s.) en sedimento superficial (0-1cm) de la costa de la demarcación levantino-balear.

Las concentraciones de PCBs más altas se han detectado en la proximidad del área metropolitana de Barcelona (desembocadura del río Llobregat), en la desembocadura del Ebro y en Tarragona, donde la suma de los 7 PCBs osciló entre 2,01 y 30,69 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. En las otras áreas (Castellón, Valencia, Bahía de Santa Pola y Cartagena) las concentraciones medias de PCBs fueron aproximadamente 5 veces inferiores.

En el Delta del Ebro y en la desembocadura del río Llobregat los niveles medios de Σ DDTs fueron superiores a 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. En el resto de áreas oscilaron entre los valores medios de 0,33 y 1,99 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. alcanzados en Cartagena y Tarragona, respectivamente.

El HCB presentó las mayores concentraciones en sedimentos de Tarragona, Delta del Ebro y Llobregat donde muestra una gran persistencia, con concentraciones que variaron en el rango de 0,06 y 1,73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. Las concentraciones de HCB fueron casi indetectables en el resto de áreas.

El resto de pesticidas clorados estudiados presentan concentraciones muy bajas próximas a los límites de detección de los métodos de análisis. En el caso de los



pesticidas del grupo de los pesticidas ciclodienos, aunque sus concentraciones son en general inferiores a los límites de detección, y por lo tanto muy bajas, cabe indicar que algunos de ellos (aldrín, endrín y dieldrín) se detectaron en concentraciones que superan esos límites de detección en muestras de sedimento de las estaciones del Llobregat y Tarragona. El dieldrín también se detectó en algunas de las muestras del Delta del Ebro, sin que se detectaran otros pesticidas de la familia de los ciclodienos. De acuerdo con el trabajo de Fernández *et al.*, (1999) estos pesticidas del grupo de los ciclodienos (aldrín, dieldrín, endrín y heptacloro) se encuentran en sedimentos a lo largo de todo el curso del río Ebro con concentraciones entre 0,02 y 1,7 ng/g peso seco (media $0,4 \pm 0,6$ ng/g). Se encontró aldrín en un 46% de las muestras.

La recopilación de información realizada por Gómez-Gutiérrez *et al.*, (2007) sobre los niveles de compuestos orgánicos persistentes en sedimentos de todas las cuencas Mediterráneas permitió establecer unos intervalos de concentración para definir los niveles basales aplicables a PCBs, DDTs y HCB, en esta matriz. Estos valores corresponden a las concentraciones en sedimentos recogidos a más de 1.000 m de profundidad. De acuerdo con estos valores los niveles basales para la suma de 7 PCBs debería de estar entre 1-5 ng/g, entre 0,08-5 ng/g para Σ DDTs y entre 0,04-0,8 ng/g para HCB. Sin embargo, estos intervalos de concentración son muy superiores a los obtenidos en la mayoría de puntos costeros estudiados en el programa de vigilancia del IEO, a pesar de la proximidad que existe en muchos de casos estudiados a puntos industriales y urbanos.

Los niveles de PCBs de esta demarcación son superiores a los niveles BAC en más de un 87 % (Figura 8.27). Sólo un 9 % de sus concentraciones se encuentran por encima de los niveles EAC, lo que indica la existencia de un riesgo ecotoxicológico por la acumulación de estos organoclorados en sedimentos de la demarcación, donde muestran un elevado grado de persistencia. Específicamente, las muestras con concentraciones que superan los valores EAC se encuentran mayoritariamente en la desembocadura del río Llobregat (67%) y en un pequeño porcentaje, inferior al 5 %, en Tarragona.

La presencia de DDTs se valoró a través de las concentraciones de pp' DDE, que constituye el metabolito mayoritario en la mayor parte de las muestras ambientales analizadas. Su concentración nunca estuvo por debajo del nivel BAC debido a la gran dispersión y ubicuidad de este compuesto. En casi un 20% de los casos, las concentraciones tienen relevancia ecotoxicológica al superar el valor EAC. Estas muestras se concentran fundamentalmente en dos de las áreas estudiadas, situadas frente a los ríos Llobregat y Ebro. En ambos casos el porcentaje es superior al 60%.



La concentración de HCB fue inferior al valor de BAC en la mayor parte de las estaciones, superándolo en el delta del Ebro, Barcelona y Tarragona. En ningún caso se superaron los niveles EAC.

Las concentraciones de dieldrín fueron inferiores a los valores BAC en todas las estaciones, menos Barcelona y Tarragona donde lo superan un pequeño porcentaje de muestras, pero sin superar el valor EAC.

Las concentraciones de lindano fueron inferiores a los valores BAC en todas las estaciones, excepto en el Ebro, Tarragona y Santa Pola, donde se supera ese valor en un pequeño porcentaje de estaciones, sin superar el valor EAC.

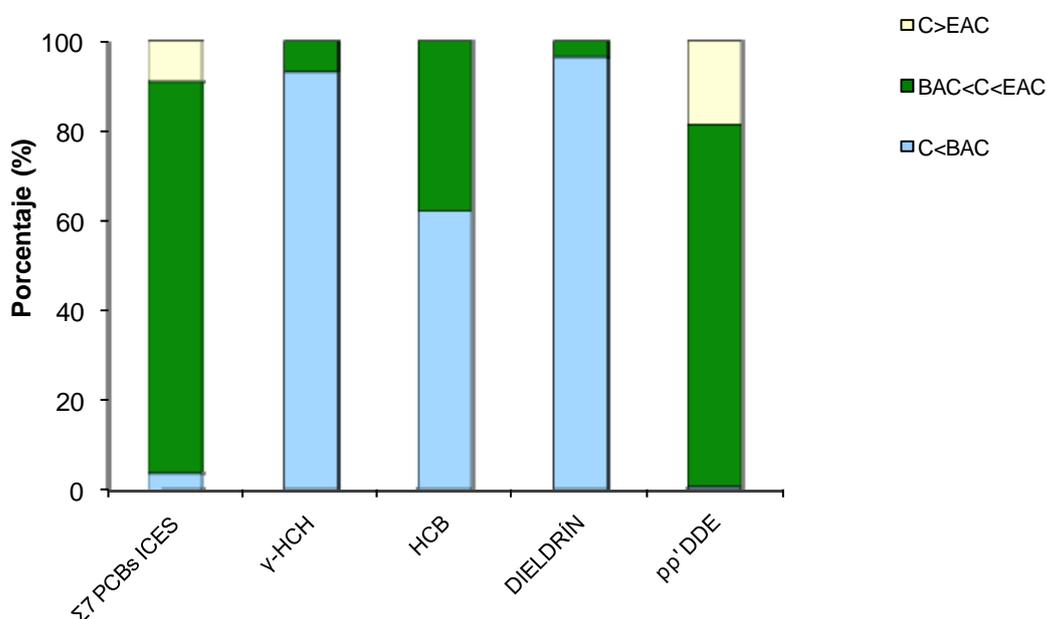


Figura 8.27. Distribución de concentración (C) de PCBs y pesticidas clorados en sedimento (expresada en porcentaje respecto al total de muestras analizadas: 2006-2008) según los criterios de evaluación propuestos (BAC OSPAR y ERL de NOAA).

8.2.4.1.4. Otros contaminantes

Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos no regulados están accediendo al medio ambiente, a través de deposición atmosférica o como consecuencia de vertidos, incluso tratados, ya que algunos no son completamente eliminados en las plantas de tratamiento de las aguas residuales (EDAR). De hecho, un estudio reciente ha comprobado que la eficiencia en la eliminación de fármacos, pesticidas y otros compuestos en las EDAR de la costa mediterránea supera el 80% para la mayor parte de los casos (Gómez *et al.*, 2007), y que en el efluente se detectan



concentraciones del orden de pocos $\mu\text{g/L}$ para algunos compuestos como 1,7-dimetilxantina, cafeína, ibuprofeno, metamizol, codeína, diclofenaco, clorfenvinfós o triclosan. La entrada continua de estos compuestos, aunque sea a baja concentración, puede suponer una exposición crónica para los organismos que todavía no ha sido evaluada y es necesario identificar aquellas sustancias que pueden ocasionar daños en el ecosistema.

8.2.4.1.4.1. Otros contaminantes en agua

La Directiva Marco de Agua establece una relación de sustancias prioritarias y preferentes que están siendo evaluadas en las aguas costeras (Reglamento 60/2011) y, hasta el momento, algunas de ellas no se han incluido en los programas internacionales de seguimiento del medio marino. Estos análisis los están realizando las Comunidades Autónomas para dar cumplimiento a la citada directiva y constituyen la primera información sistematizada disponible para contaminantes como las triazinas, algunos pesticidas organofosforados, alquilfenoles, etc. Aunque se trata de datos puntuales en agua, que por tanto ven limitada su representatividad, sirven de referencia para identificar las sustancias que están presentes en el medio y que potencialmente pueden ocasionar algún efecto nocivo al mismo. Por tanto, aunque no se va a repetir la evaluación de los datos generados para el cumplimiento de la DMA, se comentarán los casos más relevantes, sobre todo por el interés que podrán tener en los futuros programas de seguimiento, utilizando biota o sedimento como indicadores de su presencia y distribución.

Durante 2009, en la mayor parte de las masas de agua costeras de la demarcación levantino-balear, las concentraciones de sustancias prioritarias y preferentes incluidas en la DMA son significativamente inferiores a los niveles de calidad ambiental (NCA) establecidos. Solo en un número reducido de analitos y espacios se superan estos valores, como ya se citó anteriormente para algunos compuestos organoclorados. En el Mar Menor, la concentración de diuron e isoproturon alcanza los NCA establecidos. Para otros compuestos como el clorpirifós, pesticidas tipo ciclodieno y la trifluralina, no se superan los NCA en esta laguna costera, pero se constata su presencia a concentraciones que varían entre un tercio y la mitad de sus respectivos NCA. Considerando las concentraciones medias conjuntas de los últimos años (2007-2010) y los datos medios de 2009 no se han detectado incumplimientos en las aguas de Cataluña, ni para las sustancias prioritarias ni para las preferentes establecidas (Real Decreto 60/2011). De hecho, en el Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Cataluña (2010), que utiliza datos del periodo 2007-2008, se concluye que en las aguas costeras de Cataluña no se han superado, en ningún caso, los umbrales propuestos por la DMA para el resto de analitos no incluidos en apartados anteriores.



Los tensioactivos y los productos de cuidado e higiene personal también están siendo objeto de estudio durante las últimas décadas, con el fin de evaluar su presencia e incidencia en el medio ambiente. La presencia de tensioactivos como los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS), los alcohol etoxilados, las dietanol amidas de coco y de los nonilfenol etoxilados en agua y, especialmente, en sedimentos marinos se constató frente a la costa de Barcelona y en el puerto de Tarragona en un estudio realizado en los años 1999 y 2000 (Petrovic *et al.*, 2002). Las concentraciones medias más altas en ambas matrices se detectaron para los LAS junto a la desembocadura del Llobregat y el Besós, mientras que para el resto de tensioactivos las mayores concentraciones se detectaron en el puerto de Tarragona siendo significativamente inferiores a las de los LAS. Este estudio corresponde a áreas con un alto nivel de exposición por su proximidad a los puntos de vertido, por lo que es previsible que al tratarse de compuestos biodegradables en agua de mar (Pérez-Carrera *et al.*, 2010) sus concentraciones disminuyeran significativamente al aumentar la distancia con el punto de vertido. Sin embargo, en el caso de los alquilfenol etoxilados, el intermedio de degradación que se genera es más persistente y nocivo que su predecesor, por lo que ha sido incluido en las redes de seguimiento de la DMA. Los nonilfenoles (NP) se generan principalmente como intermedio de degradación de alquilfenol polietoxilados, y acceden al medio marino directa o indirectamente ya que no son completamente eliminados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. La concentración media de NP en agua varió entre 0,7 y 2 $\mu\text{g/L}$ frente a la costa de Barcelona (desembocaduras del Besós y Llobregat) (Petrovic *et al.*, 2002), sin embargo este valor fue muy inferior en el puerto de Tarragona. Atendiendo a estudios más recientes, se ha confirmado la presencia de NP en aguas costeras pero a concentraciones inferiores, como en los programas de seguimiento de la DMA, detectándose en distintos puntos de la costa catalana concentraciones entre 22,8 y 235 ng/L , mientras que en puertos de esta misma zona los niveles variaron entre 71 y 529 ng/L (Sánchez-Ávila *et al.*, 2010). Por tanto según los datos actuales disponibles los nonilfenoles están presentes en las aguas costeras a concentraciones inferiores al NCA correspondiente.

En un estudio realizado en aguas costeras catalanas los bifenilos polibromados no se han detectado en la fase disuelta, debido a su alta hidrofobicidad, pero sí en la fracción particulada (Sánchez-Ávila *et al.*, 2010) y tenderán por tanto a depositarse en el fondo o a ser incorporados a la biota. Por ello, para realizar un seguimiento ambiental de estos compuestos sería más adecuado hacerlo en biota o sedimento que en agua.

