



Huellas tóxicas en el mediterráneo

Los mejillones como
centinelas de la
contaminación por
antifouling

Luis Manuel Atoche Ordoñez
Paul Ricardo Noblecilla Retamozo
Carlos Enrique Olivares Bernal
María Zoraida Ubillus Bravo
Oscar Armando Vásquez Ramos

Luis Manuel Atoche Ordoñez, Paul Ricardo
Noblecilla Retamozo, Carlos Enrique Olivares
Bernal, María Zoraida Ubillus Bravo, Oscar
Armando Vásquez Ramos

Huellas tóxicas en el mediterráneo

*Los mejillones como centinelas de la
contaminación por antifouling*

Atik Editorial



E15D N49-59 y Olivos, San Isidro. Código postal 170515.
Quito, Ecuador

Atik Editorial, es una iniciativa del Centro de Investigaciones CICSAL y está a cargo del departamento de Comunicación y Difusión Científica.

www.atikeditorial.com

Primera Edición: 2026

Derechos de autor/Copyright: Luis Manuel Atoche Ordoñez, Paul Ricardo Noblecilla Retamozo, Carlos Enrique Olivares Bernal, María Zoraida Ubillus Bravo, Oscar Armando Vásquez Ramos

Editorial: Atik Editorial

Materia Dewey: 363.7 - Problemas medioambientales

Clasificación Thema: RNP - Contaminación y amenazas al medioambiente | PSPM - Biología marina | 1QRM - Países mediterráneos

Público objetivo: Profesional/Académico

BISAC: SCI026000

Colección: Estudios Ambientales

Soporte: Digital

Formato: Epub (.epub)/PDF (.pdf)

Publicado: 2026-06-04

ISBN: 978-9907-820-03-4

Disponible para su descarga gratuita en <http://atikeditorial.com>

El presente libro tienen el aval del Centro de Investigaciones en Ciencias y Humanidades desde América Latina - CICSAL.



Título: Huellas tóxicas en el mediterráneo. Los mejillones como centinelas de la contaminación por antifouling

Toxic Traces in the Mediterranean. Mussels as Sentinels of Antifouling Contamination

Rastros tóxicos no mediterráneo. Os mexilhões como sentinelas da contaminação por antifouling

(APA 7)

Autores autores (2026). *Título de libro título de libro*. Atik Editorial.
<https://doi.org/10.46652/atikbook28>



Este título se publica bajo una licencia de Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) la cual está disponible en: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.es>

Se debe dar crédito de manera adecuada, brindar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.

Las consultas relativas a la reproducción fuera del ámbito de esta licencia deberán enviarse al Departamento de Comunicación y Difusión Científica de CICS HAL a la siguiente casilla de correo: info@atikeditorial.com

Los enlaces a sitios web de terceros son facilitados por **Atik** Editorial de buena fe y a título meramente informativo. **Atik** Editorial declina toda responsabilidad por el material contenido en cualquier sitio web de terceros al que se haga referencia en esta obra.

Esta publicación es una obra derivada que surge de la tesis de maestría titulada "Niveles de metales en mejillones procedentes de instalaciones portuarias", defendida por Luis Manuel Atoche Ordoñez en la Universidad Politécnica de Valencia (España) en el año 2017. Bajo la coordinación del propio autor de la tesis, un equipo de investigadores ha ampliado, profundizado y actualizado el trabajo original mediante un proceso colaborativo, dando lugar a este libro.

This publication is a derivative work originating from the master's thesis titled "Niveles de metales en mejillones procedentes de instalaciones portuarias", defended by Luis Manuel Atoche Ordoñez at the Universidad Politécnica de Valencia (España) in 2017. Under the coordination of the thesis author himself, a team of researchers has expanded, deepened, and updated the original work through a collaborative process, resulting in this book.

AVAL DE REVISIÓN POR PARES

El presente libro constituye el resultado de un riguroso proceso de investigación académica, cuya calidad metodológica y solidez argumental han sido validadas mediante un sistema de revisión por pares externos implementado bajo el protocolo de doble ciego, bajo la supervisión del Centro de Investigaciones en Ciencias y Humanidades desde América Latina (CICSHAL). Como garantía de transparencia y rigor científico, los informes de evaluación realizados por los especialistas designados se conservan en el archivo institucional de la editorial, a disposición de las instancias que así lo requieran.

This book is the result of a rigorous academic research process, whose methodological quality and argumentative solidity have been validated through an external peer-review system implemented under a double-blind protocol, under the supervision of the Center for Research in Sciences and Humanities from Latin America (CICSHAL). As a guarantee of transparency and scientific rigor, the evaluation reports prepared by the designated specialists are preserved in the publisher's institutional archives, available to any party that may require them.

info@atikeditorial.com



AUTORES

AUTHORS

- Luis Manuel Atoche Ordoñez

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú

<https://orcid.org/0009-0000-4102-0153>

latocheo@unp.edu.pe

luisatocheord@gmail.com

Ingeniero pesquero, Doctor en Ciencias Ambientales y Magister en Evaluación y Seguimiento Ambiental de Ecosistemas Marino Costeros. Docente de la Facultad de Ingeniería Pesquera de la Universidad Nacional de Piura e investigador en temas socioambientales. Especialista en gestión y desarrollo de proyectos orientados a la sostenibilidad de los ecosistemas marino costeros.

- Paul Ricardo Noblecilla Retamozo

Universidad Nacional de Tumbes | Tumbes | Perú

<https://orcid.org/0000-0003-1901-7462>

pnoblecillar@untumbes.edu.pe

pnoblecillaretamozo@gmail.com

Ing. Pesquero, Magister con Mención en Gestión Ambiental, estudios concluidos de Doctorado en Planificación Pública y Privada, Docente Auxiliar nombrado, adscrito a la Facultad de ingeniería Pesquera y Ciencias del Mar.

- Carlos Enrique Olivares Bernal

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú

<https://orcid.org/0009-0009-8986-2080>

colivaresb@unp.edu.pe

olivares20263@gmail.com

Ingeniero Pesquero con doctorado en Ciencias Ambientales y Maestría en Ingeniería Ambiental y Seguridad Industrial por la Universidad Nacional de Piura, culminando estudios de maestría en Gestión Pública por la Universidad Nacional de Tumbes. Catedrático universitario de la facultad de ingeniería pesquera de la Universidad nacional de Piura.

- María Zoraida Ubillus Bravo

Universidad Nacional de Tumbes | Tumbes | Perú

<https://orcid.org/0000-0001-8133-5387>

mubillusb@untumbes.edu.pe

Zoraida219@gmail.com

Ing. Pesquero, Maestra en Ciencias con Mención en Gestión Ambiental, estudios concluidos en el Doctorado en Planificación Pública y Privada, Docente Auxiliar nombrado, adscrito al departamento de Acuicultura de la Facultad de ingeniería Pesquera y Ciencias del Mar.

- Oscar Armando Vásquez Ramos

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú

<https://orcid.org/0000-0001-8935-2245>

ovasquezr@unp.edu.pe

Ingeniero pesquero de profesión con Doctor en Ciencias Ambientales por la Universidad Nacional de Piura. Actualmente desempeñando el cargo de Decano de la facultad de Ingeniería Pesquera, con ardua trayectoria en el sector pesquero y administrativo.

RESUMEN

Desde mediados del siglo XX, los compuestos organoestánicos como el tributilestano revolucionaron la protección de cascos marinos, pero su legado persiste décadas después de su prohibición global. Este libro explora la contaminación por pinturas antifouling en el Mediterráneo, utilizando los mejillones como centinelas ambientales. A través del análisis de metales como cobre y zinc acumulados en estos organismos filtradores, se revela cómo los puertos y marinas concentran niveles alarmantes de sustancias tóxicas que alteran la reproducción de moluscos y amenazan ecosistemas enteros. Una obra esencial para comprender el impacto invisible de la actividad náutica y la urgencia de desarrollar estrategias de control que permitan alcanzar un buen estado ambiental en nuestras costas.

Palabras clave:

Antifouling; Contaminación marina; mejillones; metales pesados; bioindicadores

ABSTRACT

Since the mid-twentieth century, organotin compounds such as tributyltin revolutionized the protection of ship hulls, yet their legacy persists decades after their global prohibition. This book explores contamination by antifouling paints in the Mediterranean, using mussels as environmental sentinels. Through the analysis of metals such as copper and zinc accumulated in these filter-feeding organisms, it reveals how ports and marinas concentrate alarming levels of toxic substances that alter mollusk reproduction and threaten entire ecosystems. An essential work for understanding the invisible impact of nautical activity and the urgency of developing control strategies to achieve good environmental status in our coastal waters.

Keywords:

Antifouling; marine pollution; mussels; heavy metals; bioindicators

RESUMO

Desde meados do século XX, compostos organoestânicos como o tributilstânio revolucionaram a proteção de cascos de navios, mas seu legado persiste décadas após sua proibição global. Este livro explora a contaminação por tintas antifouling no Mediterrâneo, utilizando os mexilhões como sentinelas ambientais. Por meio da análise de metais como cobre e zinco acumulados nesses organismos filtradores, revela-se como portos e marinas concentram níveis alarmantes de substâncias tóxicas que alteram a reprodução de moluscos e ameaçam ecossistemas inteiros. Uma obra essencial para compreender o impacto invisível da atividade náutica e a urgência de desenvolver estratégias de controle que permitam alcançar um bom estado ambiental em nossas costas.

Palavras-chave:

Antifouling; poluição marinha; mexilhões; metais pesados; bioindicadores

CONTENIDO

Aval de revisión por pares 6

Autores 8

Resumen 10

Abstract 11

Resumo 11

01 Capítulo

La problemática de la incrustación biológica y el desarrollo de soluciones antifouling 17

Regulación internacional y persistencia de los compuestos organoestánicos 21

Biocidas actuales y su impacto en el medio marino 23

Bioindicadores marinos. Los mejillones como centinelas ambientales 25

Acumulación de metales en áreas portuarias y sus implicaciones ecológicas 28

Contaminación marina en el Mar Mediterráneo. Un caso particular 30

La finalidad del estudio y sus alcances específicos 33

02 Capítulo

La selección del área de estudio y los puntos de muestreo 36

Procedimientos de muestreo, procesamiento y análisis químico 44

Control de calidad del método analítico y tratamiento estadístico de los datos 55

03 Capítulo

Concentraciones de metales en mejillones como indicadores de contaminación portuaria 60

Concentraciones de cobre en los tejidos de mejillones y su relación con la actividad portuaria 64

Análisis multivariado para la identificación de factores determinantes de la contaminación por metales 72

04 Capítulo

Lecciones aprendidas sobre la contaminación portuaria por metales pesados 79

El mejillón como centinela ambiental: lecciones sobre bioindicación y diseño de monitoreo 80

Patrones diferenciales de contaminación: cobre, zinc y la influencia de la fisiología de los organismos 80

Vigilancia continua, alternativas tecnológicas y estándares de monitoreo 82

Referencias 86

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de material de referencia DORM – 4 Fish poisson, media $\pm$ desviación estándar, los valores en mg/Kg de peso seco. 56

Tabla 2. Resumen estadístico de talla de mejillones. 63

Tabla 3. Resumen estadístico para el cobre. 65

Tabla 4. Resumen estadístico para el zinc. 69

Tabla 5. Análisis de componentes principales. 73

Tabla 6. Tabla de pesos de componentes. 75

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Puerto deportivo tipo.	38
Figura 2 Mapa del área de estudio que muestra los puntos de muestreo ubicados en la Comunidad Valenciana.	41
Figura 3 Mejillón <i>Mytilus galloprovincialis</i> en su medio natural	46
Figura 4 Muestras de mejillones.	47
Figura 5 Medidas de los mejillones con el pie de rey.	47
Figura 6. Extracción de la parte blanda de la concha de mejillón.	48
Figura 7. Muestras frescas en placas Petri.	49
Figura 8. Muestras en estufa a 60° C.	50
Figura 9. Muestras secas en las placas petri	50
Figura 11. Muestras homogenizadas secas.	51
Figura 12 Muestras en placa calentadora.	52
Figura 13. Muestras digeridas.	54
Figura 14. Patrones de Cobre.	54
Figura 15. Patrones de zinc.	55
Figura 16. Espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectra 220.	55
Figura 17. Talla promedio de muestras de mejillones.	62
Figura 18. Anova de la longitud de los mejillones.	63
Figura 19. Anova de la concentración de cobre.	66
Figura 20. Niveles promedio de zinc. Las barras de error representan el error estándar.	69
Figura 21 Anova de Zinc.	71
Figura 22. Biográfica de componentes principales en 2D.	76

01 Capítulo

***LA PROBLEMÁTICA DE LA INCRUSTACIÓN
BIOLÓGICA Y EL DESARROLLO DE SOLUCIONES
ANTIFOULING***

La incrustación biológica, conocida en la literatura especializada como fouling, constituye un fenómeno natural de gran relevancia en el ámbito marino, caracterizado por la colonización y el crecimiento de organismos sobre superficies sumergidas o semi-sumergidas, tanto de origen natural como artificial (Lewis, 1998). Este proceso se inicia en las primeras horas tras la inmersión de cualquier estructura en el mar, momento en el que se desarrolla una película primaria compuesta por organismos microscópicos, principalmente bacterias y algas, que se adhieren mediante una matriz extracelular de sustancias poliméricas (Steinberg et al., 2002). Esta capa inicial desempeña un papel fundamental en el proceso de colonización, ya que facilita la posterior fijación de microorganismos, plantas y animales de mayor tamaño, proporcionando señales bioquímicas que favorecen el asentamiento y aumentando la adherencia de los organismos al sustrato. Se trata de un fenómeno que ocurre de manera continua y vigorosa en todas las superficies sumergidas, y que recibe el nombre de biofouling (Löschau & Krätke, 2005). La persistencia y la intensidad de este proceso varían en función de factores ambientales como la temperatura, la salinidad, la disponibilidad de nutrientes y la hidrodinámica local, lo que determina la composición y la velocidad de crecimiento de la comunidad incrustante. En regiones tropicales, donde las temperaturas son más elevadas durante todo el año, el proceso de bioincrustación puede ser hasta cinco veces más rápido que en zonas templadas, lo que incrementa considerablemente los costos de mantenimiento de las estructuras marinas.