8.2.4.1.4.2. Otros contaminantes en biota

Aunque las tasas de bioacumulación de plaguicidas organofosforados en bivalvos son inferiores a las de los contaminantes organoclorados e hidrocarburos aromáticos



policíclicos, según datos obtenidos en las bahías del Delta del Ebro (Solé *et al.*, 2000), están presentes en los organismos filtradores, especialmente en almejas, con concentraciones máximas que superaron los 10 ng/g p.h. para triclorfan, clorpirifós y fenitrotión, y a menores concentraciones para m-paration, malatión o triazofós. Aunque los compuestos organoestánicos no están incluidos hasta el momento en la red de seguimiento del ámbito mediterráneo hasta el momento, sí han sido propuestos en otras redes internacionales como OSPAR y HELCOM al tratarse de disruptores endocrinos muy activos. El tributilestaño ha sido utilizado como ingrediente activo en las formulaciones de pinturas como antiincrustante, y aunque su uso se restringió en 1990 y prohibido definitivamente en 2003 por la Organización Marítima Internacional debido a su severo impacto en los organismos acuáticos, todavía puede estar presente en el medio marino. Las concentraciones en biota de tributilestaño (TBT), monobutilestaño (MBT), dibutilestaño (DBT) y trifenilestaño (TPT) fueron estudiadas en mejillones (*M. galloprovincialis*) y peces (*M. barbatus* y *Liza aurata*) en la costa catalana (Morcillo *et al.*, 1997). Las mayores concentraciones se detectaron en mejillones procedentes del puerto deportivo de Masnou (5,4 µg/g p.s. equivalentes Sn) y en el puerto comercial de Barcelona (1,2 µg/g d.w. equivalentes Sn). En músculo de peces no se detectaron estos compuestos y las concentraciones fueron muy bajas en otros órganos. Las mayores concentraciones de TPT se observaron en hígado de salmonete de fango (Morcillo *et al.*, 1997). Mas recientemente, estos mismos compuestos organoestánicos han sido analizados en 5 especies de peces profundos (1.000-1.800 m) en el Golfo de León, siendo las concentraciones máximas de butilestaño similares a las encontradas en los peces más costeros (Máximos de 175 ng/g p.h.) de aguas catalanas (Borgui y Porte, 2002). Sin embargo, se observó que las concentraciones de los compuestos fenilestaño eran muy superiores en los peces de aguas profundas que en los costeros, confirmando que se está produciendo un transporte de larga distancia de los compuestos organoestánicos en la demarcación levantino-balear y consecuentemente, los organismos de aguas profundas están también siendo expuestos a este tipo de contaminantes (Borgui y Porte, 2002). Entre 2000 y 2001 se realizó en la laguna del Mar Menor un estudio sobre los niveles de tributilestaño utilizando como bioindicador la especie *Murex trunculus*, y aplicando índices de imposex (Plan Nacional de Cultivos Marinos, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2001). Este estudio mostró que esta laguna confinada está recibiendo un aporte significativo de TBT, incluso después de su prohibición, ya que sus efectos se detectan incluso en las poblaciones de *Murex trunculus* más alejadas de los puertos. Los niveles de imposex en los puertos indicaron la práctica esterilización de las hembras. En el resto de la demarcación, las concentraciones de este grupo de contaminantes es desconocida.



Aunque su uso está prohibido desde hace más de una década y su vida media en sedimentos varía entre 1 y 5 años (Adelman *et al.*, 1990) y su presencia en el medio no debería ser un problema en la actualidad, el mejillón podría utilizarse como indicador de la presencia de TBT en el medio. De modo que para aclarar este punto, sería necesario realizar un estudio piloto actualizado para confirmar esta hipótesis y así definir su inclusión o no en los programas de seguimiento.

En el proyecto Mytilos también se caracterizó la distribución de los PBDE, observándose que era muy homogénea en todas las muestras de la demarcación, oscilando su concentración (suma de los congéneres IUPAC nº 47, 99, 100, 153, 154, 209) entre los 0,8 µg/kg p.h., medidos en muestras de las Islas Baleares, y 1,4 µg/kg p.h. de la estación del Besós.

8.2.4.1.4.3. Otros contaminantes en sedimento

La presencia de distintos grupos de analitos no incluidos en los programas de seguimiento (detergentes, pesticidas, productos de cuidado e higiene personal, etc.) se ha constatado en sedimentos marinos, y los principales resultados se van a describir a continuación. En un estudio de principios de los 90 se detectaron varios herbicidas en sedimento como la atrazina o el linuron en el Delta del Ebro (10-250 µg/kg p.h.) y en otros sistemas estuáricos (Readman *et al.*, 1993). Sin embargo serían necesarios datos más recientes para conocer si estos pesticidas están ahora presentes en el sedimento.

Con respecto a los compuestos organoestánicos, se dispone de datos puntuales obtenidos por distintos organismos y grupos de investigación en el área mediterránea pero los estudios están centrados fundamentalmente en zonas próximas a puertos relevantes, por lo que no son representativos del conjunto de la demarcación. A principios de los 90, se caracterizó la distribución de tributilestaño en sedimentos del mediterráneo occidental, variando sus niveles entre 223 a 11.490 µg/kg p.s. (Tolosa *et al.*, 1992). El tributilestaño es la especie predominante en sedimento (Díez *et al.*, 2002), y entre 1995 y 2000 los niveles más altos se detectaron de nuevo en el puerto de Barcelona asociados a la presencia de grandes buques (concentración media: 4,5 µg TBT/g, con máximos de 18,7 µg TBT/g), aunque también estaba presente en puertos pesqueros y recreativos de la costa catalana (1 µg TBT/g). De hecho, tras su prohibición en 1991 se constató que su concentración aumentaba en el puerto de Barcelona durante los siguientes años (Díez *et al.*, 2006). Sus intermedios de degradación, dibutilestaño y monobutilestaño fueron los siguientes analitos en abundancia, detectándose menores concentraciones para el trifenilestaño y sus intermedios de degradación. En estudios más recientes, la concentración de tributilestaño en sedimento de la parte externa del puerto de Barcelona varió entre 98 y 259 µg/kg p.s.



(Martínez-Lladó *et al.*, 2007), confirmándose por tanto su presencia y su interés a nivel ambiental.

La presencia de sulfonatos de alquilbenceno lineales, alcohol etoxilados, dietanol amidas de coco y nonilfenol etoxilados en sedimento de la costa catalana (Barcelona y puerto de Tarragona) se detectó hace 10 años, con concentraciones que superaban ampliamente los 200 µg/kg e incluso los 100 mg/kg para el caso del LAS (Petrovic *et al.*, 2002). Con respecto al nonilfenol, que es el único compuesto regulado de este grupo, la concentración varió entre 10 y 450 µg/kg, mostrando que los sedimentos próximos a las áreas de vertido (efluentes de depuradoras, ríos, áreas urbanas, etc.) pueden estar actuando como reservorios de estos contaminantes y que es necesario realizar un estudio específico más detallado.

La presencia de difeniléteres polibromados (PBDEs) en sedimento de las áreas de influencia del puerto de Barcelona y Tarragona variaron entre 3,9 y 134 µg/kg p.s., detectándose las mayores concentraciones en la primera zona (Eljarrat *et al.*, 2005). La mayor contribución corresponde al difeniléter decabromado (BDE-209), que constituye entre el 50 y el 99% del total de PBDEs detectados. En este mismo estudio también se ha constatado la presencia de dioxinas y furanos (0,1 a 48 pg tóxicos equivalentes/g p.s.) (Eljarrat *et al.*, 2005), debida probablemente a los vertidos de lodos de depuradora que se realizaron en esta zona hasta 1995. En un estudio más amplio que se realizó en 10 puntos de toda la costa catalana se detectó una toxicidad equivalente de la suma de dioxinas y furanos similar a la anterior (0,4 y 39,2 pg TEQ/g p.s.). Por tanto, se han detectado niveles en algunos puntos de Barcelona (desembocaduras del Llobregat y el Besós) y Tarragona (desembocadura del Francolí) que pueden superar los niveles seguros que no producen efectos biológicos. Por ello, sería necesario disponer de datos actuales en los que se incluyan zonas más alejadas de la costa para evaluar el potencial impacto en el medio marino de dioxinas y furanos, ya que se trata de compuestos con alta persistencia y toxicidad.

8.2.5. Efectos biológicos de los contaminantes

Existe una amplia variedad de sustancias químicas de origen antropogénico presentes en la columna de agua, sedimentos marinos y bioacumuladas en biota que pueden producir efectos tóxicos en los diferentes grupos de organismos marinos. Los efectos biológicos derivados de la exposición a estas sustancias tóxicas pueden manifestarse como efectos agudos o crónicos y abarcan desde lesiones histológicas, daños celulares y/o alteraciones bioquímicas del metabolismo hasta la mortalidad de los individuos. A día de hoy y en condiciones de campo, las evidencias de relaciones directas entre



exposición a contaminantes y efectos biológicos en organismos son bastante limitadas, y la interacción de otros factores ambientales, así como los procesos sinérgicos y antagónicos de las mezclas de tóxicos existentes en las matrices marinas, limitan el entendimiento de los efectos biológicos observados (Law *et al.*, 2010). Por ello en esta evaluación se van a valorar las respuestas de biomarcadores recomendados por los grupos de expertos (WGBEC, ICES) y reconocidos internacionalmente.

8.2.5.1. Biomarcadores

Como se indicó previamente, para la evaluación del estado actual en la demarcación levantino-balear se han seleccionado una serie de respuestas biológicas en mejillones y salmonetes de fango, obtenidos dentro del programa de seguimiento de la contaminación realizadas por el IEO durante los años 2003-2008, a lo largo de la demarcación levantino balear (Tabla 8.11).

Estas respuestas biológicas son ampliamente utilizadas en los programas nacionales de vigilancia ambiental existentes en Europa, estando recomendadas en los programas regionales de MED POL (Convención de Barcelona) y CEMP (Convención OSPAR). Tanto las especies indicadoras como las variables seleccionadas varían de unas demarcaciones a otras en función de las singularidades biogeográficas y de las recomendaciones de los convenios regionales.

Tabla 8.11. Biomarcadores de contaminación química utilizados para la evaluación de la Demarcación levantino-balear, indicando la especie objetivo, el número de áreas estudiadas y el periodo de datos disponibles para cada caso.

Biomarcadores de contaminación química	Especie objetivo	Número de áreas estudiadas	Años de estudio
Actividad EROD	Salmonete de fango (<i>Mullus barbatus</i>)	6	2006, 2008
Estabilidad de la membrana lisosomal	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)	10	2004-2008
Supervivencia en aire (<i>Stress on Stress</i>)	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)	12	2004-2008
Actividad enzimática acetilcolinesterasa	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)	10	2006



Contenido metalotioneínas	en	Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)	12	2006-2008
Frecuencia de micronúcleos		Mejillón (<i>M. galloprovincialis</i>)	10	2003

A continuación se exponen los efectos biológicos que están siendo asociados a la contaminación química marina en la demarcación levantino-balear.

8.2.5.2. Respuestas biológicas por exposición a contaminantes en mejillones y peces

8.2.5.2.1. Exposición a contaminantes orgánicos persistentes en peces (actividad EROD en peces)

En peces, los resultados de la actividad enzimática EROD en hígado obtenidos hasta la fecha (2006-2008) muestran diferentes grados de respuesta. Los salmonetes del Delta del Ebro y de Tarragona mostraron efectos biológicos potenciales por exposición a compuestos orgánicos planares. Los resultados promueven el estudio temporal de la evolución de estas respuestas, con particular referencia al área de Barcelona, Tarragona y Delta del Ebro (Figura 8.28). Hasta la fecha, Santa Pola se puede considerar un área de referencia de respuestas basales de actividad EROD en salmonete de fango en la demarcación levantino-balear. Los resultados de actividad EROD obtenidos por el IEO concuerdan con los observados en otros estudios realizados en la costa catalana por otros autores (Porte *et al.*, 2002). En salmonetes de fango capturados en Barcelona también se han referenciado concentraciones diez veces mayores de compuestos hidroxilados de PAHs en bilis (1.590 ng/ml; suma de 1-naftol, 2-fenilfenol, 9-fluorenol, 9-fenantrol y 1-pirenol), en comparación con valores obtenidos en salmonetes capturados en otras localidades de la costa catalana y de la costa mediterránea francesa (Porte *et al.*, 2002).

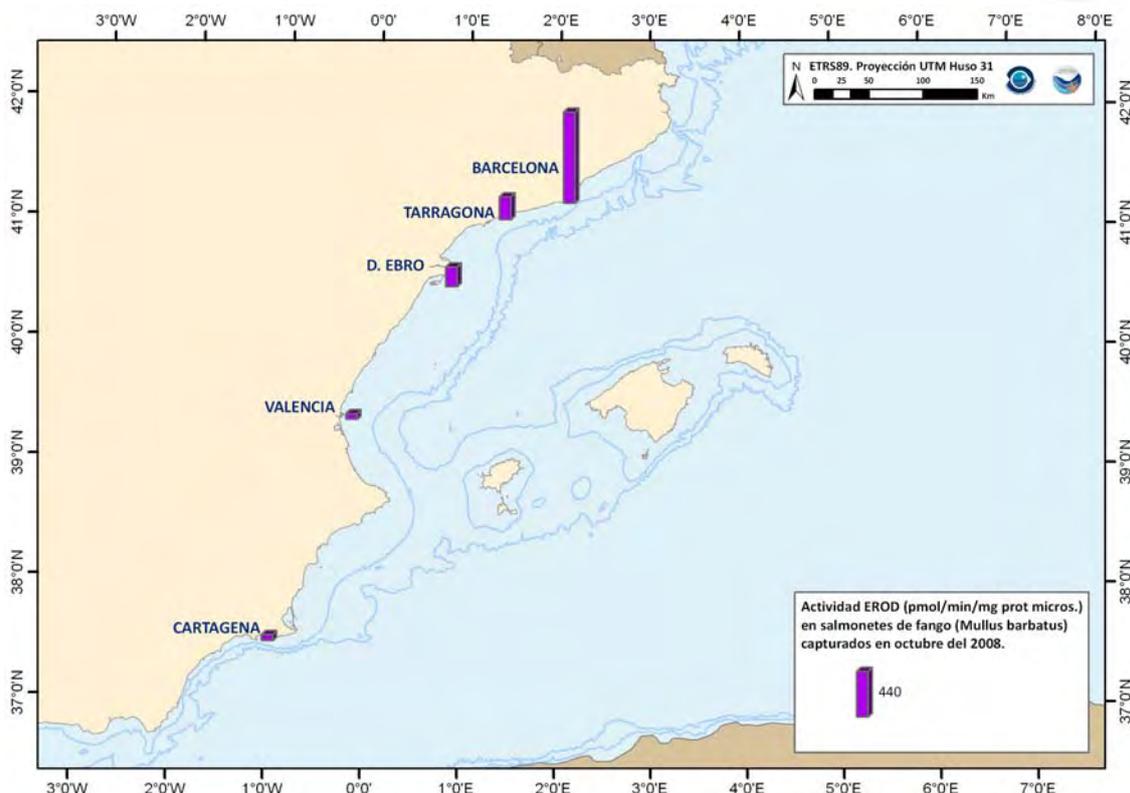


Figura 8.28 EROD DEM levantino-balear. Rango de valores medios de actividad EROD en salmonetes de fango capturados en otoño del 2008 en 5 áreas de la demarcación Levantino-Balear (E España). Fuente IEO.

Más del 50% de las respuestas observadas de actividad EROD en ejemplares capturados en distintas áreas de la demarcación levantino-balear estuvieron por encima del BAC (Figura 8.29), indicando una probable exposición a compuestos orgánicos planares (PAHs, CBs, dioxinas, etc) en salmonetes de fango capturados en el entorno de Barcelona.

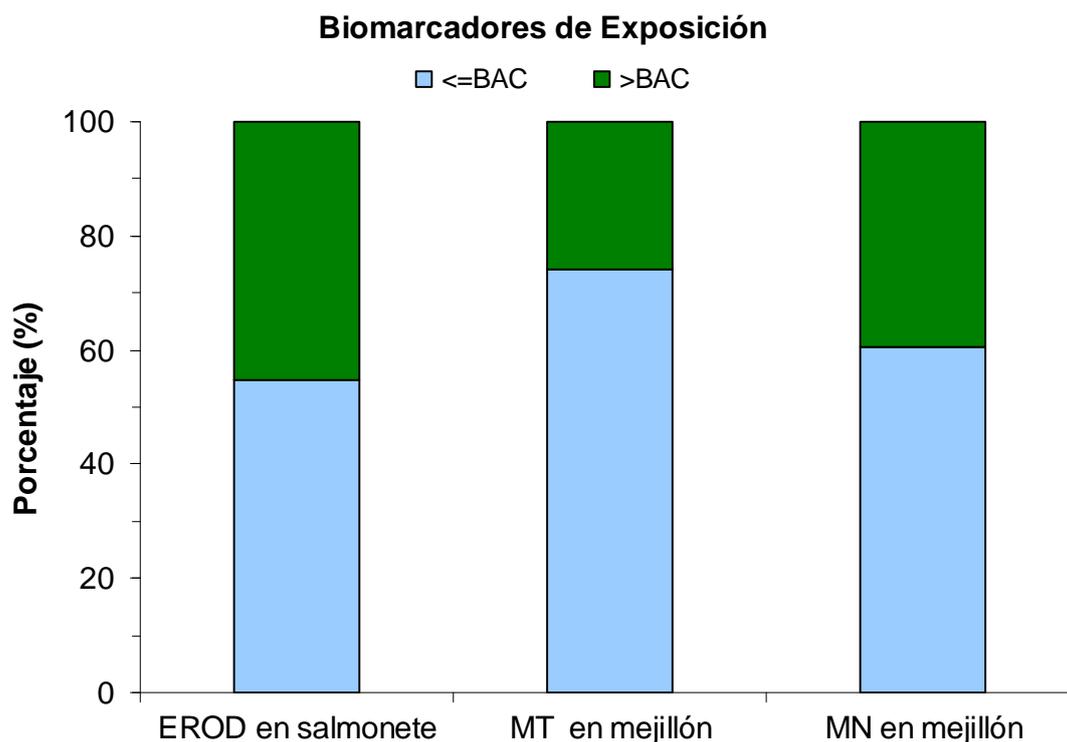


Figura 8.29. Evaluación de la respuesta de actividad EROD en salmonete de fango, y de los niveles de MT y frecuencia de micronúcleos en mejillón (expresados en porcentaje respecto al total de muestras analizadas) según los criterios de valoración propuestos de la demarcación levantino-balear.

8.2.5.2.2. Exposición a metales en mejillones (contenido de metalotioneínas)

Los valores medios de este biomarcador aparecen en la Figura 8.30. Las concentraciones de MT en glándula digestiva de mejillones muestreados en 2006 superaron los niveles BAC en Barcelona y Portmán. En mejillones procedentes del resto de lugares estudiados (Islas Medas, Tarragona, Delta del Ebro, Islas Columbretes, Valencia, Cullera, Guardamar, Cartagena) las concentraciones medias de MT variaron entre 99-175 $\mu\text{g/g ph}$, y fueron inferiores al BAC. Considerando las concentraciones medias de este biomarcador durante los años 2006-2008, la distribución espacial obtenida de MT es similar, aunque en este caso sólo los valores medios de Portmán superaron los niveles BAC, mientras que en Barcelona el valor medio fue próximo al BAC pero sin superarlo.

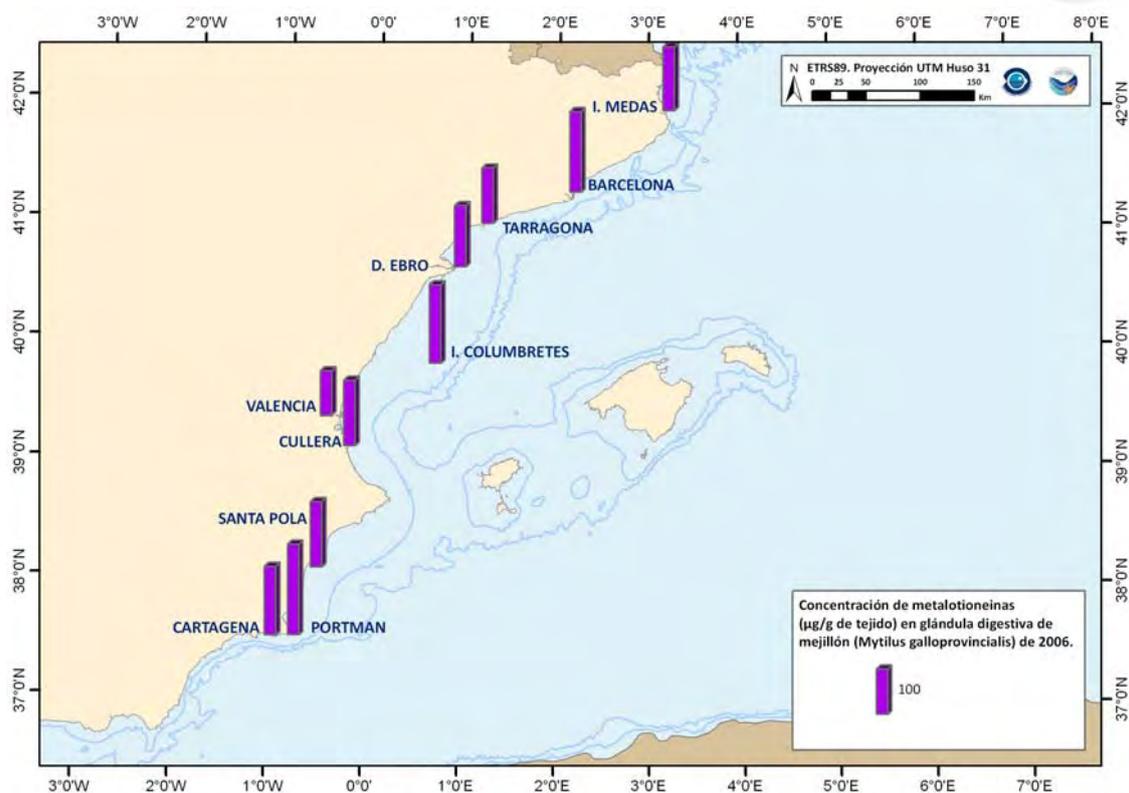


Figura 8.30. Niveles de MT en glándula digestiva de mejillones muestreados en 2006.

Existen otros trabajos en el litoral mediterráneo ibérico en los que se han estudiado los niveles de este biomarcador en mejillón. Zorita *et al.* (2005) determinaron los niveles de MT en glándula digestiva de mejillones procedentes de localizaciones de Italia, Grecia, Francia, Italia y España (Cala Montjoy, Bahía del Fangar, Bahía de Alfaques, Barcelona). Los valores de MT observados en los mejillones de la costa catalana oscilaron entre 60 y 110 µg/g p.h. en septiembre de 2002 y entre 110 y 180 µg/g p.h. en mayo de 2003. En ninguno de estos dos trabajos publicados se superó el valor BAC establecido a partir de los datos de monitorización del IEO. Cuando se considera este biomarcador hay que tener en cuenta que muestra unas fluctuaciones estacionales relacionadas con cambios biológicos experimentados en los mejillones durante el desarrollo gonadal y desove, que a su vez están relacionados con la variación en parámetros ambientales como la temperatura, salinidad o disponibilidad de alimento. La fuerte dinámica estacional en la concentración de metales en los tejidos de mejillón también está relacionada con las fluctuaciones en los niveles de MT.

Los niveles de MT superiores al BAC se alcanzaron en un 25 % de los casos (Figura 8.29). Es especialmente significativo el caso de los organismos de Portmán, estación en la que un 58 % de los organismos superan este nivel. En otros puntos con una importante presión urbana e industrial, como Barcelona, Cartagena, Castellón o

Valencia, los niveles de MT fueron superiores al BAC en un 25 % de los mejillones estudiados.

8.2.5.2.3. Exposición a compuestos genotóxicos en mejillones. Frecuencia de micronúcleos

Los valores medios de la frecuencia de MN observada en células branquiales de diferentes poblaciones de mejillón de la costa mediterránea española osciló entre 1,9 y 11,6 ‰. Estos valores aparecen representados en el mapa de la Figura 8.31.

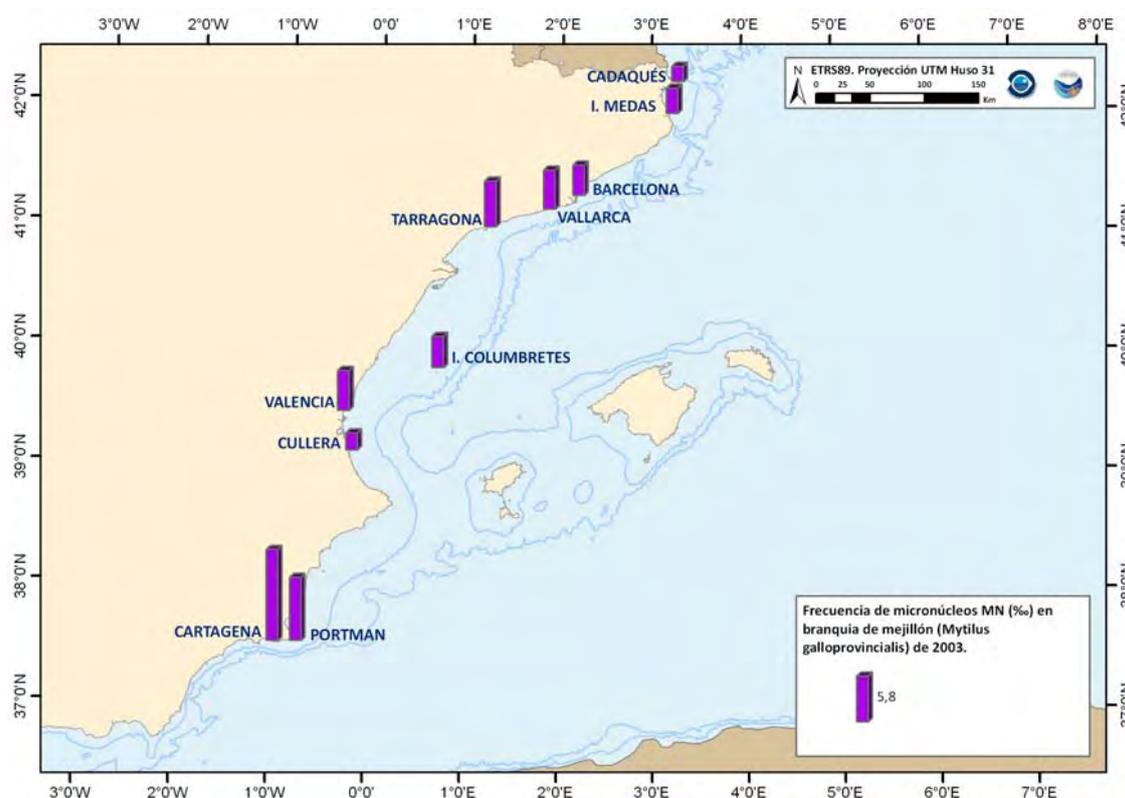


Figura 8.31. Frecuencia de micronúcleos (‰) en células branquiales de mejillones muestreados en 2006.