Cuando este fenómeno tiene lugar en el casco de un buque, las consecuencias operativas y económicas son significativas. El aumento de la fricción provocado por la incrustación biológica reduce la velocidad de navegación o, alternativamente, exige

un incremento en la potencia del motor y, por consiguiente, en el consumo de combustible para mantener la velocidad de diseño (Abbott et al., 2000). Esta situación no solo repercute en mayores costos operativos derivados del consumo energético, sino que también incrementa los gastos asociados al mantenimiento del casco, que requiere limpiezas frecuentes y, en muchos casos, la reaplicación de sistemas de protección. La rugosidad del casco aumenta exponencialmente con el crecimiento de organismos incrustantes, generando turbulencias que afectan negativamente la eficiencia hidrodinámica. Diversos estudios han cuantificado este impacto económico, estimando que la ausencia de una protección antiincrustante adecuada puede suponer un aumento de hasta el 40% en el consumo de combustible (Champ, 2000). En términos globales, se ha calculado que el sobreconsumo de combustible atribuible a la bioincrustación en la flota mercante mundial asciende a millones de toneladas anuales, con emisiones adicionales de dióxido de carbono que contribuyen al calentamiento global. Además de los efectos sobre la eficiencia energética, la bioincrustación también puede inducir procesos de biocorrosión, acelerando el deterioro del metal por la acción combinada de los organismos adheridos y el agua de mar, lo que reduce la vida útil de las estructuras técnicas expuestas al medio marino (Löschau & Krätke, 2005). Este fenómeno afecta no solo a los buques, sino también a plataformas offshore, tuberías submarinas, boyas, muelles y cualquier infraestructura costera o marina, generando costos de mantenimiento que se estiman en miles de millones de dólares anuales a nivel mundial.

Para hacer frente a este desafío, se han desarrollado diversas tecnologías *antifouling* a lo largo de las últimas décadas, muchas de las cuales se basan en el empleo de biocidas destinados a preve-

nir el asentamiento de organismos sobre las superficies sumergidas. Entre estos compuestos, el cobre y el tributilestaño (TBT) han sido ampliamente utilizados, si bien el uso generalizado de estas sustancias ha dado lugar a elevados niveles de contaminación en el medio marino, despertando una creciente preocupación por sus efectos tóxicos sobre las comunidades marinas no objetivo (Dafforn et al., 2011). Desde el descubrimiento de los compuestos organoestánicos en la década de 1960, el tributilestaño se aplicó de manera extensiva como agente *antifouling*, y pronto se evidenció su capacidad para bioacumularse en los organismos marinos. La transmisión a través de la red trófica, es decir, la biomagnificación, se hizo evidente en los años setenta cuando se detectaron concentraciones elevadas de TBT en microalgas, macroalgas, moluscos, peces, aves y mamíferos, especialmente en zonas portuarias y marinas (Carić et al., 2016). En este sentido, se documentaron niveles alarmantes de TBT en sedimentos y organismos vivos en las proximidades de los principales puertos comerciales portugueses (Quevauviller et al., 1989). La presencia de TBT en organismos de niveles tróficos superiores, como delfines y focas, evidenció que este compuesto no solo se acumula en los organismos filtradores, sino que se transfiere eficientemente a través de toda la cadena alimentaria, alcanzando concentraciones especialmente elevadas en los depredadores tope.

Uno de los efectos más devastadores del TBT sobre la fauna marina es su capacidad para inducir alteraciones en el sistema reproductivo de los moluscos. Bajo la influencia de este compuesto liberado desde las pinturas *antifouling*, se producen anomalías durante el desarrollo del sistema reproductor femenino de estos organismos (Prime et al., 2006; Thomas et al., 1999). Este fenómeno se manifiesta como imposex, que consiste en la apari-

ción de diferentes grados de superposición de los órganos sexuales masculinos, como el pene y el conducto deferente, en las hembras (Garaventa et al., 2006). El imposex puede presentarse en distintos niveles de severidad, desde la formación de un pequeño pene rudimentario hasta el desarrollo completo de órganos masculinos que pueden obstruir el tracto reproductivo femenino, impidiendo la liberación de huevos y causando esterilidad. La masculinización femenina ocurre junto con la pérdida de funcionalidad reproductiva en las poblaciones afectadas, lo que pone en evidencia el impacto xenoandrógeno del TBT en las poblaciones costeras de moluscos y constituye una prueba fehaciente de la contaminación acumulada a largo plazo en estos ecosistemas (Carić et al., 2016). Este tipo de efectos subletales, aunque menos visibles que la mortalidad directa, tienen implicaciones profundas para la dinámica poblacional y la resiliencia de los ecosistemas marinos. En algunas regiones, las poblaciones de moluscos gasterópodos llegaron a colapsar por completo debido a la infertilidad inducida por el TBT, lo que provocó desequilibrios en las comunidades intermareales y afectó la disponibilidad de alimento para otras especies.

Regulación internacional y persistencia de los compuestos organoestánicos

Las preocupaciones ambientales derivadas del impacto potencial de las pinturas a base de TBT llevaron a la adopción de medidas regulatorias en todo el mundo, orientadas a prohibir su uso como agente *antifouling*. En este contexto, la Organización Marítima Internacional (OMI) adoptó la Convención Internacional sobre el Control de Sistemas *Antifouling* Nocivos sobre Buques en octubre de 2001 (Löschau & Krätke, 2005). En la Unión Europea,

los compuestos orgánicos de estaño en los buques quedaron regulados a partir de julio de 2003 mediante el Reglamento 782/2003/CE, y finalmente la producción de TBT fue prohibida a nivel mundial en 2008 (Gipperth, 2009). La Convención de la OMI representó un hito en la regulación ambiental internacional, al establecer por primera vez un mecanismo global para prohibir una sustancia química específica en toda la flota mercante mundial. Hoy en día, el TBT está considerado entre los compuestos más peligrosos que han sido deliberadamente liberados al medio marino. Debido a sus efectos adversos, en 1989 se prohibieron los revestimientos con TBT en la Unión Europea para su uso en embarcaciones de recreo de menos de 25 metros de eslora, y desde 2008 existe una prohibición global para todos los buques a través de la Convención Internacional mencionada (Ytreberg, Bighiu, Lundgren, & Eklund, 2016). A pesar de estas medidas, la persistencia del TBT en el medio ambiente continúa siendo un problema de relevancia, dado que su degradación en los sedimentos es extremadamente lenta, con vidas medias que pueden variar desde algunos años hasta varias décadas. La persistencia del TBT se debe a su alta lipofilicidad, que lo hace adsorberse fuertemente a las partículas sedimentarias, y a la baja actividad microbiana en los sedimentos anóxicos, que dificulta su degradación biológica. Como resultado, los puertos pesqueros y deportivos de todo el mundo aún mantienen concentraciones elevadas de TBT en sus sedimentos en comparación con los ambientes marinos no contaminados (Carić et al., 2016; Ytreberg et al., 2016). Estudios realizados en años recientes han detectado compuestos orgánicos de estaño bioacumulados en agua de mar y en mejillones recolectados en 2009 y 2010, con concentraciones elevadas de TBT que indican que las mayores entradas de este compuesto se producen en los puertos deportivos (Furdek et al., 2012). Incluso en la actualidad, más de

una década después de la prohibición global, los niveles de TBT en los sedimentos de muchos puertos siguen siendo superiores a los umbrales considerados seguros para la vida marina, lo que evidencia la necesidad de estrategias de remediación ambiental en estos sitios.

La prohibición de las sustancias nocivas en las pinturas *anti-fouling* ha generado la necesidad de desarrollar nuevas estrategias que cumplan con estándares ambientales aceptables, garantizando efectos adversos despreciables tanto para los trabajadores que las aplican como para los consumidores y el medio ambiente acuático (Löschau & Krätke, 2005). En este contexto, los biocidas actualmente empleados en los revestimientos *antifouling* tienen como objetivo evitar la fijación de una amplia variedad de organismos marinos, tanto unicelulares como pluricelulares, en la superficie de las embarcaciones. Sin embargo, estos revestimientos se disuelven en el agua de mar, liberando al entorno sus ingredientes activos, que resultan tóxicos para los organismos marinos y afectan funciones biológicas cruciales como la fotosíntesis, la reproducción y el crecimiento (Carić et al., 2016). La liberación controlada de biocidas es un aspecto crítico del diseño de estas pinturas, ya que una liberación demasiado rápida reduce la vida útil del recubrimiento y puede generar picos tóxicos en el entorno inmediato, mientras que una liberación demasiado lenta puede no proporcionar la protección adecuada contra la incrustación.

Biocidas actuales y su impacto en el medio marino

El principal componente biocida en la mayoría de los recubrimientos *antifouling* utilizados en la actualidad es el cobre,

aunque en ocasiones también se emplean compuestos de zinc, reforzantes orgánicos o combinaciones de diferentes biocidas (Cao et al., 2011; Guardiola et al., 2012; Jones & Bolam, 2007; Srinivasan & Swain, 2007). El cobre se utiliza en diversas formas, ya sea como metal, óxidos, tiocianatos o sulfuros. Los compuestos más comunes son el óxido cuproso, un pigmento de color rojo, aunque también se pueden obtener otros colores a partir del tiocianato cuproso, que produce un pigmento blanco, o del sulfuro cuproso y el óxido de cobre (II), que generan pigmentos de tonalidades oscuras (Vetere et al., 1997). La elección de la forma química del cobre en la formulación de la pintura influye no solo en el color del recubrimiento, sino también en su tasa de liberación y en su efectividad como biocida. En comparación con el TBT, el cobre es menos tóxico, pero aún así resulta perjudicial para los organismos marinos no objetivo. Sus efectos incluyen la inhibición de la fotosíntesis y de las enzimas del ciclo de Krebs, la inducción de estrés oxidativo y mutaciones, así como la alteración de las capacidades reproductivas (FitrIDGE et al., 2012). El cobre actúa como un metal redox activo, lo que significa que puede participar en reacciones de oxidación-reducción que generan radicales libres, causando daño a las membranas celulares, proteínas y ADN. La mayor fuente de cobre y zinc en el medio marino proviene de las embarcaciones que utilizan pinturas *antifouling* a base de cobre y ánodos de sacrificio fabricados con zinc (Matthiessen, Reed, & Johnson, 1999). Esto implica que la contaminación por cobre en sitios de turismo náutico puede alcanzar concentraciones hasta mil veces superiores a las que se encuentran en ambientes marinos no contaminados (Carić et al., 2016). En zonas de alta densidad náutica, como marinas y puertos deportivos, la acumulación de cobre en los sedimentos puede alcanzar niveles que superan los estándares de calidad ambiental establecidos por las autori-

dades reguladoras. Ante esta situación, países como Canadá y Dinamarca ya han propuesto restricciones en la aplicación de los *antifouling* basados en cobre, en función de la tasa de liberación de este metal a partir de los compuestos utilizados (Dafforn et al., 2011). Estas restricciones incluyen límites máximos de liberación de cobre por unidad de superficie y por día, así como la obligación de utilizar sistemas de recubrimiento que minimicen la pérdida del biocida al medio ambiente.

Además del cobre, los recubrimientos *antifouling* modernos suelen incorporar biocidas orgánicos denominados reforzantes, que actúan sinérgicamente con el cobre para ampliar el espectro de acción contra diferentes grupos de organismos incrustantes. Entre estos compuestos se encuentran el zinc piritiona, el cobre piritiona, el diclofluanida, el zineb y el irgarol, entre otros. Estos reforzantes están diseñados para ser efectivos contra organismos que han desarrollado resistencia al cobre o que son menos sensibles a este metal, como ciertas especies de algas y hongos marinos. Sin embargo, muchos de estos compuestos también presentan toxicidad para organismos no objetivo y pueden persistir en el medio ambiente, lo que ha llevado a que algunos de ellos sean objeto de restricciones regulatorias en determinadas regiones.

Bioindicadores marinos. Los mejillones como centinelas ambientales

Los bioindicadores son organismos que proporcionan información sobre la calidad ambiental a través de reacciones identificables a nivel bioquímico, fisiológico, morfológico o cronológico. Entre ellos, los bivalvos son los seres vivos más utilizados como

indicadores de contaminación por metales pesados, debido a su capacidad para concentrar contaminantes en sus tejidos y ofrecer una imagen integrada en el tiempo de la contaminación local (Martínez Guijarro et al., 2015). A diferencia de los análisis de agua, que proporcionan una instantánea de la concentración de contaminantes en un momento dado, los bivalvos acumulan los contaminantes a lo largo de su ciclo de vida, proporcionando una medida integrada de la exposición a lo largo del tiempo. Estos organismos pueden acumular metales traza, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos alifáticos, compuestos orgánicos halogenados, pesticidas organofosforados, entre otros (Baumard et al., 1998; Bresler & Fishelson, 1994; Martínez Guijarro et al., 2015). La capacidad de acumulación de los bivalvos se debe a su modo de vida filtrador, que implica el procesamiento de grandes volúmenes de agua, y a la presencia de sistemas de detoxificación que secuestran los contaminantes en compartimentos celulares, como los lisosomas, donde permanecen almacenados. A nivel celular, es donde se produce la acumulación de contaminantes, el metabolismo y la toxicidad, y ciertas respuestas celulares han sido utilizadas como biomarcadores de exposición a contaminantes en programas de monitoreo ambiental (Cajaraville et al., 2000; Moore, 1985). Estos biomarcadores incluyen cambios en la estructura y función de los lisosomas, la inducción de proteínas de estrés, la activación de sistemas antioxidantes, y la presencia de daño en el ADN.