Los mejillones de Cadaqués y Cullera mostraron las frecuencias más bajas de la demarcación 1,9 y 2,1 ‰, respectivamente. Esta frecuencia basal observada en el área de estudio ($\approx 2,0$ ‰) es similar a la que establecen otros estudios con *M. galloprovincialis* en el Mediterráneo. Por el contrario, los mejillones de Cartagena mostraron la mayor frecuencia de MN, seguidos de los de Portmán. Las frecuencias de MN significativamente elevadas observadas en mejillones de Cartagena y Portmán indican evidencias de genotoxicidad, probablemente relacionada con los elevados niveles de metales (Pb, Hg y Cd) bioacumulados en sus tejidos blandos (Fernández *et al.*, 2011). No obstante, considerando los criterios de evaluación ambiental para este



biomarcador, que establecen como valor de respuesta elevada una frecuencia de 5,0 %, sólo las frecuencias medias de MN de Tarragona, Portmán y Cartagena superaron este valor, aunque los valores de Vallcarca y Valencia estuvieron muy próximos a esta frecuencia de MN.

Los niveles de MN superaron la frecuencia considerada de base (BAC) en aproximadamente un 40 % de los organismos de la demarcación (Figura 8.29). Los mayores porcentajes se detectaron en las branquias de organismos recogidos en Cartagena y Portmán, seguidos de los procedentes de Vallcarca y Tarragona. Los bajos niveles de MN de Barcelona, donde los niveles de bioacumulación de contaminantes hacen esperar altos niveles de frecuencia de micronúcleos, pueden ser debidos a procesos fisiológicos de adaptación que pueden darse en organismos que habitan en zonas con una alta contaminación crónica (Fernández *et al.*, 2010).

8.2.5.3. Efectos biológicos debidos al estrés causado por la contaminación química

8.2.5.3.1. Efectos causados por la exposición a compuestos neurotóxicos (actividad acetilcolinesterasa en mejillones)

Los datos de acetilcolinesterasa (AChE) en branquias de mejillones procedentes de localizaciones de la costa mediterránea española en el año 2006, oscilaron entre 9,7 y 27,3 nmol min⁻¹ mg⁻¹ (ver Figura 8.32). En Cullera, Bahía de Santa Pola, Portmán, Cartagena e Islas Columbretes los niveles medios de actividad fueron muy elevados, por encima de 23 nmol min⁻¹ mg⁻¹. La mayor parte de las poblaciones de mejillón estudiadas presentaron niveles de AChE por encima del BAC. En Tarragona y Valencia los niveles medios de actividad fueron más bajos que en las anteriores estaciones citadas, pero superiores al valor de BAC. Por el contrario, en Delta del Ebro, Islas Medas y Barcelona los niveles medios de AChE fueron inferiores al BAC, y solamente en Barcelona la AChE fue inferior al EAC.

La actividad enzimática AChE se ha usado en estudios de campo para evaluar los efectos de la contaminación en organismos del océano Atlántico, mar Báltico y mar Mediterráneo. De hecho, existen algunos trabajos publicados sobre sus niveles en mejillones de esta demarcación. Narbonne *et al.* (2001) analizaron en 1995 y 1996 los niveles de AChE en mejillones de 5 localizaciones de la costa catalana (Cala Monjoy, Calella, Barcelona, Tarragona, Ebro) y los valores que oscilaron entre 7 nmol min⁻¹ mg⁻¹ (Barcelona) y 22 nmol min⁻¹ mg⁻¹ (Calella). Los bajos niveles de AChE observados en Barcelona coinciden con los resultados obtenidos en la red de vigilancia del IEO, donde los mejillones de Barcelona también mostraron el valor mínimo. En otro estudio más reciente (Porte *et al.*, 2001) con mejillones procedentes de 5 localizaciones de la costa



catalana y valenciana (Barcelona, Ebro Delta, Alboraya, Cullera y Denia) los niveles de AChE en branquias oscilaron entre $25,8 \text{ nmol min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ (Cullera) y $31,1 \text{ nmol min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ (Alboraya).

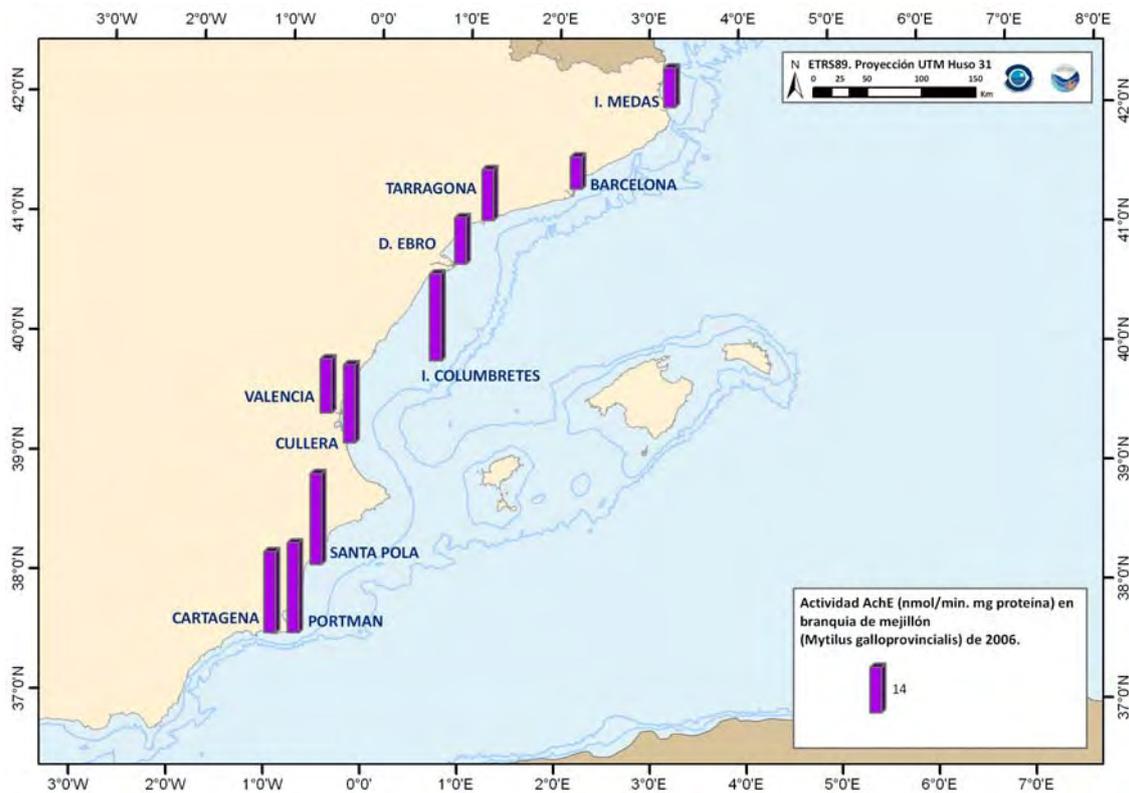


Figura 8.32. Niveles de la actividad acetilcolinesterasa en branquia de mejillones muestreados en 2006.

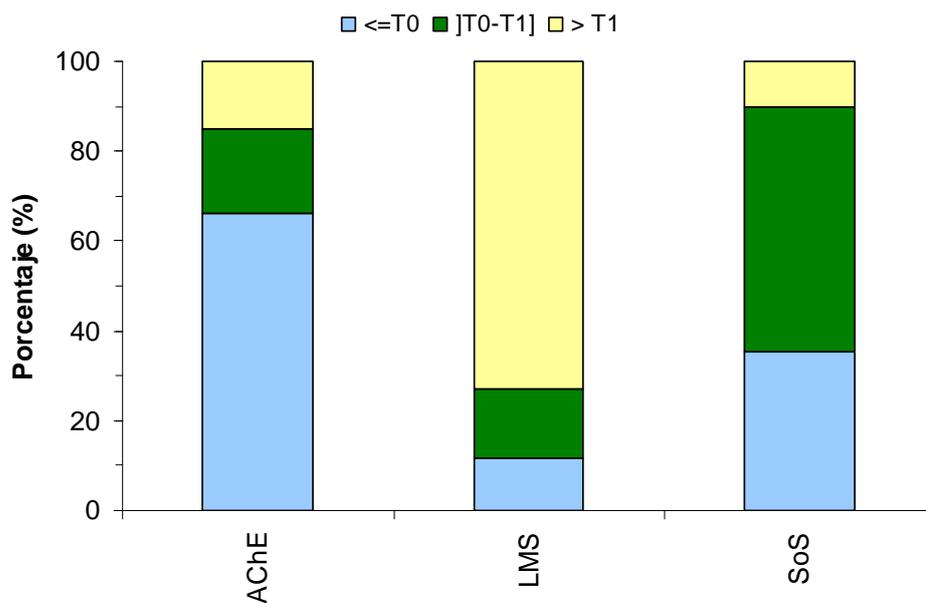




Figura 8.33. Niveles de la estabilidad de la membrana lisosomal (LMS), Stress on Stress (SoS) y actividad AChE en mejillón de la demarcación levantino-balear (expresados en porcentaje respecto al total de muestras analizadas) según los criterios de valoración propuestos.

En un 15 % de los organismos de la demarcación la actividad AChE estuvo por debajo de los niveles de EAC (Figura 8.33). Esta disminución de actividad indica la exposición a compuestos como carbamatos, organofosforados, metales y otros inhibidores de esta enzima, y conlleva posibles efectos sobre la salud de los organismos.

8.2.5.3.2. Efectos de estrés general relacionados con la calidad ambiental de las aguas: estabilidad de la membrana lisosomal (LMS) y supervivencia en aire (SoS) en mejillones

Los resultados de las respuestas de estrés general a las condiciones ambientales (LMS y SoS) en mejillones procedentes de localizaciones de la costa mediterránea española (Figuras 8.34 y 8.35), durante el periodo 2004-2008, indican en la mayoría de las estaciones de esta demarcación un estrés moderado, asociado a la calidad ambiental de las aguas. Los mejores resultados, mayores tiempos de retención del colorante dentro de los lisosomas y más días de supervivencia en aire, se observaron en la estación situada en Isla de las Palomas (Cartagena), seguida por los observados en Islas Medas, Islas Columbretes, Cabo de Palos y Valencia. Hasta la fecha, no se han observado tendencias temporales en las respuestas de estos dos biomarcadores en ninguna de las estaciones estudiadas.