En particular, los mejillones del género *Mytilus* han sido ampliamente utilizados en más de 50 países como bioindicadores, gracias a sus características biológicas y ecológicas, que les confieren la capacidad de proporcionar una imagen integrada de la contaminación local a lo largo del tiempo (Cantillo, 1998). Los

mejillones del género *Mytilus* se encuentran entre los organismos centinela más utilizados para la vigilancia ambiental y pueden proporcionar una medida de la contaminación ambiental con respuestas celulares y fisiológicas observables. Los mejillones son invertebrados filtradores intermareales conocidos por acumular altos niveles de metales traza y compuestos orgánicos en sus tejidos (Lau & Wong, 2003). Su utilidad como centinelas de la contaminación marina se basa en una serie de propiedades: poseen una amplia distribución geográfica, abarcando desde zonas templadas hasta regiones subárticas; son fáciles de recolectar, ya que habitan en zonas intermareales accesibles; tienen una tasa metabólica adecuada para la acumulación de contaminantes, con una relación directa entre la concentración en el agua y la concentración en los tejidos; están expuestos a altos niveles de contaminación en su hábitat costero; y presentan una baja capacidad de metabolización de muchos contaminantes, lo que favorece su acumulación (Manduzio et al., 2004; Martínez Guijarro et al., 2015; Zorita et al., 2007). Además, los mejillones tienen una amplia tolerancia a las variaciones de salinidad y temperatura, lo que les permite sobrevivir en una variedad de condiciones ambientales.

La mayor acumulación de metales pesados en los mejillones ocurre en los lisosomas de las células digestivas, que son organelos citoplasmáticos que contienen hidrolasas ácidas capaces de degradar la mayoría de las macromoléculas celulares hasta productos de bajo peso molecular (Bocchetti et al., 2008; Sarasquete et al., 1992). Los lisosomas actúan como compartimentos de almacenamiento de metales pesados y otros contaminantes, secuestrándolos y evitando que interfieran con procesos celulares críticos. El agrandamiento de estos lisosomas en las células digestivas de los moluscos es ampliamente aceptado como un marcador de

estrés general, ya que se induce en respuesta a una variedad de factores estresantes, entre los que se incluyen los contaminantes orgánicos y metálicos, así como cambios en variables ambientales naturales como la temperatura, la salinidad, la disponibilidad de alimentos o el ciclo reproductivo (Moore, 1993). Estos organelos están ampliamente desarrollados en los tejidos digestivos y en los hemocitos, desempeñando un papel fundamental en la fisiología celular, la digestión de alimentos, la rotación intracelular, la función inmunitaria, y el secuestro y excreción de compuestos dañinos (Moore, 1988). Los hemocitos, que son las células de la hemolinfa de los moluscos, también participan en la respuesta inmunitaria y en la detoxificación de contaminantes, y sus lisosomas pueden ser utilizados como biomarcadores de exposición.

Acumulación de metales en áreas portuarias y sus implicaciones ecológicas

Las áreas portuarias constituyen entornos críticos de gran importancia económica estratégica, pero también generan una profunda preocupación ambiental debido a la presencia de productos químicos tóxicos y sus efectos perjudiciales sobre los ecosistemas marinos. Estos espacios están sometidos a diversas formas de perturbación derivadas de actividades como el transporte marítimo, la construcción naval, la refinería de petróleo, el tratamiento de aguas urbanas, la producción de energía eléctrica, el dragado y el vertido de sedimentos. Todas estas actividades son responsables de la existencia de concentraciones típicamente elevadas de contaminantes que se acumulan en los sedimentos debido a la limitada energía hidrodinámica en las porciones interiores de los puertos (Bocchetti et al., 2008). La configuración de

los puertos, con sus dársenas y muelles, crea zonas de bajo intercambio de agua donde los sedimentos finos se depositan y los contaminantes se concentran. En los puertos de mayor tamaño, coexisten múltiples impactos que a menudo extienden su influencia mediante la difusión de metales pesados como el cobre y el zinc (Regoli et al., 2002). En estos ambientes, los organismos están expuestos a mezclas de contaminantes cuyos efectos sinérgicos son difíciles de interpretar y predecir a partir de análisis químicos convencionales. La toxicidad de las mezclas puede ser mayor que la suma de las toxicidades individuales de cada compuesto, debido a interacciones que potencian los efectos adversos. Algunos contaminantes se acumulan fuertemente en los tejidos sin inducir efectos tóxicos aparentes, mientras que otros se caracterizan por una elevada toxicidad incluso a niveles bajos de exposición (Regoli et al., 2002, 2004). Esta complejidad hace que los análisis químicos por sí solos sean insuficientes para evaluar el riesgo ecológico, siendo necesario complementarlos con evaluaciones biológicas que midan los efectos reales sobre los organismos expuestos.

En los puertos, los metales pesados pueden acumularse durante las operaciones de dragado. Una vez finalizadas estas actividades, la biodisponibilidad de estos productos químicos se mantiene elevada en las áreas dragadas debido a la resuspensión de los contaminantes, lo que incrementa los riesgos toxicológicos para los organismos (Bocchetti et al., 2008). El dragado, necesario para mantener la profundidad operativa de los puertos, remueve los sedimentos superficiales y los materiales depositados, liberando contaminantes al agua en formas más biodisponibles. La movilidad de los metales traza a partir de los sedimentos dragados ha sido demostrada en el puerto de Barcelona, donde se encontró evidencia de una remobilización significativa de cadmio, zinc,

plomo y cobre (Guevara-Riba et al., 2004). Se ha comprobado que los sedimentos portuarios contienen concentraciones crecientes de elementos presentes en las pinturas *antifouling*, como cobre, arsénico, zinc y plomo (Obhodas et al., 2009). Por todo ello, los biocidas son reconocidos actualmente como una de las amenazas más perjudiciales para el medio marino (Obhodas et al., 2009). Además, diversos estudios realizados en mejillones indican que los puertos son las zonas más afectadas por la contaminación (Zorita et al., 2007). Las concentraciones de metales en los tejidos de mejillones recolectados en puertos suelen ser órdenes de magnitud superiores a las encontradas en mejillones de zonas de referencia no contaminadas.

Contaminación marina en el Mar Mediterráneo. Un caso particular

El Mar Mediterráneo constituye una cuenca semi cerrada que abarca una superficie de 2,5 millones de kilómetros cuadrados y alberga un volumen de 3,7 millones de kilómetros cúbicos de agua. Su tiempo de renovación hídrica es de aproximadamente 80 años, y esta lenta tasa de recambio favorece un elevado impacto antropogénico. A lo largo de sus costas, el crecimiento urbanístico se ha intensificado para acoger tanto a la población permanente como a la temporal, dado que el Mediterráneo es el principal destino turístico mundial. Este desarrollo ha provocado una modificación sustancial del litoral y ha generado efectos adversos sobre la calidad ambiental. Además, existe una amplia gama de actividades industriales distribuidas a lo largo de toda la cuenca mediterránea, con zonas altamente industrializadas concentradas principalmente en el noroeste de la región. Todas estas

actividades constituyen fuentes de contaminación a través de la eliminación directa de residuos, la escorrentía continental y el transporte atmosférico (Chemicals, 2002). El carácter semi cerrado del Mediterráneo, combinado con la alta densidad de población costera y la intensa actividad industrial y turística, lo convierte en un ecosistema particularmente vulnerable a la contaminación por metales pesados y otros contaminantes persistentes.

Los metales figuran entre los principales contaminantes que alcanzan el medio marino, y sus niveles han aumentado en las últimas décadas como consecuencia de las actividades humanas y del desarrollo tecnológico. La exposición de los organismos marinos a ciertos metales puede alterar diversos procesos bioquímicos y provocar la disminución de la calidad del agua y los sedimentos, lo que conlleva una reducción de los recursos naturales (Cajaraville et al., 2000; Gray, 1992). La combinación del impacto humano con la amplia variabilidad de los factores ambientales naturales puede desencadenar trastornos en la homeostasis de los ecosistemas, lo que resulta en una pérdida de biodiversidad en el Mediterráneo. Asimismo, el daño oxidativo ha sido vinculado causalmente a diversos tipos de estrés ambiental, tanto natural como antropogénico, cuyo efecto es el deterioro de las funciones celulares en los mejillones (Frenzilli et al., 2001). El estrés oxidativo, caracterizado por un desequilibrio entre la producción de especies reactivas de oxígeno y la capacidad antioxidante celular, está implicado en una amplia gama de efectos tóxicos, desde el daño a las membranas celulares hasta la fragmentación del ADN. El tráfico marítimo se considera una fuente antropogénica importante de cobre en el medio acuático costero (Warnken et al., 2004), reconociéndose como una amenaza para la salud ambiental de los ecosistemas marinos (Carić et al., 2016; Karlsson et al.,

2010). Por tanto, resulta cada vez más relevante determinar el alcance de la contaminación por pinturas antiincrustantes y su impacto perjudicial sobre el ecosistema, con el fin de establecer las medidas apropiadas de ordenación costera. Es necesario realizar estudios en esta materia para aportar pruebas adicionales que refuercen la aplicación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina, preparada por la Comisión de las Comunidades Europeas (CCE, 2008), que constituye una Política Marítima Integrada de la Unión Europea cuyo objetivo es alcanzar el Buen Estado Ambiental en las aguas marinas europeas para 2020 (Carić et al., 2016). La implementación efectiva de esta directiva requiere de un conocimiento detallado de los niveles de contaminación existentes y de los mecanismos a través de los cuales los contaminantes afectan a los organismos marinos, información que solo puede obtenerse mediante investigaciones integradas que combinen análisis químicos, evaluaciones biológicas y estudios de impacto ecológico. En el caso específico del Mediterráneo, la alta densidad de puertos deportivos y comerciales, junto con la intensa actividad náutica recreativa, hace que la evaluación de la contaminación por pinturas antiincrustantes sea particularmente urgente. La acumulación de cobre y otros biocidas en los sedimentos de puertos y marinas mediterráneas puede tener efectos a largo plazo sobre la salud de los ecosistemas costeros, afectando no solo a los mejillones y otros organismos filtradores, sino también a las especies que dependen de ellos como fuente de alimento. Los estudios de biomonitorio con mejillones, que permiten evaluar la exposición acumulada a lo largo del tiempo, son herramientas fundamentales para identificar las áreas más afectadas y priorizar las acciones de remediación y gestión ambiental.

La finalidad del estudio y sus alcances específicos

La presente investigación se orienta a examinar el nivel de contaminación presente en mejillones recolectados en distintas instalaciones portuarias, atribuible principalmente al empleo de pinturas anticrustantes. a través de este trabajo se busca contribuir al conocimiento del impacto ambiental derivado de la actividad náutica y portuaria, utilizando organismos centinelas que reflejan de manera integrada la calidad del medio marino. los mejillones, por su condición de filtradores y su amplia distribución en zonas costeras, constituyen una herramienta biológica idónea para detectar la presencia y los efectos de contaminantes asociados a los recubrimientos utilizados en embarcaciones, especialmente aquellos que contienen metales como el cobre y el zinc. estos organismos acumulan en sus tejidos los contaminantes presentes en el agua, proporcionando una medida integrada de la exposición a lo largo del tiempo, lo que los convierte en indicadores especialmente valiosos para evaluar la calidad ambiental de ecosistemas costeros sometidos a presión antropogénica.

Para alcanzar esta meta general, se propone determinar las concentraciones de metales, con especial atención al cobre y al zinc, en ejemplares de *mytilus galloprovincialis* provenientes de diferentes enclaves portuarios. la selección de estos dos metales responde a su amplio uso en las formulaciones de pinturas anticrustantes actuales, donde el cobre actúa como biocida principal mientras que el zinc puede estar presente tanto en los recubrimientos como en los sistemas de protección catódica de las embarcaciones. el análisis de sus concentraciones en los tejidos de los mejillones permitirá establecer patrones de contaminación que reflejen la intensidad de la actividad náutica en cada zona

estudiada. asimismo, se pretende explorar las posibles relaciones existentes entre los niveles de metales acumulados en estos organismos y factores como la densidad de embarcaciones presentes en cada instalación, el volumen de agua confinado y las características biométricas de los mejillones analizados. estas relaciones permitirán identificar qué variables contribuyen de manera más significativa a la acumulación de metales en los tejidos de los moluscos, ofreciendo así información valiosa para la gestión ambiental de las zonas portuarias.

La densidad de embarcaciones constituye un factor determinante en la liberación de compuestos biocidas al medio marino, ya que cada embarcación representa una fuente potencial de contaminación a través de la lixiviación de sus pinturas antincrustantes. en puertos deportivos y comerciales con alta ocupación, la acumulación de estas sustancias en el agua y los sedimentos puede alcanzar niveles críticos que afectan a las comunidades biológicas. el volumen de agua confinado en la instalación portuaria también influye en la capacidad de dilución de los contaminantes, de manera que en puertos con escasa renovación hídrica, las concentraciones de metales tienden a ser más elevadas. por otra parte, el tamaño de los mejillones puede incidir en su capacidad de acumulación de metales, dado que los organismos de mayor tamaño presentan tasas metabólicas y de filtración diferentes a las de los ejemplares más pequeños, lo que puede influir en las concentraciones finales detectadas en sus tejidos. el análisis conjunto de estos factores permitirá establecer un modelo explicativo de la contaminación por metales en las áreas portuarias estudiadas, contribuyendo así a la comprensión de los procesos que determinan la calidad ambiental en estos ecosistemas costeros.