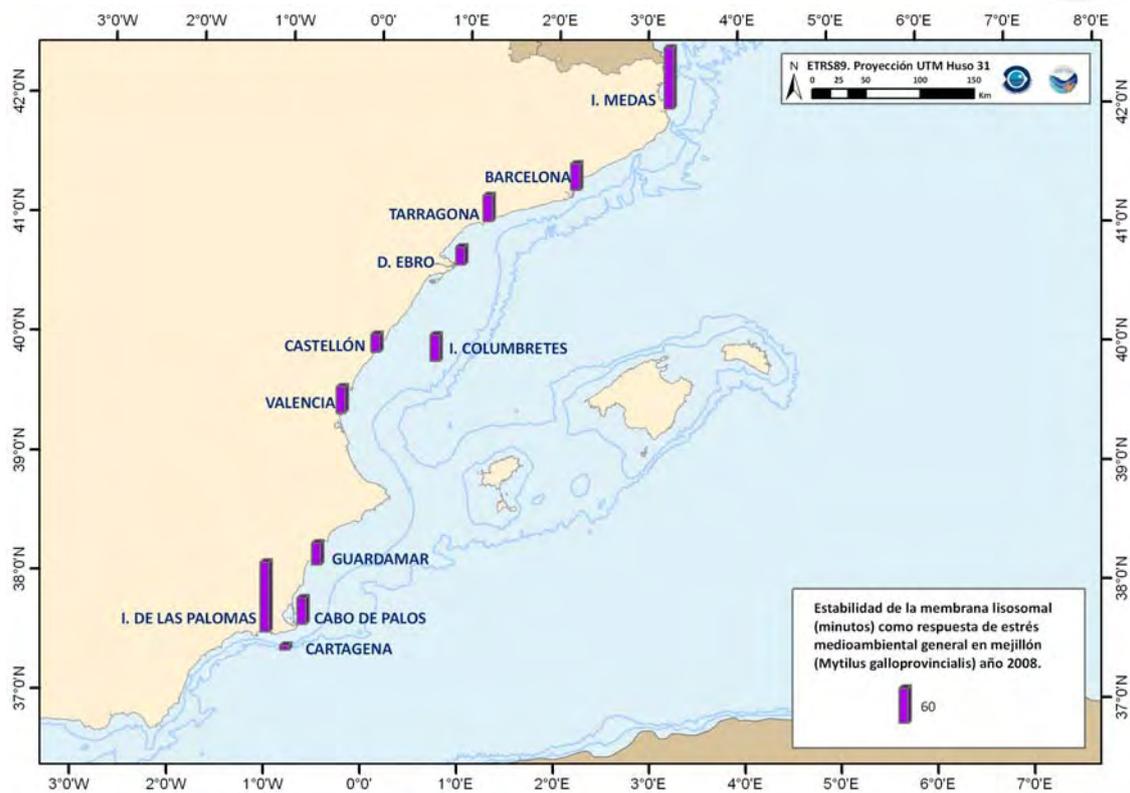


Figura 8.34. Resultados de la estabilidad de la membrana lisosomal en mejillones muestreados en 2008. Mayores tiempos de retención (minutos) indican mayor estabilidad de la membrana lisosomal, y mejores condiciones fisiológicas de los organismos.

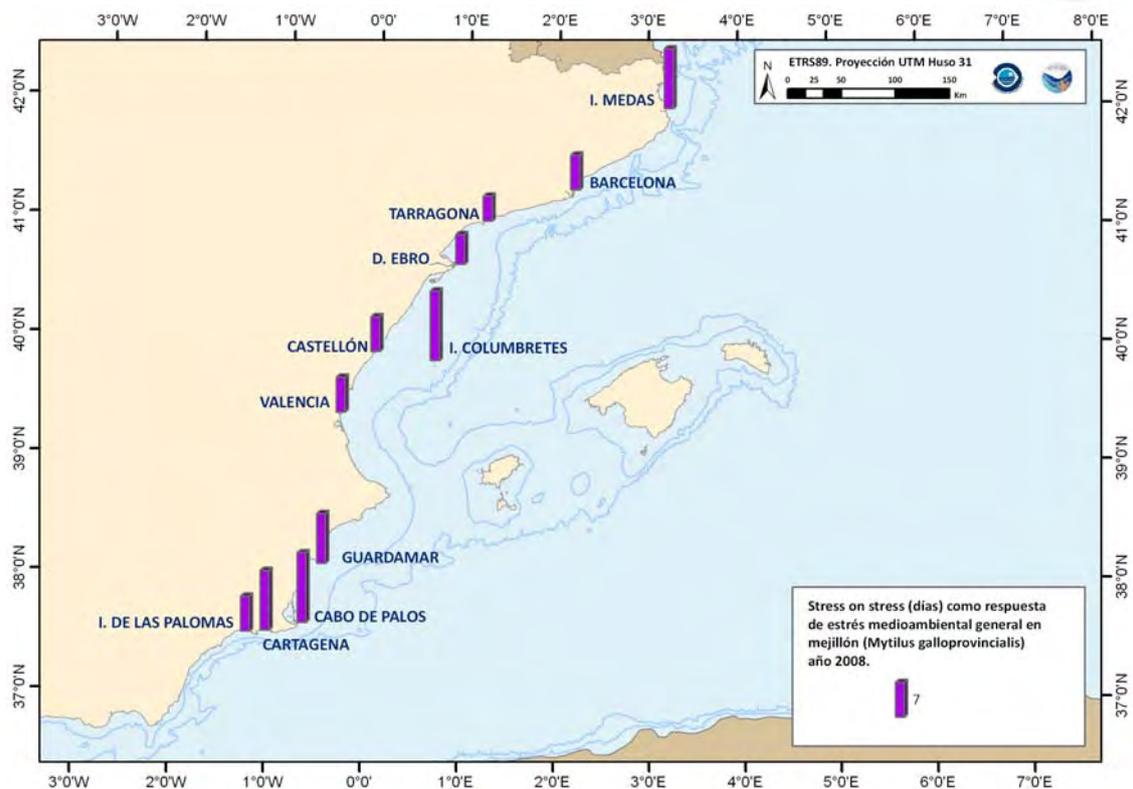


Figura 8.35. Resultados de la supervivencia en aire o respuesta Stress on Stress (SoS) en mejillones muestreados en 2008. El número de días indica la tasa de supervivencia de los mejillones en condiciones aéreas como resultados de sus condiciones fisiológicas.

Los efectos observados en la estabilidad de la membrana lisosomal indican que más del 60% de los organismos muestreados tienen seriamente alterada la capacidad de estabilización de la membrana lisosomal, comprometiendo su capacidad de respuesta inmune y catabólica (Figura 8.33). Este biomarcador tiene una menor relevancia ecológica que el biomarcador de SoS, el cual ofrece una respuesta a nivel de organismo general. Los resultados de supervivencia en aire indicaron que, únicamente, un 10% de los organismos muestreados en la costa de la demarcación levantino-balear superan el valor EAC establecido (Figura 8.33).

8.2.5.4. Efectos endocrinos en organismos marinos

Se denominan disruptores endocrinos aquellas sustancias químicas que interfieren con el sistema endocrino de los organismos (sistema hormonal).

8.2.5.4.1. Efectos biológicos específicos por TBT: Imposex

A finales de los 90, se puso de manifiesto a lo largo de la costa catalana la alta prevalencia del efecto imposex (aparición de pene y vaso deferentes en hembras) en poblaciones de la especie de gasterópodo *Bolinus brandaris*, evidenciando la existencia



de concentraciones suficientemente altas de compuestos organoestánicos (tributilestaño y trifenilestaño) en sedimentos capaces de causar la aparición de estos efectos biológicos asociados (Solé *et al.*, 1998; Morcillo y Porte, 1998). Posteriormente se describieron fuertes reducciones en los niveles de estradiol, tanto en machos como en hembras, en ejemplares de esta especie muestreados en Barcelona (presentando una incidencia de imposex del 100%), en comparación con aquellos muestreados en San Carlos de la Rápita (Tarragona) (incidencia de imposex del 37%). En un estudio publicado posteriormente, se observó de nuevo una incidencia muy alta de imposex en poblaciones del gasterópodo *Bolinus brandaris* en poblaciones muestreadas en la costa catalana. El porcentaje de imposex había aumentado hasta un 99,7 % en la estación de San Carlos de Rápita (Ramón y Amor, 2001). Sin embargo, los autores concluyeron que este efecto biológico no afectaba a la dinámica de las poblaciones de esta especie en las áreas estudiadas, ya que no se detectaron serias consecuencias sobre la reproducción en hembras. En el resto de la costa de la demarcación levantino-balear, no existe información publicada al respecto.

8.2.5.4.2. Efectos generales de depresión de la respuesta inmune

Los animales que se encuentran en mayor riesgo son los que ocupan niveles más altos de la red trófica, como los mamíferos marinos, pues pueden llegar a bioacumular grandes cantidades de POPs debido a los procesos de biomagnificación así como otros contaminantes con capacidad de producir disrupción endocrina (sistema reproductivo, inmunitario, etc.). Se ha sugerido que los contaminantes químicos han desempeñado un papel en los episodios epizooticos causados por morbilivirus en ballenas piloto (*Globicephala melas*) y delfín listado (*Stenella coeruleoalba*) que fueron observados en Murcia, Valencia e islas Baleares durante el periodo Octubre 2006- April 2007, aunque los estudios realizados no han alcanzado a verificar esta hipótesis (Fernández *et al.*, 2008). Aunque no se pudo demostrar una relación directa causa-efecto, las altas concentraciones de bifenilos policlorados (PCBs) en el tejido graso de delfines listados fueron relacionadas con las mortalidades causadas durante un similar evento epizootico ocurrido en el año 1990. En el resurgimiento epizootico ocurrido en 2006-2007, se observó una mayor mortalidad en delfines jóvenes que en adultos. Los delfines jóvenes no presentaban anticuerpos contra el morbilivirus y en los adultos la seroprevalencia había disminuido un 50% en comparación con el año 1991 (Raga *et al.*, 2008). Se ha hipotetizado en mamíferos marinos que un aumento de la susceptibilidad a infecciones por morbilivirus esta relacionada con la depresión de sus respuestas inmunes (Aguilar y Borrell, 1994; Raga *et al.*, 2008), debida a una disrupción endocrina causada por la biomagnificación de compuestos orgánicos persistentes (POPs) en sus tejidos.



8.2.6. Efectos biológicos causados por vertidos de petróleo

Frecuencia, origen (en su caso) y **extensión** de los sucesos significativos de contaminación aguda (por ejemplo, manchas de petróleo y de productos petrolíferos) y su **impacto** en la biota **físicamente** afectada por ellos (8.2.2).

Independientemente de los efectos físicos, los efectos biológicos que experimenta el medio marino por la contaminación de derivados de hidrocarburos repercuten negativamente sobre la supervivencia del fitoplancton y de la flora bentónica. Respecto a la fauna, las mareas negras pueden provocar verdaderas catástrofes a especies sedentarias y/o migradoras de un entorno afectado. Aparte de las aves marinas, el crudo afecta a tortugas, cetáceos, focas, crustáceos, gasterópodos, cefalópodos, y especies piscícolas.

En la demarcación levantino-balear se han registrado 31 accidentes de buques con incidentes contaminantes durante el periodo 2000-2008, de los que sólo 3 correspondieron a buques mercantes (petroleros y otros tipos de cargas). Uno de los vertidos más relevante causado por accidentes de buques en esta demarcación fue el hundimiento del porta-contenedores *Don Pedro* en la costa de Ibiza. Este es el único de los accidentes en el que se realizó un seguimiento del impacto en la zona, utilizando el mejillón como indicador, muestreando al mes, a los dos meses y a los 6 meses después del vertido (Sureda *et al.*, 2011). Los niveles de PAHs aumentaron significativamente al mes del vertido, pero se recuperaron a niveles normales después de 6 meses. En este mismo sentido evolucionaron los biomarcadores evaluados (antioxidantes y de detoxificación), que recuperaron también niveles normales a los 6 meses del accidente. No hubo muchas especies seriamente dañadas por el vertido, excepto algunos cormoranes y especies intermareales costeras (cangrejos, algas y lapas) (Sureda *et al.*, 2011).

Es necesario reseñar, que aunque no se dispone de una evaluación específica de sus efectos, el vertido más importante detectado en esta demarcación ha sido derivado de la actividad extractiva de petróleo, concretamente de la plataforma Casablanca situada frente a la desembocadura del río Ebro, que vertió en diciembre de 2010 entre 60.000 y 100.000 litros de petróleo. Además, la intensa actividad asociada a la refinería de Tarragona produce eventualmente pequeñas fugas o accidentes que liberan petróleo o sus derivados y que pueden estar afectando al entorno, llegando incluso a las playas



próximas. Sin embargo, en la mayor parte de estos casos no se dispone de una evaluación adecuada de sus efectos en el medio marino.

8.2.7. Lagunas de información y conocimiento. Necesidades de investigación y desarrollo de programas de seguimiento.

Una de las cuestiones prioritarias en el ámbito mediterráneo es la necesidad de evaluar los datos disponibles y establecer unos niveles basales y los criterios de calidad específicos. Básicamente se han aplicado los valores propuestos para el ámbito de aplicación del Convenio OSPAR y aceptados por MEDPOL, pero es necesario reevaluar especialmente los niveles basales a nivel regional para identificar las áreas con impacto antropogénico. Esto es especialmente relevante para los metales traza, ya que la composición de la matriz sedimentaria es diferente en cada área de estudio y probablemente habría que establecer unos niveles para cada una de las subregiones en que se divide el mar Mediterráneo. Por ello, cuando se ha dispuesto de datos suficientes de una determinada matriz y contaminante, se han propuesto niveles basales específicos para la costa mediterránea española, a falta de que se establezcan valores regionales.

Es importante enfatizar que en esta demarcación se dispone de una información limitada, centrada fundamentalmente en la franja costera, y por tanto, para tener una visión global de la totalidad del ámbito de aplicación de la Directiva de Estrategia Marina, sería necesario incluir en la evaluación también las zonas de mar abierto y de aguas más profundas. De hecho, estas zonas suponen la mayor parte de la superficie de la demarcación a evaluar, por lo que no sería adecuado extrapolar las conclusiones obtenidas en la franja costera a toda la demarcación.

Debido a que el mar es el receptor último de buena parte de los contaminantes y que sólo se está evaluando una parte de ellos, es necesario ampliar los programas regionales de vigilancia ambiental con aquellos grupos de contaminantes que, por su persistencia o efectos, pudieran tener un mayor impacto en el medio. En concreto, inicialmente, se podrían incluir alguno de los grupos de contaminantes considerados en la Directiva Marco de Agua, u otros que pudieran ser relevantes en el ámbito marino. En este sentido en el área mediterránea española, está pendiente de evaluarse la presencia y efectos de los difenil ésteres policromados (PBDE) en las tres matrices ambientales (seguimiento que ya se ha iniciado en el ámbito atlántico), así como de otros compuestos cuyo nivel de impacto en el medio marino se desconoce, como ocurre con algunas triazinas o el clorpirifós (biota y sedimento). En cualquier caso, para que puedan ser contemplados en la evaluación no basta con disponer de



datos representativos sino que además es necesario contar con criterios de referencia adecuados. Por ello, sería necesario establecer a nivel regional estos criterios para un mayor número de contaminantes y efectos, que permitan tener una visión más completa de la situación en la demarcación con relación a la contaminación.

El seguimiento realizado por el IEO con mejillones cubre la mayor parte de los contaminantes y de las respuestas biológicas recomendadas por los grupos de expertos (ICES/MED POL). Sin embargo, además de incorporar al programa de seguimiento nuevos grupos de contaminantes, tales como los PBDE, sería interesante incluir biomarcadores de nivel tisular (histopatología y gametogénesis). En este mismo sentido, en el seguimiento realizado con sedimentos, sería recomendable incluir índices de biodiversidad bentónica asociados a los fondos de fango en donde se estudia la contaminación marina, así como la realización rutinaria de bioensayos con elutriados de sedimentos.

Aunque el seguimiento realizado por el IEO con salmonete de fango cubre una parte de los contaminantes y de las respuestas biológicas recomendadas por los grupos de expertos (ICES/MED POL), será necesario incluir dentro del programa de seguimiento los PBDE, y evaluar la inclusión de otras variables relevantes, como los metabolitos de PAHs en bilis (biomarcador de exposición a hidrocarburos) y los biomarcadores de disrupción endocrina (p. ej. vitelogenina o ER-luc). En este mismo sentido habría que evaluar la idoneidad de otros indicadores de efectos a nivel tisular (histopatología hepática, presencia o ausencia de macroneoplasmas en hígado, presencia o ausencia de intersex) y a nivel de organismo (p.e. presencia o ausencia de enfermedades visibles), para su uso en los programas de seguimiento. El análisis de los metabolitos de PAHs en bilis podría sustituir al análisis de PAHs que, actualmente se realiza en músculo, ya que se ha comprobado que no es un indicador adecuado para medir la contaminación de PAHs, dada la capacidad que tienen los peces para metabolizar estos compuestos.

De forma complementaria, sería recomendable fomentar la investigación sobre otros grupos de contaminantes emergentes, como nuevos pesticidas no regulados, los fármacos o los productos de higiene y cuidado personal, etc., con el objetivo de identificar aquéllos que potencialmente por ser potencialmente nocivos para el medio marino, requieran programas específicos de seguimiento. El rediseño del programa de seguimiento se deberá realizar de forma coordinada, a nivel nacional y regional, para armonizar, en lo posible, la estrategia aplicada en las diferentes demarcaciones de los mares de España. Lo más conveniente sería establecer un programa nacional de seguimiento de la contaminación y de sus efectos biológicos, que permitiera una



evaluación homogénea de las diferentes demarcaciones utilizando los mismos indicadores.

Actualmente, en el Programa de seguimiento MED POL que realiza el IEO y que está basado en el uso de salmonete de fango y sedimentos, se han estudiado más zonas impactadas que de referencia, por lo que existe un desbalance en la información utilizada en la evaluación de este descriptor, al tener más peso los resultados obtenidos en las zonas de estudio impactadas. Por ello, es necesario contar con más zonas de referencia que puedan utilizarse en la evaluación del buen estado ambiental.

Atendiendo a las recomendaciones del grupo de expertos del estudio de los efectos biológicos de la contaminación marina (WGBEC) y el grupo de expertos del estudio integrado de la contaminación marina (SGIMC), los programas de seguimiento integrado debieran incluir como mínimo diferentes compartimentos del ecosistema para el estudio de las concentraciones de contaminantes y de las respuestas biológicas asociadas (SGIMC, 2011). Los actuales programas de seguimiento desarrollados por las CCAA y el IEO en la demarcación levantino-balear cubren los compartimentos de agua, sedimento, peces y bivalvos, así como ciertos componentes dentro de cada compartimento (concentraciones contaminantes en agua, sedimento y biota, características del sedimento, respuestas biológicas en peces y bivalvos). En relación a ciertos componentes, tales como los bioensayos con agua y sedimentos o el estudio de las concentraciones de contaminantes y prevalencia de efectos biológicos (p. ej. TBT/imposex) en gasterópodos, existen estudios puntuales y no se disponen de datos de seguimiento estandarizados.

En el caso del seguimiento químico de las aguas costeras realizados por las CCAA sería conveniente la inclusión de bioensayos de embriotoxicidad. Por último, es necesario indicar que hay muy poca información relacionada con los efectos derivados de los eventos de contaminación aguda (vertidos accidentales de petróleo, etc), lo que dificulta la evaluación de su incidencia en el medio.

Éstas propuestas y otras mejoras deben realizarse dentro de un marco de colaboración, coordinación y consenso entre los distintos organismos que los desarrollan tanto a nivel regional (Comunidades Autónomas), nacional como internacional, especialmente con los países del entorno a través de convenios y programas de seguimiento internacionales.



8.2.8. Evaluación integrada a nivel de criterio y descriptor. Conclusiones.

Este descriptor usa dos metodologías o enfoques complementarios para evaluar la capacidad de los contaminantes químicos de afectar a la calidad ambiental definida por sus efectos tóxicos sobre los organismos marinos; a través de los niveles de contaminantes en diferentes matrices, o bien a través de medidas de carácter biológico o biomarcadores. Estos últimos se obtienen directamente de organismos recogidos del medio e indican la existencia de concentraciones de contaminantes químicos que son capaces de causar daños a los organismos y los ecosistemas. En el primer enfoque se ha evaluado la significación ecotoxicológica de los principales contaminantes del medio marino, de gran persistencia, como son los PCBs, los metales o los PAHs. La segunda, sin embargo, incluye los efectos de un mayor número de contaminantes y tiene como valor añadido la integración de la respuesta en los organismos ante la presencia medioambiental de mezclas de contaminantes y de contaminantes, algunos de ellos emergentes, para los que aún no existen criterios de valoración ambiental. Ambas vías o criterios definidos en la Directiva de la Estrategia Marina deben de ser integradas con el objeto de definir el estado de la demarcación levantino-balear.

En el caso de las concentraciones de contaminantes químicos se han integrado los datos de concentración obtenidos en todas las matrices por familias de contaminantes, definidas atendiendo a su naturaleza y sus fuentes. De esta forma se puede obtener una visión global de los problemas, origen y causas, que pueden estar afectando a la calidad del medio marino. En general, cada una de las matrices aporta información complementaria. La acumulación de contaminantes en mejillón ofrece información sobre la calidad química de las aguas costeras, próximas a las fuentes de contaminación terrestre, sean puntuales o difusas. Por el contrario, la matriz sedimentaria aporta información de la presencia y acumulación de los contaminantes en la plataforma media, actuando también como fuente de contaminantes para el medio, y, por último, el salmonete de fango proporciona evidencias de la biodisponibilidad de los contaminantes en peces demersales a través del alimento o del medio con el que vive en contacto. La integración de los datos obtenidos para cada familia de contaminantes resulta, por tanto, indicadora de la situación global para cada familia de contaminantes.

Los biomarcadores utilizados para realizar esta valoración inicial corresponden a diferentes niveles de organización biológica (bioquímicos, celular o fisiológico). Algunos de ellos ofrecen respuestas específicas para determinados grupos de contaminantes, mientras que otros abarcan un gran espectro. Las respuestas



biológicas medidas en mejillón reflejan los efectos biológicos asociados a la biodisponibilidad de contaminantes presentes en aguas costeras. Las respuestas biológicas determinadas en salmonete de fango proporcionan asimismo información de la exposición a contaminantes y sus efectos deletéreos. De esta forma se ha resumido la información de la demarcación levantino-balear en la Figura 8.36 que muestra los resultados de la valoración de todas las variables de contaminación y efectos biológicos considerados, integrando en un solo valor las distintas matrices en las que se ha medido un determinado contaminante (metal, organoclorado o PAHs). Como se puede observar, en la totalidad de la franja costera de esta demarcación los niveles de cadmio no constituyen un riesgo para el entorno, y no se espera que las actuales concentraciones existentes ocasionen, por sí solas, efectos sobre los organismos que allí habitan. Para el resto de contaminantes evaluados, en mayor o menor medida, sus concentraciones pueden producir efectos adversos en los organismos del ecosistema. Así, los niveles superan los valores de calidad ambiental en el 0,2 % de los casos para los PAHs, 3,3% para los pesticidas organoclorados, 15 % para el plomo, 17 % para el mercurio y 22 % para los PCBs.

Con respecto a los indicadores de efecto, la actividad EROD indica que en el 45,4 % de los salmonetes existen niveles biológicamente activos de compuestos de estructura plana que la inducen por encima de los niveles basales. En el caso de las metalotioneínas, existe un alto porcentaje de organismos con niveles de este biomarcador por encima de los niveles basales (BAC), debido probablemente a una mayor biodisponibilidad de metales, lo que puede estar relacionado con los niveles de mercurio y cadmio que superan los valores BAC en esta demarcación. Los niveles de micronúcleos también son indicativos de la exposición a sustancias con actividad genotóxica en algunos de las zonas estudiadas. En el resto de casos sí se han identificado casos con efectos potenciales en el ecosistema, como ocurre para el 10 % de los de supervivencia en aire (SoS), 15 % de las muestras de acetilcolinesterasa y el 73 % de las de estabilidad de la membrana lisosomal. Por tanto, una parte significativa del ecosistema no presenta un estado aceptable, y la presencia de efectos adversos puede estar teniendo lugar. Al detectarse para algunos biomarcadores niveles de respuesta muy superiores a los basales, se constata que debe haber otras sustancias o elementos que están ocasionando estas alteraciones de las respuestas biológicas, y por tanto confirma la necesidad de ampliar el conjunto de contaminantes a evaluar y de las respuestas biológicas que permitan integrar los diferentes modos de acción de los contaminantes.

Por otro lado, se puede decir que, en general, ninguna respuesta biológica observada en organismos muestreados en el campo puede ser inequívocamente asociada a la



contaminación química, dado que las respuestas biológicas siempre se ven influenciadas por otros factores ambientales estresantes (salinidad, temperatura, infecciones, etc.). Por esta razón, se han elaborado protocolos de muestreo (ICES, 2011) donde se intenta minimizar el efecto de estos factores "no químicos" en las respuestas observadas. Ejemplos de estandarización son la selección de la época de muestreo, el sexo de los organismos, la talla, etc. Sin embargo, otros factores no están al alcance de ser controlados o determinados "a priori", como la temperatura del agua o el estado nutricional de los organismos en el momento del muestreo, la presencia o ausencia de parásitos en los organismos. Los biomarcadores de la estabilidad de la membrana lisosomal (WKLYS, ICES 2010b) o el biomarcador de *Stress on Stress*, aunque ofrecen información precisa del estado de estrés general del organismo, no pueden ser asociados directamente con la contaminación química, al verse influenciados por factores como los mencionados anteriormente. Según las conclusiones obtenidas por el WKLYS (ICES, 2010b), existen todavía aspectos fundamentales que deben ser discutidos/revisados acerca del procedimiento operacional así como de los actuales criterios de valoración establecidos para el biomarcador de la LMS. Los resultados disponibles de las respuestas biológicas de LMS y SoS en mejillones muestreados en la demarcación levantino-balear, ofrecen una información valiosa como señal de alarma temprana en relación al alto estrés observado en la mayoría de las poblaciones naturales de mejillones de la demarcación, y motivan un estudio más en profundidad de las causas subyacentes en las respuestas observadas. La ausencia de datos biológicos de efecto en otros organismos distintos al mejillón, junto con el carácter general de las respuestas de estrés asociado a las condiciones medioambientales "generales" obtenidas en mejillón (LMS y SoS), justifican que en esta primera evaluación inicial no se haya adoptado el último paso de la integración para la valoración general del estado del descriptor.