02 Capítulo

***LA SELECCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y LOS
PUNTOS DE MUESTREO***

La presente investigación se desarrolló en la costa mediterránea de la península ibérica, específicamente en el golfo de Valencia, dentro de la Comunidad Valenciana, una región caracterizada por una intensa actividad portuaria tanto pesquera como deportiva. Esta zona ha sido objeto de numerosos estudios de contaminación marina debido a la alta densidad de infraestructuras portuarias y al significativo tráfico náutico que soporta, factores que la convierten en un escenario idóneo para evaluar el impacto de las pinturas antincrustantes en el medio marino. La elección de esta región responde también a la presencia natural de poblaciones de mejillón *Mytilus galloprovincialis*, especie ampliamente utilizada como bioindicadora en programas de vigilancia ambiental, cuya distribución a lo largo de la costa mediterránea española está bien documentada. La Figura 1 muestra una imagen representativa de un puerto deportivo típico de la zona, donde se aprecian las características estructurales de estas instalaciones y la disposición de las embarcaciones en los amarres, lo que permite contextualizar visualmente el entorno en el que se desarrolló el estudio y comprender la magnitud de la actividad náutica que puede generar contaminación por metales.

Figura 1. Puerto deportivo tipo.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Se seleccionaron un total de nueve puntos de muestreo distribuidos a lo largo del litoral valenciano, abarcando desde la provincia de Castellón hasta Alicante, con el propósito de capturar la variabilidad espacial de la contaminación por metales asociada a diferentes tipos y tamaños de instalaciones portuarias. Esta distribución geográfica permite evaluar gradientes de contaminación desde zonas con alta densidad de actividad náutica hasta áreas protegidas con baja influencia antropogénica. Entre estos puntos se incluyeron seis puertos deportivos, un puerto comercial y dos zonas de control con baja influencia antropogénica, que sirvieron como referencia para establecer los niveles basales de contaminación en ausencia de fuentes significativas de metales derivados de pinturas antincrustantes. Los muestreos se realizaron durante los meses de junio y julio de 2017, período que coincide con la temporada de máxima actividad náutica en el Mediterráneo, lo que permite evaluar las condiciones de mayor

presión contaminante cuando un mayor número de embarcaciones se encuentran activas y en sus amarres. La selección de los puertos se basó en la disponibilidad natural de mejillones en las zonas de muestreo, ya que las distribuciones espaciales de estos organismos no cubren toda la costa de manera uniforme (Martínez Guijarro et al., 2015), así como en la accesibilidad a cada una de las instalaciones, considerando factores como los permisos necesarios para el acceso a las áreas portuarias y la seguridad de las operaciones de muestreo.

La Figura 2 presenta la ubicación geográfica de los nueve puntos de muestreo analizados en este estudio, ordenados de norte a sur a lo largo de la costa valenciana, proporcionando una referencia visual clara de la distribución espacial de las áreas estudiadas. El primer punto, denominado A, corresponde a la Marina de Benicarló, situada en la provincia de Castellón. Esta instalación portuaria, de reciente construcción en la última década, combina un puerto deportivo con un puerto pesquero, y se caracteriza por contar con un macizo y largo rompeolas que proporciona una excelente protección frente a los temporales marinos, lo que la convierte en un refugio seguro para las embarcaciones durante todo el año. El puerto deportivo dispone de 300 amarres para embarcaciones con eslora máxima de 20 metros, un calado de bocana de 4 metros y un calado en la dársena de 3,70 metros, abarcando una superficie total de 33.980,25 metros cuadrados (Marina de Benicarló, s.f.). Este puerto representa un ejemplo de infraestructura portuaria moderna que incorpora en su diseño consideraciones de seguridad y funcionalidad, pero que también constituye una fuente potencial de contaminación por metales derivados de las pinturas antincrustantes aplicadas en las embarcaciones allí amarradas. La presencia de una flota pesquera en la misma área

añade una fuente adicional de contaminación, relacionada con el mantenimiento y la operación de estas embarcaciones, así como con el uso de ánodos de sacrificio para la protección catódica de los cascos metálicos.

El segundo punto de muestreo, identificado como B, es el puerto deportivo de Peñíscola, una pequeña instalación náutica ubicada dentro del puerto pesquero de la ciudad, que cuenta con 78 amarres para embarcaciones deportivas. Además de estas instalaciones recreativas, el puerto alberga una flota pesquera compuesta por 44 embarcaciones, con un calado que varía entre 2,5 y 4,0 metros, y una superficie total de 36.942 metros cuadrados (Puerto de Peñíscola - Generalitat Valenciana, s.f.). La combinación de actividad pesquera y deportiva en un mismo espacio portuario genera una diversidad de fuentes de contaminación que justifican su inclusión en el estudio, ya que permite evaluar cómo la coexistencia de diferentes tipos de embarcaciones puede influir en los niveles de metales acumulados en los organismos, y cómo las características hidrodinámicas de la bahía pueden afectar la dispersión de los contaminantes. El tercer punto, denominado C, es La Marina de Valencia, una instalación situada en el corazón de la ciudad, al norte del puerto comercial y junto a la playa de Malvarrosa. Esta marina cuenta con un calado promedio de 7,5 metros distribuido en tres localizaciones diferenciadas: el exclusivo pantalán central para megayates T-Dock Superyacht Marina, y dos zonas en las dársenas norte y sur. Adicionalmente, alberga un puerto pesquero con una flota de 20 embarcaciones que ocupa una superficie de 215.159,2 metros cuadrados en la zona pesquera (La Marina de València, s.f.). La magnitud y diversidad de actividades en este puerto, que incluye desde grandes megayates hasta embarcaciones pesqueras tradicionales, pasando por numerosas

embarcaciones de recreo de tamaño medio, lo convierten en un punto de especial interés para evaluar la contaminación por metales en un contexto de alta presión antropogénica.

Figura 2 Mapa del área de estudio que muestra los puntos de muestreo ubicados en la Comunidad Valenciana.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

El punto D corresponde a la Viñeta de Gandía, una zona de control donde el tránsito de embarcaciones es prácticamente inexistente. Las muestras recolectadas en este punto provienen

de una boya sumergida a 6 metros de profundidad que forma parte del transecto permanente de estudio que el Instituto de Investigación en Gestión Integrada de Zonas Costeras (IGIC) mantiene en la playa de Gandía. Esta zona de control es fundamental para establecer los niveles basales de contaminación en ausencia de influencia portuaria directa, sirviendo como referencia para evaluar el grado de impacto antropogénico en los puertos muestreados y permitiendo distinguir entre la contaminación derivada de fuentes locales y los niveles de fondo regionales. El punto E es el puerto de Gandía, situado a 65 kilómetros al sur de Valencia, que atiende un tráfico de carga general convencional con un alto grado de especialización en la manipulación de mercancías como bobina y pastel de papel, madera de importación y productos agrícolas de la zona. Este puerto comercial posee un calado promedio de 6,5 metros, una flota pesquera de 47 embarcaciones y una superficie de 235.542,34 metros cuadrados (Puerto de Gandía, s.f.). La presencia de actividad comercial y pesquera lo diferencia de los puertos exclusivamente deportivos, permitiendo evaluar cómo las actividades de carga y descarga de mercancías, así como el tráfico de buques de mayor tamaño, pueden contribuir a la contaminación por metales a través de diferentes mecanismos.

El punto F es el Real Club Náutico de Gandía, un puerto deportivo situado en el centro del arco sur de la costa del Golfo de Valencia, en la comarca de la Safor. Esta instalación está protegida por un potente muelle exterior que facilita el acceso, y cuenta con un total de 301 amarres, una anchura de bocana de 30 metros, una sonda en bocana de 3,80 metros y una sonda en dárseña que varía entre 2,8 y 3,50 metros, con una superficie total de 34.219,82 metros cuadrados (Real Club Náutico Gandía, s.f.). Este puerto deportivo de tamaño medio es representativo de las insta-

laciones náuticas recreativas que salpican la costa mediterránea, ofreciendo información valiosa sobre la contaminación asociada a este tipo de infraestructuras que constituyen la mayoría de los puertos en la región. El punto G corresponde al Club Náutico de Oliva, ubicado en la dársena de la Goleta, una instalación muy orientada a la promoción de los deportes náuticos que ofrece 350 amarres en muelle y pantalanés, con una eslora máxima de 12 metros, un calado de bocana de 2,5 metros y una superficie total de 33.517,58 metros cuadrados (Club Náutico Oliva, s.f.). La orientación deportiva de este puerto, con embarcaciones de menor eslora, permite evaluar la contribución de las embarcaciones recreativas de pequeño tamaño a la contaminación por metales, y cómo la frecuencia de uso de estas embarcaciones puede afectar la liberación de biocidas.

El punto H es el Cabo de San Antonio, una zona de control que constituye una reserva natural de espacio protegido de alto valor ecológico y de interés pesquero, que abarca 900 hectáreas. En sus fondos marinos se encuentran especies como corales, praderas de posidonia oceánica, cigalas, meros y gorgonias, ecosistemas de gran sensibilidad a la contaminación que requieren condiciones de alta calidad ambiental para su conservación. La navegación en este espacio está restringida a embarcaciones sin motor y con velocidad moderada, y cuenta con un sistema de amarre de boyas que minimiza el impacto sobre el fondo marino (Reserva Marina Cabo San Antonio - Dénia, s.f.). Esta zona de control representa el ambiente marino en condiciones casi prístinas, permitiendo establecer los valores de referencia para los metales analizados y sirviendo como punto de comparación para evaluar el grado de alteración antropogénica en las áreas portuarias. Finalmente, el punto I es el puerto de Jávea, situado al pie de los acantilados del

cabo San Antonio, en un cortado de 170 metros que le proporciona un paisaje incomparable y una buena protección interna. Esta instalación combina zonas de puerto pesquero y puerto deportivo, con un calado de bocana de 5 metros, una flota pesquera de 18 embarcaciones, y un puerto deportivo que cuenta con 386 amarres para embarcaciones de hasta 25 metros de eslora, con una superficie total de 92.756,92 metros cuadrados (Puerto de Jávea - Generalitat Valenciana, s.f.). La proximidad de este puerto a la reserva natural del Cabo San Antonio permite evaluar el gradiente de contaminación desde una zona altamente antropizada hacia un área protegida, proporcionando información valiosa sobre la dispersión de los contaminantes y su posible afectación a ecosistemas sensibles.

Procedimientos de muestreo, procesamiento y análisis químico

En cada una de las nueve áreas de estudio se recolectaron aproximadamente 30 ejemplares de mejillones *Mytilus galloprovincialis* de tamaño similar, con el fin de obtener resultados comparables y minimizar la variabilidad asociada a las diferencias biométricas. Esta especie fue seleccionada por su amplia distribución en el Mediterráneo y su reconocida capacidad como bioindicador. Los mejillones constituyen una especie centinela marina ampliamente utilizada como bioindicador en ecotoxicología debido a su capacidad de filtrar grandes volúmenes de agua y acumular contaminantes en sus tejidos blandos, lo que permite integrar la exposición a lo largo del tiempo. Las concentraciones de contaminantes en los tejidos de estos organismos sirven como un indicador confiable de la fracción biodisponible de los

contaminantes en los sitios de emisión (Benali et al., 2017), ya que reflejan no solo la presencia de los metales en el agua, sino también su disponibilidad para ser incorporados por los organismos vivos. Tras la recolección, las muestras fueron lavadas con agua de mar del mismo sitio de muestreo para eliminar la suciedad y los organismos incrustados, asegurando que los contaminantes analizados correspondieran exclusivamente a los acumulados en los tejidos durante el período de exposición y no a partículas adheridas externamente. La Figura 3 muestra un ejemplar de *Mytilus galloprovincialis* en su medio natural, adherido a sustrato rocoso, ilustrando las condiciones típicas de hábitat de esta especie y la forma en que estos organismos se exponen continuamente a los contaminantes presentes en la columna de agua.

Para garantizar la ausencia de contaminación metálica en todo el material utilizado durante el análisis, desde la preparación de la muestra hasta la determinación de los metales en el espectrofotómetro, se implementó un riguroso procedimiento de limpieza. Este procedimiento incluyó la eliminación de marcas y etiquetas, el lavado con agua destilada y agua Milli-Q, la inmersión en baño de ácido nítrico al 20% durante cinco días, nuevos lavados con agua destilada y Milli-Q, y finalmente el secado en campana de flujo laminar antes del embalaje individual en sacos de plástico. Este estricto protocolo, comúnmente utilizado en análisis de metales traza, asegura que los resultados obtenidos reflejen fielmente las concentraciones de metales presentes en las muestras, sin interferencias por contaminación externa que pudiera provenir de los recipientes o instrumentos utilizados. La inmersión prolongada en ácido nítrico es particularmente efectiva para eliminar cualquier traza de metales que pudiera estar adherida a las superficies de los materiales de laboratorio.

Una vez recolectadas las muestras en campo, se procedió a la selección de aproximadamente 30 ejemplares por punto de muestreo, como se aprecia en la Figura 3 donde se muestran los mejillones frescos dispuestos para su procesamiento. Esta cantidad fue considerada suficiente para obtener una representación estadísticamente significativa de la población en cada sitio, permitiendo calcular medias y desviaciones estándar robustas. Posteriormente, se midió la longitud de cada concha utilizando un pie de rey, un instrumento de precisión que permite obtener mediciones exactas para correlacionar posteriormente con las concentraciones de metales. Este paso es crucial, ya que el tamaño de los mejillones puede influir en su capacidad de acumulación de contaminantes debido a diferencias en las tasas metabólicas y en la relación superficie-volumen, y su registro permite ajustar los resultados por posibles efectos alométricos. La Figura 5 ilustra el proceso de medición de las conchas con el pie de rey, mostrando la técnica adecuada para obtener mediciones precisas y reproducibles, asegurando que todas las medidas se realicen en la misma orientación de la concha.

Figura 3 Mejillón *Mytilis galloprovincialis* en su medio natural



Figura 4 Muestras de mejillones.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Posteriormente, se procedió a medir cada una de las conchas de los mejillones seleccionados con un pie de rey, como se aprecia en la figura 5.

Figura 5 Medidas de los mejillones con el pie de rey.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La limpieza de la parte externa del mejillón es esencial para evitar la contaminación de la parte interna al abrirlos, ya que en la superficie de las conchas pueden adherirse partículas metálicas o sedimentos contaminados que alterarían los resultados si entraran en contacto con los tejidos blandos. Durante el proceso de apertura, se extremaron las precauciones para no tocar la muestra con las manos, utilizando cucharas y cuchillos de plástico para evitar la contaminación por metales que pudieran desprenderse de instrumentos metálicos. El uso de guantes de nitrilo también fue obligatorio durante todo el proceso de manipulación. La Figura 5 muestra la extracción cuidadosa de la parte blanda del mejillón, separándola de la concha con instrumentos de plástico, un procedimiento que requiere destreza para evitar dañar los tejidos y garantizar que se recupere la mayor cantidad posible de materia. Posteriormente, la parte blanda de los mejillones de un mismo punto de muestreo se colocó en placas Petri, como se observa en la Figura 7, donde se aprecian las muestras frescas listas para la siguiente etapa del procesamiento.

Figura 6. Extracción de la parte blanda de la concha de mejillón.



Figura 7. Muestras frescas en placas Petri.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Las muestras se sometieron a un proceso de secado en estufa a 60°C durante dos días, como se aprecia en la Figura 8 Este paso es necesario porque en el análisis químico, la concentración de metales se expresa en base al peso seco del mejillón, lo que elimina la variabilidad asociada al contenido de agua de los tejidos y permite comparaciones estandarizadas entre muestras. La temperatura de 60°C fue seleccionada para evitar la degradación de la materia orgánica y la posible volatilización de algunos metales, asegurando que el secado sea suave pero completo. Una vez obtenidas las muestras secas, se procedió a su homogenización mediante molturado en mortero de ágata, un material que no aporta contaminación metálica y que permite obtener un polvo fino y homogéneo. La Figura 9 muestra las muestras secas en las placas Petri, mientras que la Figura 10 ilustra el proceso de molturado y el aspecto final del polvo homogéneo obtenido, que presenta una textura uniforme que facilita la toma de alícuotas re-

presentativas para la digestión química. Finalmente, la muestra seca y homogenizada se almacenó en recipientes limpios y secos, identificados adecuadamente. La Figura 11 presenta los tubos que contienen las nueve muestras analizadas, listas para la digestión química.

Figura 8. Muestras en estufa a 60° C.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 9. Muestras secas en las placas petri



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 10. Pulverizado de las muestras secas en mortero.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 11. Muestras homogenizadas secas.

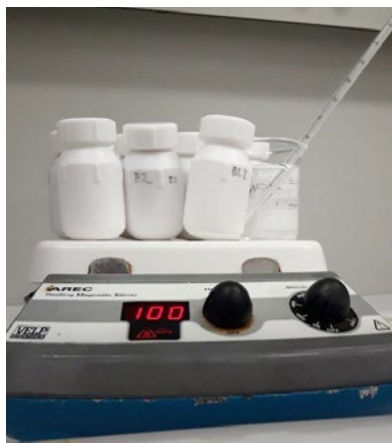


Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La determinación de los metales se realizó mediante el método descrito por Niencheski et al. (2006), que consiste en la digestión de la muestra con ácido nítrico y la posterior medición de la absorbancia de las digestiones en un espectrofotómetro de ab-

sorción atómica. Este método ha sido ampliamente utilizado en análisis de metales traza en muestras biológicas debido a su eficacia para solubilizar completamente los metales presentes en los tejidos, rompiendo las estructuras orgánicas y liberando los iones metálicos en solución. Para la digestión, se pesaron aproximadamente 0,5 gramos de muestra seca en frascos de teflón y se añadieron 5 ml de ácido nítrico concentrado Suprapur, un reactivo de alta pureza que minimiza la contaminación. Los frascos se dejaron destapados durante una hora a temperatura ambiente para permitir la liberación de gases, luego se taparon y se colocaron en una placa calefactora a 100°C durante tres horas, como se observa en la Figura 12 Este proceso de digestión permite la ruptura de la materia orgánica y la solubilización completa de los metales presentes en los tejidos, transformándolos en formas iónicas que pueden ser detectadas por el espectrofotómetro.

Figura 12 Muestras en placa calentadora.



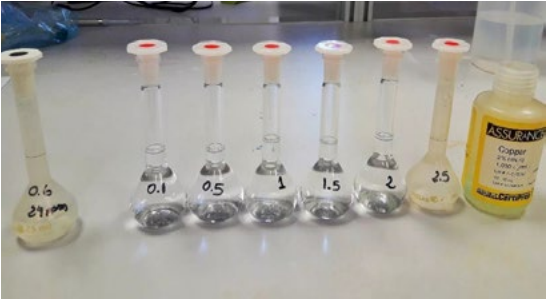
Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Las digestiones se dejaron enfriar durante 24 horas y posteriormente se llevaron cuantitativamente a un volumen final de 25 ml, como se aprecia en la Figura 13. El enfriamiento prolongado asegura que las reacciones de digestión se completen y que las muestras alcancen la temperatura ambiente antes del enrasado, evitando errores de volumen por dilatación térmica. Las disoluciones obtenidas se almacenaron en nevera hasta su lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica. Para garantizar la precisión y exactitud de los resultados, cada muestra se digirió por triplicado, lo que permite evaluar la reproducibilidad del método y calcular las desviaciones estándar correspondientes. Para la calibración del equipo, se prepararon patrones de cobre y zinc en agua, con intervalos de concentraciones entre 0,1 y 0,2 mg/L para el cobre, como se muestra en la Figura 14, y entre 0,1 y 2,5 mg/L para el zinc, como se aprecia en la Figura 15. Estos intervalos fueron seleccionados en función de las concentraciones esperadas en las muestras, asegurando que los valores de las muestras se encuentren dentro del rango lineal de calibración del espectrofotómetro. Finalmente, se midió la absorbancia de los patrones y las muestras en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectra 220, cuyo aspecto se muestra en la Figura 16, un equipo de alta precisión ampliamente utilizado en análisis de metales traza que permite detectar concentraciones en el rango de microgramos por litro.

Figura 13. Muestras digeridas.

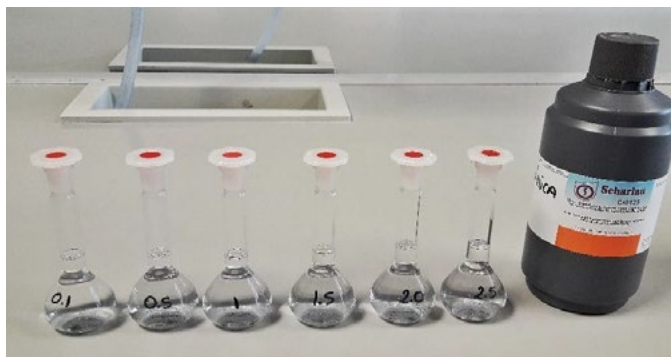


Nota: Atoche Ordoñez, 2017
Figura 14. Patrones de Cobre.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 15. Patrones de zinc.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 16. Espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectra 220.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Control de calidad del método analítico y tratamiento estadístico de los datos

Para establecer la idoneidad del proceso de limpieza del material, se prepararon dos blancos que siguieron el mismo tratamiento de digestión que las muestras. Estos blancos permiten

detectar cualquier contaminación que pudiera introducirse durante el procedimiento analítico, ya sea por los reactivos utilizados o por los recipientes empleados. Valores de blanco elevados indicarían la necesidad de revisar los protocolos de limpieza o la pureza de los reactivos. Por otro lado, para evaluar la exactitud del método analítico, se realizó la digestión de una muestra de material de referencia certificado DORM-4 Fish poisson, que contiene concentraciones conocidas de los metales analizados. El uso de materiales de referencia certificados es esencial en análisis químico para verificar que el método empleado proporciona resultados precisos y exactos, permitiendo evaluar tanto la exactitud como la precisión del procedimiento. La digestión de esta muestra se realizó por triplicado, y los resultados obtenidos se compararon con los valores certificados. La Tabla 1 muestra las concentraciones obtenidas para cobre y zinc en comparación con los valores certificados, evidenciando una buena concordancia con diferencias inferiores al 10%, lo que confirma la adecuación del método analítico empleado.

Tabla 1. Concentraciones de material de referencia DORM – 4 Fish poisson, media $\pm$ desviación estándar, los valores en mg/Kg de peso seco.

Metal	Certificado	Muestras
	mg/kg	mg/kg
Cu	15.9 $\pm$ 0.9	15.7 $\pm$ 1.3
Zn	52 $\pm$ 3	57 $\pm$ 3

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Los datos experimentales se expresaron como media $\pm$ desviación estándar de los nueve sitios independientes, cada uno con determinaciones por triplicado. Esta presentación de los resultados permite apreciar tanto los valores promedio como la

variabilidad asociada a cada punto de muestreo, facilitando la identificación de diferencias estadísticamente significativas. Las comparaciones estadísticas se realizaron mediante el programa STATGRAPHICS Centurion XVII - 2014, un software especializado en análisis estadístico que ofrece una amplia gama de herramientas para el tratamiento de datos experimentales, incluyendo pruebas paramétricas y no paramétricas, análisis de varianza y análisis multivariante. Previamente a la aplicación de pruebas paramétricas, se verificó que los datos siguieran una distribución normal mediante el análisis de sesgo estandarizado y curtosis estandarizada, obteniéndose valores dentro del rango -2 a +2, lo que confirmó la normalidad de los datos y permitió la aplicación de pruebas paramétricas como el análisis de varianza. Para evaluar las variaciones de cada metal pesado entre los diferentes puntos de muestreo, se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) simple, considerando como variables dependientes las concentraciones de metales y las tallas de los mejillones, y como variable independiente los puertos, con un total de 27 observaciones distribuidas en 9 niveles. El valor P de la prueba-F en la tabla ANOVA permitió determinar la existencia de diferencias significativas entre las medias cuando P fue inferior a 0,05, estableciendo así qué puertos presentaban concentraciones de metales significativamente diferentes entre sí.

Finalmente, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) con el objetivo de definir nuevas variables no correlacionadas a partir de combinaciones lineales de las variables originales. Este análisis permite reducir la dimensionalidad de los datos y visualizar las relaciones entre variables y muestras en un espacio de menor dimensión, facilitando la interpretación de patrones complejos que no serían evidentes en un análisis univariante.

Las variables incluidas en el análisis fueron las concentraciones de cobre y zinc, el número de embarcaciones en cada instalación portuaria, la profundidad, la superficie del puerto y la talla de los mejillones. Mediante este análisis se extrajeron dos componentes principales con valores propios mayores o iguales a 1,0, que en conjunto explicaron la mayor parte de la variabilidad total del conjunto de observaciones. Este tratamiento estadístico permite identificar qué variables contribuyen de manera más significativa a explicar los patrones de contaminación observados y establecer relaciones entre las características de los puertos y los niveles de metales acumulados en los mejillones. El análisis de componentes principales es particularmente útil para visualizar cómo se agrupan los diferentes puertos en función de sus características y los niveles de contaminación, permitiendo identificar factores comunes que explican la variabilidad observada, como la influencia del número de embarcaciones sobre las concentraciones de metales, o la relación entre la superficie del puerto y la capacidad de dilución de los contaminantes.

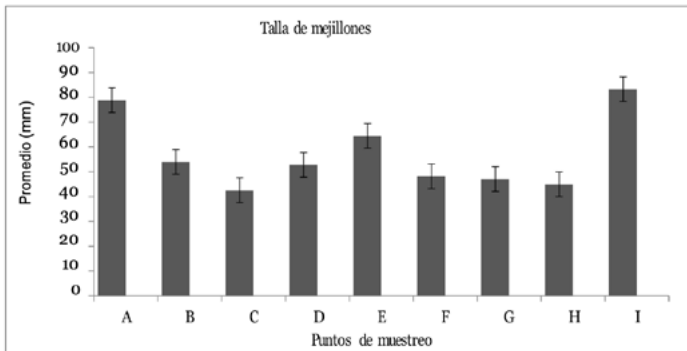
03

Capítulo

***CONCENTRACIONES DE METALES EN
MEJILLONES COMO INDICADORES DE
CONTAMINACIÓN PORTUARIA***

Los resultados obtenidos en la presente investigación revelan patrones claramente diferenciados en la acumulación de metales en los tejidos de *Mytilus galloprovincialis* recolectados en los distintos puntos de muestreo, evidenciando la influencia de las actividades portuarias sobre la calidad ambiental del litoral mediterráneo. El análisis biométrico de los ejemplares estudiados constituye un aspecto fundamental para la correcta interpretación de las concentraciones metálicas, dado que la capacidad de acumulación de contaminantes en moluscos bivalvos está directamente relacionada con su tamaño y edad. La Tabla 2 presenta un resumen estadístico completo de las tallas medidas en los 219 ejemplares procesados, abarcando un rango que se extiende desde 28 mm hasta 98 mm de longitud de concha, lo que demuestra la heterogeneidad de las poblaciones estudiadas y la necesidad de considerar este factor en los análisis comparativos. El mayor tamaño promedio se registró en el punto de muestreo I (Puerto de Jávea), con 83 ± 8 mm, mientras que los ejemplares de menor talla correspondieron al punto C (La Marina de Valencia), con 43 ± 8 mm, evidenciando diferencias significativas en las condiciones ecológicas y poblacionales entre las distintas localidades. Estos valores reflejan no solo las características propias de cada estación de muestreo, sino también la variabilidad natural asociada a los ciclos reproductivos y la disponibilidad de nutrientes en el medio marino, factores que deben ser considerados al interpretar las concentraciones de metales en los tejidos de los organismos.