Alcanzar un nivel máximo de integración en esta evaluación inicial, tal y como propone el SGIMC (2011), mediante la integración de variables de distinta naturaleza (contaminación, respuestas de exposición o respuestas de efecto), independientemente del volumen de información disponible, podría desvirtuar el origen o causa responsable de que no se alcance el buen estado ambiental en cuanto al Descriptor 8 en la demarcación estudiada. Por ello, únicamente se ha realizado una integración de los resultados a niveles inferiores de agrupación, realizando un diagnóstico de la demarcación sin que los indicadores usados pierdan su identidad.

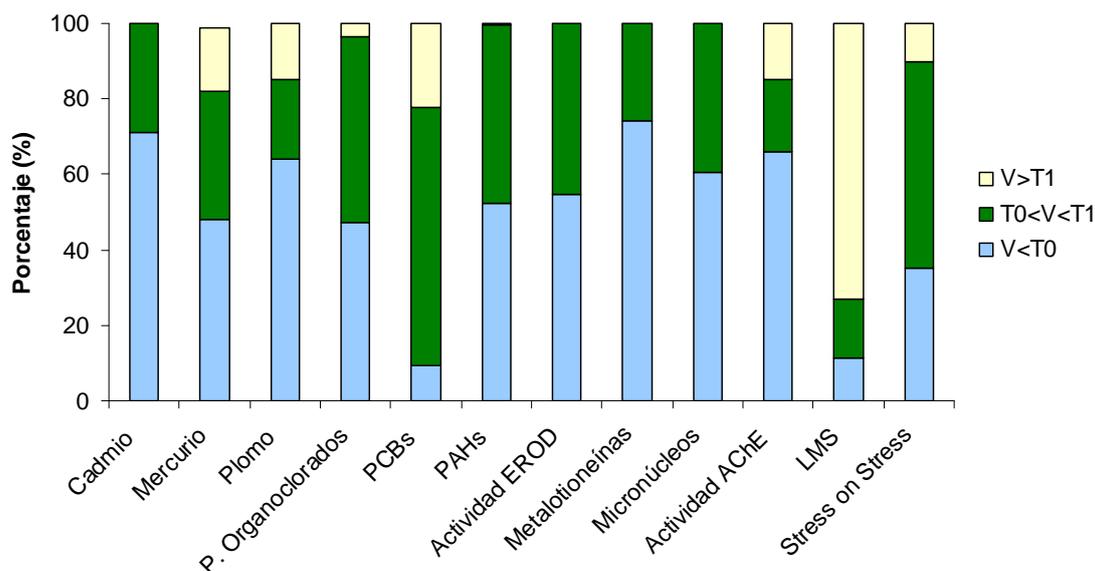


Figura 8.36. Valoración de los datos de contaminantes (valores integrados de las matrices evaluadas) y efectos biológicos disponibles de la franja costera de la demarcación levantino-balear según los criterios de evaluación propuestos.

Por último, se han integrado todos los indicadores en tres bloques para la demarcación, el primero incluye a todos los contaminantes, el segundo los biomarcadores de exposición y el tercero los biomarcadores de efecto (Figura 8.37). En todos los casos entre un 38 y un 62 % de las muestras el estado del ecosistema es muy bueno, ya que han presentado valores inferiores a los niveles basales de referencia. Los niveles de contaminantes y los biomarcadores de efecto indican que para un 45 y 31,7% de los casos, respectivamente, hay poco riesgo para el medio marino y las especies que allí habitan, y por tanto, el estado es aceptable, aunque indican cierto grado de alteración. En el caso de los biomarcadores de exposición en un 38,2% se superan los niveles BAC, por lo que existe una exposición a niveles de contaminantes biológicamente activos, capaces de inducir una respuesta en los organismos expuestos y donde el estado del ecosistema podría dejar de ser aceptable de persistir los niveles de contaminantes. De hecho este porcentaje es similar al porcentaje de muestras que muestran un nivel de contaminante comprendido entre los valores T_0 y T_1 .

Sin embargo, se constata también que el 8% de las muestras consideradas de la demarcación levantino-balear no cumplen para alguno de los indicadores de contaminación seleccionados, según los criterios aplicados. La proporción que supera los niveles de riesgo aumenta hasta el 30,2% para los indicadores de efecto, como consecuencia fundamentalmente de la contribución estabilidad de la membrana



lisosomal, mostrando que la presión e impacto antropogénico que está recibiendo esta demarcación está afectando significativamente a los organismos costeros.

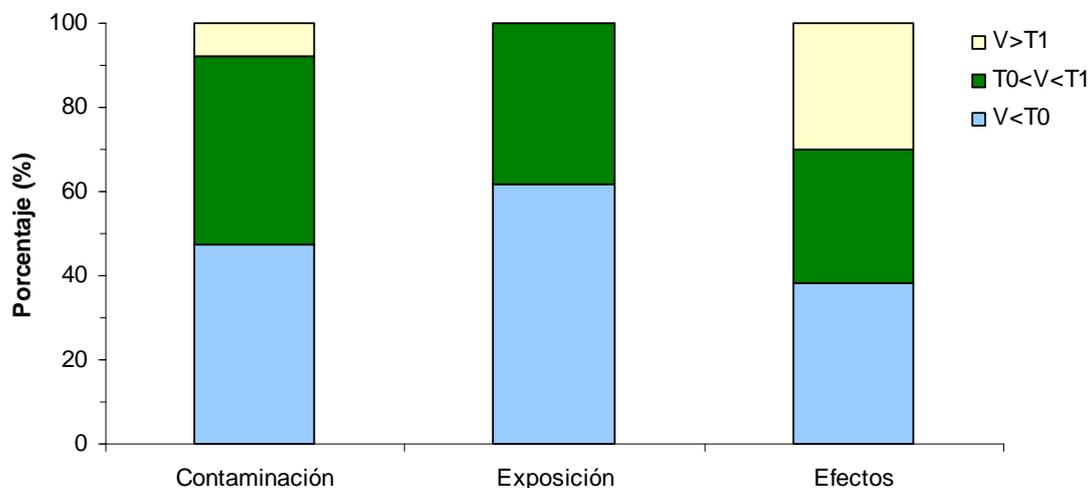


Figura 8.37. Valoración integrada de los indicadores de contaminación, exposición y efectos de la demarcación levantino-balear según los criterios de evaluación propuestos.

Sin embargo es necesario incidir de nuevo en que esta evaluación se ha realizado con los datos adecuados disponibles, que caracterizan fundamentalmente áreas costeras y preferentemente próximas a áreas impactadas. Esto es importante tenerlo en cuenta, ya que aunque se trata de las zonas de mayor interés ecológico, son también las sometidas a mayores presiones y no representan, por tanto, al conjunto de esta demarcación. Por ello en futuras evaluaciones sería necesario completar la información disponible, especialmente zonas de océano abierto y de aguas más profundas, tal y como se apuntó ya en el apartado 8.2.7.



8.3. DEFINICIÓN DEL BUEN ESTADO AMBIENTAL

El buen estado ambiental que se propone para este descriptor corresponde con los criterios internacionales de calidad ambiental, bien derivados de la legislación vigente o de los propuestos a nivel regional por los convenios internacionales. Por tanto el buen estado ambiental de un ecosistema marino para el descriptor 8 se alcanzará si no supera estos valores de referencia en una amplia mayoría de los casos. Por tanto, un área presenta un BEA si no supera los niveles establecidos hasta un determinado valor umbral, y si las tendencias temporales son decrecientes o permanecen estables con concentraciones próximas a los niveles basales de la demarcación.

Se sugiere el establecimiento de un valor umbral para la proporción de casos que deberían estar por debajo del T_1 , que permita establecer si se alcanza o no el BEA para una demarcación. Teniendo en cuenta que es la primera vez que se realiza este tipo de integración con valores de distinta naturaleza, químicos y biológicos, se propone utilizar un valor umbral inicial del 95% casos sin riesgo ($< T_1$). Para ello será necesario contar con una cobertura espacial representativa de la demarcación, contando con datos de zonas más alejadas, que constituyen la parte mayoritaria de la demarcación. Este valor deberá ser revisado, discutido y consensuado con posterioridad, para establecer un mismo criterio a nivel europeo o regional.

Considerando el límite propuesto para el bloque integrado de contaminación podemos concluir que la demarcación marina levantino-balear no alcanzaría el BEA (Figura 8.37), ya que el 8% de los valores se encuentran por encima del nivel de referencia (T_1) y por tanto, en la situación actual se incumpliría, únicamente para el 3% de los casos (se permite un 5% de margen). En cuanto al bloque de los indicadores de efecto debidos al estrés, un 30,2% de los valores supera el nivel de referencia, y por tanto no alcanza el BEA propuesto (Figura 8.37). Por último, los indicadores de exposición indican un BEA aceptable para todos los casos, ya que hasta el momento no se han definido valores de riesgo para ellos.

De nuevo es necesario enfatizar que estos resultados no corresponden a la demarcación levantino-balear en su conjunto, sino a su franja costera, considerando especialmente aquellas áreas más vulnerables, y por tanto las más expuestas a los principales focos de contaminación. Además la disponibilidad de indicadores de efecto y exposición es limitada, por lo que sería deseable complementarlos en un futuro con otros indicadores que estén aceptados internacionalmente.

Con respecto a las tendencias temporales observadas en mejillón para los contaminantes persistentes evaluados son, en general, no significativas o



decrecientes, y por tanto indican en algunos casos un mantenimiento o mejora gradual de la calidad del agua en esta demarcación. Sin embargo el Cd en Barcelona, aunque no ha alcanzado niveles de riesgo hasta el momento, presenta una tendencia estadísticamente significativa creciente, y por tanto, será necesario observar su evolución en los próximos años en esta zona. La información de tendencias temporales se irá completando en los próximos años, ya que se contará con series de datos para otras matrices y variables, que permitirán conocer mejor la evolución del estado del ecosistema en esta demarcación.

Como solo se dispone de criterios de calidad ambiental para un número reducido de analitos, es necesario consensuar y ampliar a nivel regional e internacional valores de referencia para aquellos analitos que pueden suponer un mayor riesgo para el medio, bien sea por su toxicidad aguda o crónica en los organismos más sensibles del ecosistema. Por tanto, además de establecer niveles basales específicos a nivel regional, habrá que incluir en los programas regionales de seguimiento nuevos contaminantes por su potencial impacto en el medio marino como consecuencia de su toxicidad aguda o crónica y/o parámetros biológicos para su evaluación. En un futuro se podrían ampliar los márgenes de seguridad a nivel regional, o bien establecer unos niveles de referencia más ambiciosos, con el objetivo de minimizar los riesgos para el medio marino.



8.4. ANEXOS

Anexo I. Glosario de términos y acrónimos

Lista de nombres de especies por orden alfabético

Español	Nombre científico
Mejillón	<i>Mytilus galloprovincialis</i>
Salmonete de fango	<i>Mullus barbatus</i>

Lista de abreviaturas

Bap	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BghiPe	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
Cd	Cadmio
Cu	Cobre
CVRB	Criterios de Valoración de las Respuestas Biológicas
EACs	Criterios de Valoración Ambientales propuestos por OSPAR (<i>Environmental Assessment Criteria</i>)
ICES	Consejo Internacional para la Exploración del Mar
IEO	Instituto Español de Oceanografía
InP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
JRC	Joint Research centre
LMS	Estabilidad de la membrana lisosomal
MED POL	Programa de Vigilancia de la Contaminación Marina en el Mar Mediterráneo
Hg	Mercurio
PAHs	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
PBDEs	Difenil éteres polibromados
PCDDs	Policlorados dibenzo-p-dioxinas
PCDFs	Policlorados dibenzo-p-furanos
PHAHs	Hidrocarburos aromáticos polihalogenados
PCBs	Bifenilos policlorados
SGIMC	Grupo de Trabajo ICES/OSPAR de los Efectos Biológicos de la Contaminación Marina
SoS	Stress on Stress
WGBEC	Grupo de Expertos de ICES de los Efectos Biológicos de la Contaminación Marina
TBT	Tributilestaño
Zn	Zinc



Anexo II. Referencias

- Adelman, D.; Hinga, K.R.; Pilson, M.E.Q.; 1990. Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1027-1032.
- Aguilar, A.; Borrell, A.; 1994. Abnormally high polychlorinated biphenyl levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) affected by the 1990-1992 Mediterranean epizootic.
- Amiard, C.; Amiard-Triquet, C.; Barka, S.; Pellerin, J.; Rainbow, P.S.; 2006. Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquatic Toxicology*, 76 (2):160-202.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot, T.; Bellocq, J.; 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, 77-90
- Benedicto, J.; Andral, B.; Martínez-Gómez, C.; Guitart, C.; Deudero, S.; Cento, A.; Scarpato, A.; Caixach, J.; Benbrahim, S.; Chouba, L.; Boulahdidi, M.; Galgani, F.; 2011. A large scale survey of trace metal levels in coastal waters of the Western Mediterranean basin using caged mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 1495-1505.
- Borgui, V.; Porte, C.; 2002. Organotin pollution in Deep-sea fish from the Northwestern Mediterranean. *Environmental Sciences and Technology*, 36(20), 4224: 228.
- Bouzas, A.; Aguado, D.; Martí, N.; Pastor, J.M.; Herráez, R.; Campins, P.; Seco, A.; 2011. Alkylphenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in eastern Mediterranean Spanish coastal marine bivalves. *Environ. Monit. Assess.* 176, 169-181.
- Caixach, J.; Calvo, M.; Bartolomé, A.; Palacios, O.; Guerra, M.; Abad, E.; Rivera, J.; 2007. Analysis of PBDEs, DL-PCBs and PCCD/Fs in caged mussels in the Western Mediterranean sea. Mytilos Project. 2007. *Organohalogen Compounds*, 69, 243-46.
- Campillo, J.A.; Franco, M.; Martínez, F.; Benedicto, J.; 2004. Comparison of organic contaminant levels in mussels *Mytilus galloprovincialis* from the mediterranean coast of Spain collected in 1993 and 2001. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 37.
- Campillo, J.A.; Martínez-Gómez, C.; Fernández, B.; Benedicto, J.; Valdés, N. J.; 2007. Biological effects of contaminants in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Iberian Mediterranean coast. 101-115. En UNEP/MAP/MED POL: MED POL Biological Effects Monitoring Programme: Achievements and Future Orientations: Proceedings of the Workshop, Alessandria, Italy, 20 - 21 December 2006. MAP Technical Report Series No. 166. UNEP/MAP:Athens, 2007.