Figura 17. Talla promedio de muestras de mejillones.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La Figura 17 ilustra gráficamente la distribución de las tallas promedio en los nueve puntos de muestreo, permitiendo apreciar visualmente las diferencias entre localidades. Los valores obtenidos en este estudio, con una talla promedio general de 57 mm, superan ampliamente los reportados en investigaciones previas con mejillones utilizados como bioindicadores. Por ejemplo, en estudios de trasplante de mejillones para evaluar la calidad del agua en el Mediterráneo se emplearon ejemplares con talla promedio de 45 ± 5 mm (Roméo et al., 2003), mientras que en el litoral de Andalucía las tallas medias se situaron entre 30 y 40 mm (Benedicto et al., 2003). Estas diferencias pueden atribuirse a factores como la estacionalidad de los muestreos, la disponibilidad de nutrientes en cada localidad, el estado reproductivo de las poblaciones en el momento de la recolección y la tasa de crecimiento característica de cada zona (Borković et al., 2005). La mayor talla de los ejemplares en el puerto de Jávea sugiere condiciones ambientales favorables para el desarrollo de los mejillones, posiblemente relacionadas con la calidad del agua y la disponibilidad de alimento en esta área protegida, donde la menor presión antropogénica po-

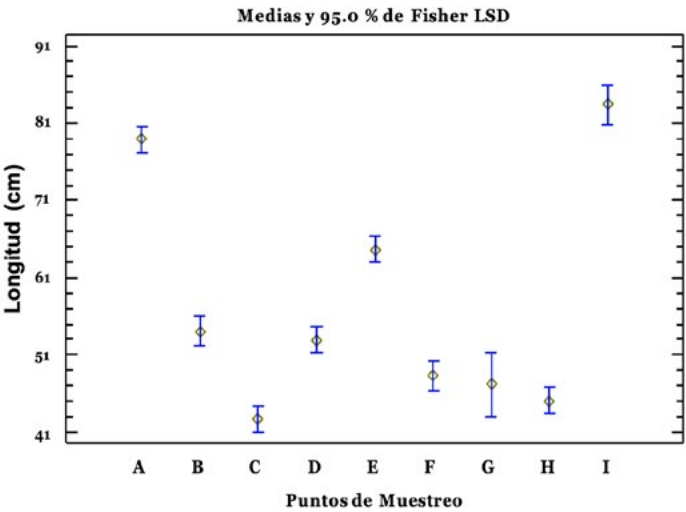
dría permitir un crecimiento más continuo y menos afectado por factores de estrés.

Tabla 2. Resumen estadístico de talla de mejillones.

Punto de muestreo	Número de unidades	Pro-medio (mm)	Desviación Estándar (mm)	Coefficiente de Varia-ción	Mí-nimo (mm)	Máxi-mo (mm)
A	30	79	7	9.42%	64.0	98.0
B	25	54	4	8.2%	45.0	62.0
C	30	43	8	18%	28.0	58.0
D	30	53	5	8.5%	46.0	67.0
E	30	65	6	8.6%	56.0	73.0
F	26	48	10	21%	36.0	72.0
G	5	47	10	22%	34.0	58.0
H	30	45	3	6.0%	39.0	49.0
I	13	83	8	9.7%	69.0	97.0
Total	219	57	---	---	28.0	98.0

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Figura 18. Anova de la longitud de los mejillones.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Concentraciones de cobre en los tejidos de mejillones y su relación con la actividad portuaria

Para evaluar adecuadamente las contribuciones de las pinturas *antifouling* a las concentraciones de cobre detectadas en los mejillones, resulta imprescindible establecer cuáles son los niveles basales de este metal en zonas no afectadas por la actividad portuaria. Con este propósito, se utilizaron como referencia las zonas de control D (Viñeta de Gandia) y H (Cabo de San Antonio), caracterizadas por la ausencia de acumulación de embarcaciones confinadas en volúmenes de agua reducidos. Las concentraciones obtenidas en el estudio se expresan en miligramos de metal por kilogramo de peso seco de tejido, una unidad de medida estandarizada que permite la comparación con estudios previos. La Tabla 3 presenta el resumen estadístico completo de las concentraciones de cobre determinadas en cada punto de muestreo, con valores que oscilan desde un mínimo de $1,76 \pm 0,06$ mg/kg en el punto D (Viñeta de Gandia) hasta un máximo de 74 ± 7 mg/kg en el punto F (Puerto deportivo Real Club Náutico de Gandia). Esta amplitud de valores refleja la heterogeneidad de la contaminación por cobre a lo largo de la costa estudiada, con diferencias de hasta dos órdenes de magnitud entre las zonas más contaminadas y las áreas de referencia. La desviación estándar relativamente baja en la mayoría de los puntos de muestreo indica una buena reproducibilidad de las determinaciones analíticas, lo que refuerza la confianza en los resultados obtenidos.

Tabla 3. Resumen estadístico para el cobre.

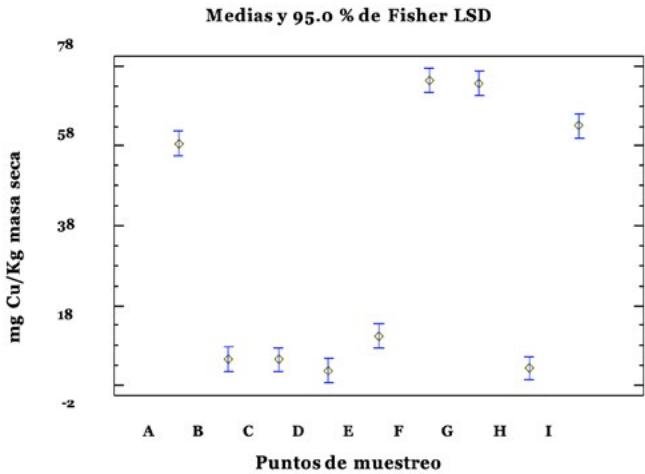
Punto de muestreo	Número de réplicas	Promedio Cu mg/kg	Desviación Estándar mg/kg	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo
A	3	59	3	5.81%	54.75	61.12
B	3	4.6	0.6	13.45%	3.91	5.11
C	3	4.5	0.3	7.04%	4.26	4.86
D	3	1.76	0.06	3.33%	1.72	1.83
E	3	10.42	0.6	5.51%	10.02	11.08
F	3	74	7	9.65%	67.11	81.47
G	3	73.7	2.28	3.09%	71.19	75.59
H	3	2.34	0.04	1.87%	2.30	2.38
I	3	63.07	6.37	10.10%	55.73	67.24
Total	27	32.6	-	-	1.72	81.47

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

El análisis de varianza realizado sobre las concentraciones de cobre, representado en la Figura 20, confirma la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre la mayoría de los puntos de muestreo. De los 36 pares posibles, 26 presentan intervalos de confianza que no se solapan, indicando diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%. Los 10 pares que muestran solapamiento corresponden a (A-I), (B-C), (B-D), (B-E), (B-H), (C-D), (C-E), (C-H) y (D-H), lo que sugiere que estos puntos presentan niveles de cobre comparables. Es notable que los puntos de control D y H, a pesar de encontrarse geográficamente separados, no muestran diferencias significativas entre sí, lo que valida su uso como referencia de las concentraciones basales de cobre en la región. También es destacable que el punto B (Puerto de Peñíscola) presenta concentraciones similares a los puntos de control, lo que sugiere que la actividad pesquera en este puerto no genera una contaminación por cobre comparable a la de los puer-

tos deportivos. Esta diferencia puede explicarse por el hecho de que las embarcaciones pesqueras, al estar en uso continuo, pueden tener una menor acumulación de pinturas *antifouling* o utilizar sistemas de protección diferentes a los de las embarcaciones deportivas que permanecen largos períodos amarradas.

Figura 19. Anova de la concentración de cobre.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Los valores obtenidos en este estudio, con una concentración máxima de 74 ± 7 mg/kg en el puerto deportivo de Gandia, superan ampliamente los reportados en investigaciones previas realizadas en el Mediterráneo y otras regiones costeras. En el mar Adriático, las concentraciones de cobre en mejillones oscilaron entre 1,65 y 12,1 mg/kg de peso seco (Jović & Stanković, 2014), mientras que en la región de Galicia los valores máximos alcanzaron 9,73 mg/kg (Besada et al., 2011) y en el litoral de Andalucía se situaron en 5,45 mg/kg (Benedicto et al., 2003). En estudios realizados en la costa mediterránea española, se han encontrado valo-

res medios de cobre de 21,2 mg/kg en las Islas Baleares (Deudero et al., 2007), y de 6,70 mg/kg en la costa mediterránea peninsular, aunque con un valor excepcionalmente alto de 22,42 mg/kg en el puerto de Sagunto (Martínez Guijarro et al., 2015). Las concentraciones detectadas en los puertos deportivos de Gandia y Oliva, que superan los 70 mg/kg, se encuentran entre las más elevadas documentadas en la literatura para mejillones en el Mediterráneo, lo que refleja una presión contaminante considerable derivada de la actividad náutica en estas instalaciones. Esta elevada contaminación podría tener efectos adversos significativos sobre las poblaciones de mejillones y otros organismos marinos en estas áreas, incluyendo la inhibición de procesos fisiológicos esenciales como la reproducción, el crecimiento y la respuesta inmunitaria.

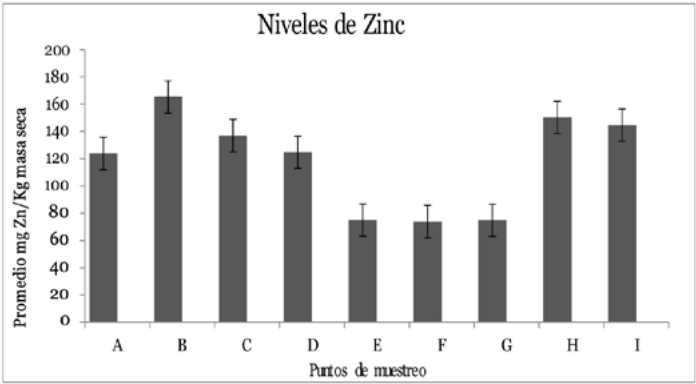
El cobre puede ser liberado al ambiente acuático cuando se utiliza como biocida en las formulaciones de pinturas *antifouling*, constituyendo un importante contaminante en los puertos deportivos donde estos recubrimientos se filtran continuamente desde los cascos de las embarcaciones, liberando residuos que contienen este metal (Kiaune & Singhasemanon, 2011). Una vez en el agua, el cobre se encuentra predominantemente como ion libre, que se oxida inmediatamente a Cu^2 , la forma más frecuente de este metal en medios acuáticos (Georgopoulos et al., 2010). La toxicidad del cobre está estrechamente relacionada con su forma química, siendo los iones libres los más biodisponibles y, por tanto, los más tóxicos para los organismos acuáticos. Aunque el cobre es un oligoelemento esencial necesario en cantidades mínimas para el correcto funcionamiento de todos los organismos, las concentraciones excesivas interfieren con funciones biológicas vitales. Diferentes especies, e incluso individuos de una misma especie, pueden mostrar sensibilidades distintas a niveles elevados

de cobre en la columna de agua, dependiendo de sus mecanismos de detoxificación y regulación. Algunos organismos bioacumulan y almacenan cobre, mientras que otros regulan activamente sus niveles internos (Kiaune & Singhasemanon, 2011), aunque concentraciones elevadas pueden resultar tóxicas incluso para aquellos con mayor capacidad de regulación (Burridge et al., 2010). En los mejillones, la exposición crónica a concentraciones elevadas de cobre puede provocar efectos subletales como la inhibición de la actividad de enzimas antioxidantes, daño al ADN, alteraciones en la función lisosomal y cambios en la composición de las membranas celulares, todos ellos indicadores de estrés que pueden afectar la salud de las poblaciones a largo plazo.

La Figura 20 ilustra los niveles promedio de zinc en los nueve puntos de muestreo, evidenciando que este metal presenta una distribución más uniforme que el cobre. El promedio general de las concentraciones de zinc es de 119 mg/kg, con un rango de 74 a 173 mg/kg. Estos valores son inferiores a los reportados en otros estudios que han utilizado mejillones como bioindicadores. En el mar Adriático, las concentraciones de zinc oscilaron entre 34,4 y 311 mg/kg de peso seco (Jović & Stanković, 2014), mientras que en el litoral de Andalucía se encontraron valores entre 86 y 425 mg/kg (Benedicto et al., 2003). En las costas de Galicia, la concentración media de zinc fue de 226 mg/kg (Besada et al., 2011), en la costa mediterránea española se reportó una media de 123,75 mg/kg (Martínez Guijarro et al., 2015), y en las Islas Baleares se encontró una media de 124,5 mg/kg con valores comprendidos entre 48,9 y 316,7 mg/kg (Deudero et al., 2007). Es notable que las concentraciones de zinc sean significativamente superiores a las de cobre en todos los puntos de muestreo, con una relación Zn:Cu que varía desde aproximadamente 1,5 en los puntos más contaminados por

cobre hasta más de 100 en los puntos de control. Esta diferencia puede atribuirse a la mayor constante de velocidad de absorción del zinc en los mejillones, que presentan una tasa de captación más alta para este metal que para el cobre (Chong & Wang, 2001), así como a la mayor abundancia natural del zinc en el medio marino.

Figura 20. Niveles promedio de zinc. Las barras de error representan el error estándar.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

Tabla 4. Resumen estadístico para el zinc.

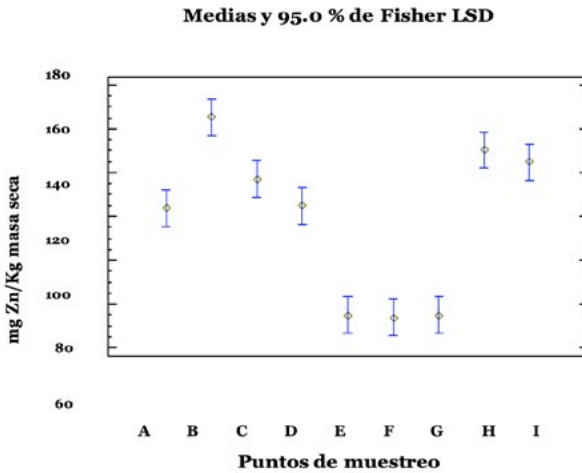
Punto de muestreo	Número de réplicas	Promedio Zn mg/kg	Desviación Estándar mg/kg	Coficiente de Variación	Mínimo	Máximo
A	3	124	15	12.40%	107.00	137.15
B	3	165	11	6.85%	152.32	173.43
C	3	137	8	5.75%	131.37	145.84
D	3	125	12	9.51%	114.11	137.47
E	3	75	10	13.43%	63.68	83.10
F	3	74	0.6	0.84%	73.13	74.35
G	3	74.75	5.20	6.96%	68.74	77.99

Punto de muestreo	Número de réplicas	Promedio Zn mg/kg	Desviación Es-tándar mg/kg	Coe-ficien-te de Va-riación	Míni-mo	Máxi-mo
H	3	150.24	4	2.50%	147.28	154.46
I	3	144.58	12	8.34%	132.64	156.75
Total	27	118.74	---	---	63.68	173.43

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La presencia de concentraciones relativamente elevadas de zinc incluso en las zonas de control, como el Cabo de San Antonio y la Viñeta de Gandia, sugiere que este metal puede tener fuentes naturales de aporte al medio marino, además de las asociadas a las actividades antropogénicas. La acumulación de zinc en mejillones de zonas presumiblemente no contaminadas puede estar relacionada con los hábitos alimenticios de estos organismos, por un lado, y con sus características morfológicas y fisiológicas, por otro (Cubadda et al., 2001). El zinc es un elemento esencial para numerosos procesos biológicos, incluyendo la actividad de más de 300 enzimas, la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, y la función del sistema inmunitario. Los mejillones pueden regular activamente sus concentraciones internas de zinc dentro de ciertos límites, manteniendo niveles homeostáticos que les permiten satisfacer sus necesidades metabólicas. Sin embargo, cuando la exposición supera su capacidad de regulación, puede producirse una acumulación excesiva con potenciales efectos tóxicos, como la alteración de la función lisosomal, la inducción de estrés oxidativo y la interferencia con la captación de otros metales esenciales.

Figura 21 Anova de Zinc.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

El análisis de varianza representado en la Figura 21 muestra que, de los 36 pares posibles de puntos de muestreo, 26 presentan intervalos de confianza que no se solapan, indicando diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95%. Los pares que se solapan, correspondientes a (A-C), (A-D), (B-H), (C-D), (C-H), (C-I), (E-F), (E-G), (F-G) y (H-I), muestran concentraciones de zinc comparables. Es interesante observar que los puntos de control D y H presentan valores similares a algunos puertos deportivos, lo que sugiere que las concentraciones de zinc en estos puntos pueden estar influenciadas por factores diferentes a la densidad de embarcaciones, como la geología local o las corrientes marinas que transportan sedimentos ricos en este metal. La presencia de concentraciones elevadas de zinc en el punto B (Puerto de Peñíscola) podría estar relacionada con la actividad pesquera y con el uso de ánodos de sacrificio de zinc para la protección catódica.

dica de las embarcaciones, que constituyen una fuente significativa de este metal en el medio marino. En contraste, los puntos F y G, que son los puertos con mayor densidad de embarcaciones deportivas, presentan las concentraciones más bajas de zinc, lo que podría indicar que en estos puertos el zinc no es un componente predominante de las pinturas *antifouling* o que existen mecanismos de eliminación más eficientes.

Análisis multivariado para la identificación de factores determinantes de la contaminación por metales

El análisis de componentes principales (PCA) constituye una herramienta estadística poderosa para explorar las relaciones entre múltiples variables y reducir la dimensionalidad de los datos, permitiendo identificar los factores subyacentes que explican la variabilidad observada. En este estudio, se aplicó el PCA a las variables que podrían influir en las concentraciones de metales en los mejillones, incluyendo las concentraciones de cobre y zinc, el número de embarcaciones en cada puerto, la profundidad, la superficie de la instalación portuaria y la talla de los mejillones. Para este análisis solo se consideraron los puntos de muestreo correspondientes a puertos, excluyendo las zonas de control, con el objetivo de identificar los factores que determinan la contaminación en áreas directamente afectadas por la actividad náutica. Este enfoque permite aislar los efectos de la actividad portuaria de los factores naturales de fondo, proporcionando una imagen más clara de las relaciones causales entre las variables antropogénicas y las concentraciones de metales en los organismos.

La Tabla 5 presenta los resultados del análisis de componentes principales, mostrando los eigenvalores y los porcentajes de varianza explicados por cada componente. Se extrajeron dos componentes principales con eigenvalores superiores a 1,0, que en conjunto explican el 80,045% de la variabilidad total de los datos originales. El primer componente, con un eigenvalor de 3,4863, explica el 58,105% de la varianza total, mientras que el segundo componente, con un eigenvalor de 1,31638, explica un 21,94% adicional. Los componentes restantes explican porcentajes decrecientes de varianza y no se consideran en el análisis por tener eigenvalores inferiores a 1,0, lo que indica que aportan menos información que una variable individual. Este resultado es altamente satisfactorio, ya que dos componentes sintetizan más del 80% de la información contenida en las seis variables originales, lo que permite una interpretación clara y parsimoniosa de los patrones de contaminación.

Tabla 5. Análisis de componentes principales.

Componente / Número	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
1	3.4863	58.105	58.105
2	1.31638	21.940	80.045
3	0.915672	15.261	95.306
4	0.209339	3.489	98.795
5	0.0668872	1.115	99.910
6	0.00542266	0.090	100.000

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La Tabla 6 presenta los pesos o cargas de cada variable en los dos primeros componentes principales, que indican la contribución relativa de cada variable a la definición de cada componente. El primer componente (PC1) muestra una correlación positiva elevada con el número de embarcaciones (0,5121), la concentración de cobre (0,4889) y la talla de los mejillones (0,1793), mientras que presenta correlaciones negativas con la profundidad (-0,4947) y la superficie del puerto (-0,4622). Este patrón sugiere que PC1 representa lo que podemos denominar como la “bioacumulación debida a la contaminación portuaria”, ya que el cobre se correlaciona positivamente con la densidad de embarcaciones y negativamente con las variables que indican un mayor volumen de agua confinada (profundidad y superficie), que facilitan la dilución de los contaminantes. La correlación positiva con la talla de los mejillones indica que los organismos de mayor tamaño, al haber filtrado más agua a lo largo de su vida, acumulan mayores concentraciones de cobre, especialmente en los puertos donde este metal está presente en concentraciones elevadas. Por el contrario, el segundo componente (PC2) muestra una correlación positiva destacada con la concentración de zinc (0,7797) y la talla de los mejillones (0,5715), mientras que presenta correlaciones negativas débiles con la superficie (-0,0857) y la profundidad (-0,0527). Este patrón sugiere que PC2 representa la “bioacumulación de fondo o base”, ya que el zinc se correlaciona positivamente con el tamaño de los mejillones, que es un indicador de su longevidad y, por tanto, del tiempo de exposición a los contaminantes presentes en el agua, independientemente de la intensidad de la actividad portuaria.

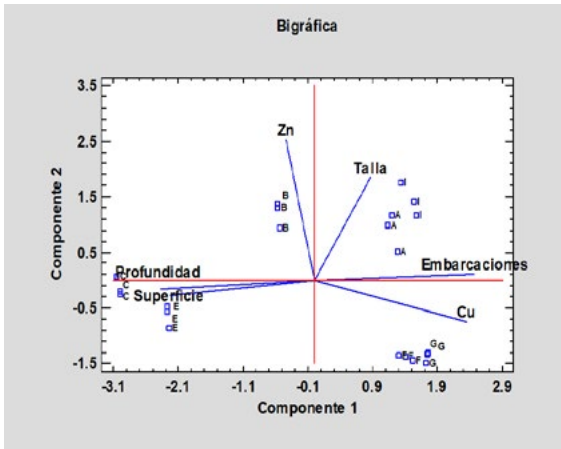
Tabla 6. Tabla de pesos de componentes.

	Componente 1	Componente 2
Cu	0.488913	-0.232899
Zn	-0.0903594	0.779741
Embarcaciones	0.512136	0.0315385
Superficie (m2)	-0.462222	-0.0857458
Profundidad (m)	-0.494702	-0.0527278
Talla (mm)	0.179266	0.571519

Nota: Atoche Ordoñez, 2017

La Figura 22 presenta la biplot o gráfico de componentes principales, que permite visualizar simultáneamente la posición de los puntos de muestreo y la contribución de las variables en el espacio bidimensional definido por los dos primeros componentes. En esta representación, los puntos de muestreo F (Puerto deportivo Real Club Náutico de Gandía) y G (Club Náutico de Oliva) se sitúan en la región de altos valores de PC1, correspondiente a elevadas concentraciones de cobre, un elevado número de embarcaciones y una superficie portuaria reducida, lo que confirma que estos puertos deportivos de pequeña dimensión y alta densidad náutica son los más afectados por la contaminación por cobre. El punto de muestreo I (Puerto de Jávea) también presenta valores positivos en PC1, aunque menos extremos, y se caracteriza por tener mejillones de gran talla que han acumulado concentraciones significativas de cobre. En el extremo opuesto, los puntos C (La Marina de Valencia) y E (Puerto de Gandía) se sitúan en la región de valores negativos de PC1, donde predominan las características de mayor superficie y profundidad, que favorecen la dilución de los contaminantes, junto con un menor número de embarcaciones y concentraciones de cobre más bajas.

Figura 22. Biográfica de componentes principales en 2D.



Nota: Atoche Ordoñez, 2017

En cuanto al segundo componente (PC2), los puntos B (Puerto deportivo de Peñíscola) e I (Puerto de Jàvea) se sitúan en la región de valores positivos, asociados a las mayores concentraciones de zinc y a los mejillones de mayor tamaño. Este resultado confirma que el zinc se acumula preferentemente en los mejillones más longevos, que han tenido más tiempo para filtrar agua y retener este metal en sus tejidos. Por el contrario, los puntos F y G, que presentan las concentraciones de zinc más bajas, se sitúan en la región de valores negativos de PC2, lo que sugiere que, a pesar de tener mejillones de tamaño medio, las condiciones ambientales en estos puertos pueden limitar la acumulación de zinc, posiblemente debido a factores como la disponibilidad de este metal en la columna de agua o a diferencias en las tasas de filtración de los organismos. Es interesante notar que el punto B, que presenta la concentración más alta de zinc, no es un puerto con alta densidad de embarcaciones deportivas, sino un puerto predominantemente pesquero, lo que sugiere que las fuentes de zinc pueden ser di-

ferentes a las del cobre, incluyendo el uso de ánodos de sacrificio y la actividad pesquera misma.

El análisis multivariado realizado confirma que la contaminación por cobre en los mejillones está determinada principalmente por factores relacionados con la densidad de embarcaciones y las características hidrodinámicas de los puertos. Los puertos deportivos con alta ocupación y escasa renovación del agua presentan las concentraciones más elevadas de cobre, evidenciando el impacto de las pinturas *antifouling* en estos ecosistemas. Por otra parte, la acumulación de zinc parece estar más relacionada con la longevidad de los organismos que con la intensidad de la actividad náutica, lo que sugiere que este metal puede tener fuentes de aporte más difusas y que su presencia en los mejillones refleja principalmente la exposición acumulativa a lo largo de su ciclo de vida. Estos hallazgos tienen importantes implicaciones para la gestión ambiental de las zonas portuarias, ya que indican que las medidas de control de la contaminación por cobre deben centrarse en reducir la liberación de este metal desde las embarcaciones, mediante la promoción de alternativas menos tóxicas a las pinturas *antifouling* basadas en cobre, la mejora de los sistemas de limpieza de cascos para evitar la liberación de residuos de pintura, y el establecimiento de áreas de lavado controlado de embarcaciones. Para el zinc, es necesario considerar tanto las fuentes antropogénicas como las naturales, así como los procesos de bioacumulación a largo plazo, lo que sugiere que la gestión de este metal debe adoptar un enfoque más amplio que considere los niveles de fondo regionales y los posibles efectos acumulativos de la exposición crónica.

04 Capítulo

***LECCIONES APRENDIDAS SOBRE LA
CONTAMINACIÓN PORTUARIA POR METALES
PESADOS***

El mejillón como centinela ambiental: lecciones sobre bioindicación y diseño de monitoreo

La bioacumulación de contaminantes en zonas con escasa renovación de agua representa una problemática ambiental de considerable magnitud en los ecosistemas marinos costeros. Estos contaminantes, una vez liberados al medio, no solo generan efectos adversos inmediatos sobre los organismos expuestos, sino que pueden comprometer la viabilidad de las poblaciones acuáticas a largo plazo, afectando su capacidad reproductiva y su resiliencia frente a otros factores de estrés ambiental. Los puertos, por su condición de espacios confinados donde confluyen múltiples fuentes de contaminación y una hidrodinámica limitada, constituyen escenarios ideales para desarrollar y validar procedimientos de monitoreo ambiental, siendo el mejillón *Mytilus galloprovincialis* un bioindicador ampliamente reconocido para evaluar la presencia de metales pesados en el medio marino. Su capacidad para filtrar grandes volúmenes de agua y acumular contaminantes en sus tejidos proporciona una medida integrada de la calidad ambiental a lo largo del tiempo, superando las limitaciones de los muestreos puntuales de agua. Esta característica convierte a los mejillones en herramientas valiosas para los programas de vigilancia ambiental, ya que reflejan la exposición acumulada de los organismos a los contaminantes presentes en su entorno.