Díez, S.; Ábalos, M.; Bayona, J.M.; 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*, 36, 905-918.

Eljarrat, E.; Caixach, J.; Rivera, J.; 2001. Toxic potency assessment of non- and mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in Northwest Mediterranean sediments. *Environmental Science and Technology*, 35(18): 3589-3594.

Eljarrat, E.; De la Cal, A.; Larrazabal, D.; Fabrellas, B.; Rodríguez Fernández-Alba, A.; Borrull, F.; Marce, R.M.; Barcelo, D.; 2005. Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain. *Environmental Pollution*, 136: 493-501.

Fernández, M.A.; Alonso, C.; González, M.J.; Hernández, L.M.; 1999. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere*, 38(1):33-43.

Fernández, A.; Esperón, F.; Herráez, P.; Espinosa de los Monteros, A.; Clavel, C.; Bernabé, A.; Sánchez Vizcaíno, J.M.; Verborgh, Ph.; De Stephanis, R.; Toledano, F.; Bayón, A.; 2008. Morbillivirus and pilot whale deaths, Mediterranean Sea, Emerging Infectious Diseases, 14(5): 792-794.

Fernández, B.; Campillo, J.A.; Martínez-Gómez, C.; Benedicto, J.; 2010. Antioxidant responses in gills of mussel (*Mytilus galloprovincialis*) as biomarkers of environmental stress along the Spanish Mediterranean coast. *Aquatic Toxicology*, 99: 186-197.

Fernández, B.; Campillo, J.A.; Martínez-Gómez, C.; Benedicto, J.; 2011. Micronuclei and other nuclear abnormalities in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) as biomarkers of cyto-genotoxic pollution in Mediterranean waters. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 52: 479-491.

Galgani, F.; Martínez-Gómez, C.; Giovanardi, F.; Romanelli, G.; Caixach, J.; Cento, A.; Scarpato, A.; BenBrahim, S.; Messaoudi, S.; Deudero, S.; Boulahdid, M.; Benedicto, J.; Andral, B.; 2011. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Western basin of the Mediterranean Sea. *Environ. Monitor. Assess.*, 172, 301-317.

Gómez-Gutiérrez, A.; Jover, E.; Bodineau, L.; Albaiges, J.; Bayona, J.M.; 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere*, 65:224-36.

Gómez, M.J.; Martínez-Bueno, M.J.; Lacorte, S.; Fernández-Alba, A.R.; Agüera, A.; 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66, 993-1002.



Gomez-Gutiérrez, A.; Garnacho, E.; Bayona, J.M.; Albaigés, J.; 2007. Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments. *Environment International*, 33, 867-876.

Guitart, C.; García-Flor, N.; Dachs, J.; Bayona, J.M.; Albaigés, J.; 2004. Evaluation of sampling devices for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface microlayer coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 961–968.

Guerrero, J.; Rodríguez, C.; Deyá, M.; Jornet, A.; 1989. Metales pesados en sedimentos marinos del Golfo de vera (Almería). Informes Técnicos del Instituto Español de Oceanografía. Nº 83.

Heddle, J.A.; Cimino, M.J.; Hayashi, M.; Romagna, F.; Shelby, M.D.; Tucker, J.D.; Vanparys, Ph.; MacGregor, J.T.; 1991. Micronuclei as an index of cytogenetic damage: past, present and future. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 18:277-91.

Hollander, M.; Wolf, D.; 1999. *Non-parametric Statistical Methods*. John Wiley and Sons, Inc. New York.

ICES. 1996. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Environmental Monitoring.

ICES. 2010. Report of the Joint ICES/OSPAR Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 25–29 January, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2010/ACOM:30. 211 pp.

ICES. 2011. Report of the Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 14–18 March 2011, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2011/ACOM: 30. 265 pp.

Law, R.; Hanke, G.; Angelidis, M.; Batty, J.; Bignert, A.; Dachs, J.; Davies, I.; Denga, A.; Duffek, B.; Herut, H.; Hylland, K.; Lepom, P.; Leonards, P.; Mehtonen, J.; Piha, M.; Roose, P.; Tronczynski, J.; Velikova, V.; Vethaak, D.; 2010. Marine Strategy Framework Directive - Task Group 8 Report Contaminants and pollution effects. EUR 24335 EN - Joint Research Centre Scientific and Technical Reports. Luxembourg: Office for official Publications of the European Communities, 2010. 161 pp. *Scientific and Technical Research series*, ISSN 978-92-79-15648-9. DOI 10.2788/85887.

León, V.M.; Martínez-Gómez, C.; García, I.; Campillo, J.A.; Benedicto, J.; 2012. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Mytilus galloprovincialis* from the Iberian Mediterranean coast. *Environmental Monitoring and Assessment* (aceptado para su publicación, DOI: 10.1007/s10661-012-2614-0).

Martínez-Lladó, X.; Gibert, O.; Martí, V.; Díez, S.; Romo, J.; Bayona, J. M.; de Pablo, J.; 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and tributyltin (TBT) in



Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. *Environmental Pollution*, 149: 104-113.

Morcillo, Y.; Borghi, V.; Porte, C.; 1997. Survey of organotin compounds in the Western Mediterranean using molluscs and fish as sentinel organisms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 198-203.

Morcillo, Y.; Porte, C.; 1998. Monitoring of organotin compounds and their effects in marine molluscs. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(2): 109-116.

Narbonne, J.F.; Daubéze, M.; Baumard, P.; Budzinski, H.; Clérandeau, C.; Akcha, F.; Mora, P.; Garrigues, P.; 2001. Biochemical markers in mussel, *Mytilus* sp., and pollution monitoring in European coasts: data analysis. *Biomarkers in marine organisms*, 215-236.

OSPAR. 2007. Hazardous Substances Series OSPAR Background Document on Dioxins, 56 pp.

OSPAR Commission 2000. Quality Status Report 2000. OSPAR Commission, London.

Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Catalunya. 2010. Agència Catalana de l'Aigua. Generalitat de Catalunya.

Propuesta del Plan Hidrológico de la demarcación Illes Balears (version 2.0). Govern de les Illes Balears. Conselleria de Medi Ambient i Mobilitat Direcció General de Recursos Hídrics.

Pérez-Carrera, E.; León, V.M.; Lara-Martín, P.A.; González-Mazo, E.; 2010. Influence of the hydrophilic moiety of anionic and nonionic surfactants on their aerobic biodegradation in seawater. *The Science of the Total Environment*, 408, 922-930.

Petrovic, M.; Rodríguez Fernández-Alba, A.; Borrull, F.; Marce, R.M.; González-Mazo, E.; Barcelò, D.; 2002. Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(1), 37-46.

Porte et al., 2001

Porte, C.; Escartín, E.; García de la Parra, L.M.; Biosca, X.; Albaigés, J.; 2002. Assessment of coastal pollution by combined determination of chemical and biochemical markers in *Mullus barbatus*. *Marine Ecology-Progress Series* 235, 205-216.

Plan Nacional de Cultivos Marinos-Jacumar. 2001. Estudio sobre los niveles y efectos de tributillilo de estaño en la laguna costera del Mar Menor. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.



Raga, J.A.; Banyard, A.; Domingo, M.; Corteyn, M.; Van Bresseem, M.F.; Fernández, M.; Aznar, F.J.; Barrett, T.; 2008. Dolphin Morbillivirus Epizootic Resurgence, Mediterranean Sea. *Emerging Infectious Diseases*, 14 (3): 471-473.

Ramón, M.; Amor, M.J.; 2001. Increasing imposex in populations of *Bolinus brandaris* (Gastropoda: Muricidae) in the north-western Mediterranean. *Marine Environmental Research*, 52(5): 463-475.

Readman, J.W.; Albanis, T.A.; Barcelo, D.; Galassi, S.; Tronczynski, J.; Gabrielides, G.P.; 1993. Herbicide contamination of Mediterranean estuarine Waters: results from a MED POL pilot survey. *Marine Pollution Bulletin*, 26, 11, 613-619.

Sánchez-Avila, J.; Quintana, J.; Ventura, F.; Tauler, R.; Duarte, C.M.; Lacorte, S.; 2010. Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: An effective tool for determining persistent organic pollutants and nonylphenol in coastal waters in compliance with existing Directives. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 103-112.

Scarpato, A.; Romanelli, G.; Galgani, F.; Andral, B.; Amici, M.; Giordano, P.; Caixach, J.; Calvo, M.; Campillo, J.A.; Benedicto, J.; Cento, A.; BenBrahim, S.; Sammari, C.; Deudero, S.; Boulahdid, M.; Giovanardi, F.; 2010. Western Mediterranean coastal waters-Monitoring PCBs and pesticides accumulation in *Mytilus galloprovincialis* by active mussel watching: the Mytilos project. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 924-935.

SGIMC. 2011. Report of the Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 14–18 March 2011, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2011/ACOM: 30. 265 pp.

Solé, M., Porte, C., Pastor, D., Albaiges J. 1994. Long-Term Trends of Polychlorinated-Biphenyls and Organochlorinated Pesticides in Mussels from the Western Mediterranean Coast. *Chemosphere* 28(5):897-903

Solé, M.; Morcillo, Y.; Porte, C.; 1998. Imposex in the comercial snail *Bolinus brandaris* in the northwestern Mediterranean. *Environmental Pollution*, 99(2): 241-246.

Solé, M.; Porte, C.; Barceló, D.; Albaigés, J.; 2000. Bivalves residue analysis for the assessment of coastal pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 40, 9, 746-753.

Soriano, J.A.; Viñas, L.; Franco, M.A.; González, J.J.; Ortiz, L.; Bayona, J.M.; Albaigés, J.; 2006. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. *Science of the Total Environment*, 370, 80-90.



Sureda, A.; Box, A.; Tejada, S.; Blanco, A.; Caixac, J.; Deudero, S.; 2011. Biochemical responses of *Mytilus galloprovincialis* as biomarkers of acute environmental pollution caused by the Don Pedro oil spill (Eivissa Island, Spain). *Aquatic Toxicology*, 101 (3-4): 540-549.

Tolosa, I.; Merlini, L.; de Bertrand, N.; Bayona, J.M.; Albaigés, J.; 1992. Occurrence and fate of tributyl and triphenyltin compounds in western Mediterranean coastal enclosures. *J. Environ. Toxicol. Chem.*, 11: 145-155.

UNEP/RAMOGGE 1999. Manual on the Biomarkers Recommended for the MED POL Biomonitoring Programme. Edited by UNEP. Athens, pp. 1–88.

UNEP 2002. United Nations Environmental Programme. Mediterranean. Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent. Toxic Substances. Geneva: UNEP Chemicals; 2002.

UNEP 2004. United Nations Environmental Programme. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Geneva:www.pops.int.

UNEP (2007) b. UNEP(DEPI)/MED WG.321/Inf.4. Manual on sediment sampling and analysis.

UNEP/MAP. 2011. Development of assessment Criteria for hazardous substances in the Mediterranean. UNEP/MAP Consultation Meeting to Review MED POL Monitoring Activities. Athens, 22-23 November 2011. UNEP(DEPI)/MED WG. 365/Inf.8

Zorita, I.; Strogyloudi, E.; Buxens, A.; Mazón, L.I.; Papathanassiou, E.; Soto, M.; Cajaraville, M.P.; 2005. Application of two SH-based methods for metallothionein determination in mussels and intercalibration of the spectrophotometric method: laboratory and field studies in the Mediterranean Sea. *Biomarkers* 10 (5):342-359.

Zorita, I.; Ortiz-Zarragoitia, M.; Apraiz, I.; Cancio, I.; Orbea, A.; Soto, M.; Marigómez, I.; Cajaraville, M.P.; 2008. Assessment of biological effects of environmental pollution along the NW Mediterranean Sea using red mullets as sentinel organisms. *Environmental Pollution*, 153: 157-168.