Patrones diferenciales de contaminación: cobre, zinc y la influencia de la fisiología de los organismos

Las concentraciones de cobre detectadas en los tejidos de los mejillones evidencian una clara diferenciación entre los distin-

tos tipos de instalaciones portuarias, alcanzando valores hasta cuarenta veces superiores en los puertos deportivos en comparación con los ambientes marinos no contaminados. Esta marcada diferencia se explica por la elevada densidad de embarcaciones recreativas que permanecen amarradas en estos puertos, cuyos cascos están recubiertos con pinturas antincrustantes que liberan continuamente cobre al medio acuático. En contraste, los puertos pesqueros presentan concentraciones notablemente más bajas, mientras que las zonas de control, caracterizadas por un tráfico náutico mínimo y una mayor capacidad de dilución, muestran los niveles más reducidos de este metal. Este patrón de distribución evidencia que las pinturas antincrustantes constituyen la fuente principal de cobre en los ecosistemas portuarios, y que la intensidad de la contaminación está directamente relacionada con la densidad de embarcaciones y el grado de confinamiento de cada instalación. La acumulación de cobre en los mejillones no solo refleja la presencia de este metal en el agua, sino también su biodisponibilidad, es decir, la fracción del metal que realmente puede ser absorbida por los organismos y que tiene potencial para causar efectos tóxicos.

En cuanto al zinc, los resultados obtenidos revelan una relación significativa entre las concentraciones de este metal y el tamaño de los mejillones, lo que sugiere una elevada tasa de absorción y acumulación a lo largo de la vida de estos organismos. Los ejemplares de mayor talla, al haber filtrado un volumen de agua considerablemente mayor a lo largo de su ciclo vital, presentan concentraciones más elevadas de zinc en sus tejidos, independientemente del grado de contaminación de la zona donde habitan. Este comportamiento difiere del observado para el cobre, cuya acumulación está más directamente relacionada con la

exposición puntual a fuentes contaminantes. La distinta dinámica de acumulación de estos dos metales pone de manifiesto la necesidad de considerar múltiples factores en la interpretación de los resultados de biomonitoreo, incluyendo las características fisiológicas de los organismos y los mecanismos específicos de absorción y eliminación de cada contaminante. El zinc, a diferencia del cobre, es un elemento esencial para numerosos procesos biológicos, y los mejillones poseen mecanismos de regulación que les permiten mantener concentraciones internas dentro de rangos homeostáticos, aunque cuando la exposición supera su capacidad de regulación pueden producirse efectos adversos.

Vigilancia continua, alternativas tecnológicas y estándares de monitoreo

Los hallazgos de este estudio subrayan la necesidad imperiosa de implementar programas sistemáticos de monitoreo de biocidas en los ecosistemas marinos costeros, abarcando no solo los tejidos de organismos bioindicadores como los mejillones, sino también el agua de mar y los sedimentos donde estos contaminantes pueden permanecer almacenados durante largos períodos. Muchas especies marinas que habitan en zonas costeras, sin ser el objetivo directo de los tratamientos antincrustantes, se convierten en receptores no deseados de estos compuestos, sufriendo sus efectos tóxicos sobre procesos fisiológicos esenciales como la reproducción, el crecimiento y la función inmunitaria. La persistencia de estos contaminantes en el medio, incluso después de su prohibición global en 2008, y su capacidad para bioacumularse y biomagnificarse a través de las redes tróficas, justifican la necesidad de mantener una vigilancia ambiental continua que permita

evaluar la efectividad de las medidas regulatorias implementadas y orientar futuras estrategias de gestión sostenible de las zonas portuarias. La lenta degradación del tributilestaño y otros compuestos organoestánicos en los sedimentos, con vidas medias que pueden extenderse por décadas, significa que los efectos de la contaminación histórica persistirán mucho tiempo después de que las fuentes de emisión hayan cesado.

Los resultados obtenidos tienen importantes implicaciones para la gestión ambiental de las zonas portuarias. La elevada contaminación por cobre en los puertos deportivos sugiere la necesidad de promover alternativas a las pinturas antincrustantes basadas en este metal, así como de implementar sistemas de limpieza de cascos que minimicen la liberación de residuos al medio ambiente. La instalación de sistemas de captación y tratamiento de aguas de lavado en las áreas de varadero podría reducir significativamente la entrada de cobre al medio marino. Asimismo, la relación encontrada entre la acumulación de zinc y la talla de los mejillones indica que, para evaluar adecuadamente la contaminación por este metal, es necesario considerar la estructura de tallas de las poblaciones estudiadas y estandarizar los tamaños de los organismos utilizados en los programas de monitoreo. Esta estandarización permitiría realizar comparaciones más precisas entre diferentes localidades y a lo largo del tiempo, mejorando la capacidad de detectar tendencias en la calidad ambiental.

El uso de mejillones como bioindicadores ha demostrado ser una herramienta eficaz para evaluar la calidad ambiental de las zonas portuarias, proporcionando información valiosa sobre la exposición de los organismos a los contaminantes y sobre los niveles de contaminación que pueden afectar a la salud de los ecosistemas. La integración de los datos de concentraciones de metales

en tejidos de mejillones con información sobre las características de los puertos, como la densidad de embarcaciones, la superficie y la profundidad, ha permitido identificar los factores que determinan los niveles de contaminación y establecer prioridades de actuación. Este enfoque integrado, que combina análisis químicos con estudios de campo y herramientas estadísticas multivariantes, puede ser aplicado en otras regiones costeras para evaluar el impacto de las actividades náuticas sobre el medio marino y para orientar la toma de decisiones en materia de gestión ambiental.

En definitiva, los resultados de este estudio ponen de manifiesto que, a pesar de las regulaciones internacionales que han prohibido el uso de los compuestos organoestánicos más tóxicos, la contaminación por metales asociada a las pinturas antincrustantes sigue siendo un problema ambiental relevante en las zonas portuarias. La sustitución del tributilestano por el cobre como biocida principal no ha eliminado el problema, sino que lo ha transformado, dando lugar a una nueva forma de contaminación que requiere nuevas estrategias de monitoreo y control. La persistencia de concentraciones elevadas de cobre en los puertos deportivos, incluso décadas después de la introducción de las primeras regulaciones sobre pinturas antincrustantes, indica que las medidas actuales son insuficientes y que se necesitan enfoques más innovadores y efectivos para proteger la salud de los ecosistemas marinos costeros. La transición hacia pinturas antincrustantes no biocidas, basadas en principios físicos como la reducción de la adherencia o la creación de superficies que imitan las propiedades de ciertos organismos marinos, representa una vía prometedora para reducir el impacto ambiental de la actividad náutica. Sin embargo, mientras estas alternativas se desarrollan y generalizan, es necesario mantener una vigilancia ambiental rigurosa

que permita detectar los efectos de la contaminación existente y evaluar la efectividad de las medidas de control implementadas.

REFERENCIAS

- Abbott, A., Abel, P. D., Arnold, D. W., & Milne, A. (2000). Cost-benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach. *Science of the Total Environment*, 258(1-2), 5-19. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00505-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00505-2)
- Atoche Ordoñez, L. M. (2017). *Niveles de metales en mejillones procedentes de instalaciones portuarias* [Tesis de maestría, Universidad Politecnica de Valencia].
- Baumard, P., Budzinski, H., & Garrigues, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), 765-776. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>
- Benali, I., Boutiba, Z., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Rouane-Hacene, O., & Chèvre, N. (2017). Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Algerian west coast. *Marine Pollution Bulletin*, 115(1-2), 539-550. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.028>
- Benedicto, J., Rodríguez, C., Martínez-Gómez, C., Guerrero, J., & Jornet, A. (2003). Distribución espacial y tendencias temporales de los niveles de metales traza en el litoral de Andalucía utilizando mejillón *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 como organismo indicador: 1991-2003. *Boletín - Instituto Español de Oceanografía*, 19(1-4), 31-39.
- Besada, V., Manuel Andrade, J., Schultze, F., & José González, J. (2011). Monitoring of heavy metals in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast. *Continental Shelf Research*, 31(5), 457-465. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.04.011>

- Bocchetti, R., Fattorini, D., Pisanelli, B., Macchia, S., Oliviero, L., Pilato, F., & Regoli, F. (2008). Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquatic Toxicology*, 89(4), 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.07.011>
- Borković, S. S., Šaponjić, J. S., Pavlović, S. Z., Blagojević, D. P., Milošević, S. M., Kovačević, T. B., & Saičić, Z. S. (2005). The activity of antioxidant defence enzymes in the mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Adriatic Sea. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 141(4), 366-374. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2005.08.001>
- Bresler, V., & Fishelson, L. (1994). Microfluorometrical study of bioaccumulation of benzo(a)pyrene and marker xenobiotics in the bivalve *Donax trunculus* from clean and polluted sites along the Mediterranean shore of Israel. *Diseases of Aquatic Organisms*, 19, 193-202.
- Burridge, L., Weis, J. S., Cabello, F., Pizarro, J., & Bostick, K. (2010). Chemical use in salmon aquaculture: A review of current practices and possible environmental effects. *Aquaculture*, 306(1-4), 7-23. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2010.05.020>
- Cajaraville, M. P., Bebianno, M. J., Blasco, J., Porte, C., Sarasquete, C., & Viarengo, A. (2000). The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: A practical approach. *Science of the Total Environment*, 247, 295-311. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00499-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00499-4)

- Cantillo, A. E. (1998). Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with Worldwide Mussel Watch Studies. *Marine Pollution Bulletin*, 36(9), 712-717. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00049-6)
- Cao, S., Wang, J., Chen, H., & Chen, D. (2011). Progress of marine biofouling and *antifouling* technologies. *Chinese Science Bulletin*, 56(7), 598-612. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4158-4>
- Carić, H., Klobučar, G., & Štambuk, A. (2016). Ecotoxicological risk assessment of *antifouling* emissions in a cruise ship port. *Journal of Cleaner Production*, 121, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.072>
- Champ, M. A. (2000). A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *Science of the Total Environment*, 258(1-2), 21-71. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00506-4)
- Chemicals, U. N. E. (2002). *Regionally based assessment of persistent toxic substances. Regional report*. Programme des Nations Unies pour l'environnement.
- Chong, K., & Wang, W.-X. (2001). Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr, and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Pollution*, 115(1), 107-121. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00087-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00087-2)
- Cubadda, F., Conti, M. E., & Campanella, L. (2001). Size-dependent concentrations of trace metals in four Mediterranean gastropods. *Chemosphere*, 45(4-5), 561-569. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00013-3)

- Dafforn, K. A., Lewis, J. A., & Johnston, E. L. (2011). *Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. Marine Pollution Bulletin*, 62(3), 453-465. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.012>
- Deudero, S., Box, A., March, D., Valencia, J. M., Grau, A. M., Tintore, J., & Benedicto, J. (2007). Temporal trends of metals in benthic invertebrate species from the Balearic Islands, Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 54(9), 1545-1558. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.05.012>
- Fitridge, I., Dempster, T., Guenther, J., & de Nys, R. (2012). The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review. *Biofouling*, 28(7), 649-669. <https://doi.org/10.1080/08927014.2012.700478>
- Frenzilli, G., Nigro, M., Scarcelli, V., Gorbi, S., & Regoli, F. (2001). DNA integrity and total oxyradical scavenging capacity in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*: A field study in a highly eutrophicated coastal lagoon. *Aquatic Toxicology*, 53(1), 19-32. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(00\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(00)00159-4)
- Furdek, M., Vahčić, M., Ščančar, J., Milačič, R., Kniewald, G., & Mikac, N. (2012). Organotin compounds in seawater and *Mytilus galloprovincialis* mussels along the Croatian Adriatic Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 64(2), 189-199. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.12.009>
- Garaventa, F., Pellizzato, F., Faimali, M., Terlizzi, A., Medakovic, D., Geraci, S., & Pavoni, B. (2006). Imposex in *Hexaplex trunculus* at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based *antifouling* paints. *Hydrobiologia*, 555(1), 281-287. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-1124-2>

- Georgopoulos, G., Roy, A., Yonone-Lioy, M. J., Opiekun, R. E., & Lioy, P. J. (2001). Environmental copper: Its dynamics and human exposure issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 4(4), 341-394. <https://doi.org/10.1080/109374001753146207>
- Gipperth, L. (2009). The legal design of the international and European Union ban on tributyltin antifouling paint: Direct and indirect effects. *Journal of Environmental Management*, 90(1), S86-S95. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.08.013>
- Gray, J. S. (1992). Biological and ecological effects of marine pollutants and their detection. *Marine Pollution Bulletin*, 25(1-4), 48-50. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90184-8)
- Guardiola, F. A., Cuesta, A., Meseguer, J., & Esteban, M. A. (2012). Risks of using antifouling biocides in aquaculture. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(2), 1541-1560. <https://doi.org/10.3390/ijms13021541>
- Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R., & Rauret, G. (2004). Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 321(1-3), 241-255. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.08.021>
- Joksimović, D., Kljajić, Z., & Stanković, S. (2012). Concentrations of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd and As) in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Montenegrin coast of the southeastern Adriatic Sea. *Water Research and Management*, 2(3), 3-9.
- Jones, B., & Bolam, T. (2007). Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 54(8), 1127-1138. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.04.021>

- Jović, M., & Stanković, S. (2014). Human exposure to trace metals and possible public health risks via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Adriatic coastal area. *Food and Chemical Toxicology*, 70, 241-251. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.05.012>
- Karlsson, J., Ytreberg, E., & Eklund, B. (2010). Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution*, 158(3), 681-687. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.024>
- Kiaune, L., & Singhasemanon, N. (2011). Pesticidal copper(I) oxide: Environmental fate and aquatic toxicity. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (pp. 1-26). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_1
- Lau, P. S., & Wong, H. L. (2003). Effect of size, tissue parts and location on six biochemical markers in the green-lipped mussel, *Perna viridis*. *Marine Pollution Bulletin*, 46(12), 1563-1572. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00321-7)
- Lewis, J. A. (1998). Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces. *Materials Forum*, 22, 41-61.
- Löschau, M., & Krätke, R. (2005). Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints. *Environmental Pollution*, 138(2), 260-267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.015>
- Manduzio, H., Monsinjon, T., Galap, C., Leboulenger, F., & Rocher, B. (2004). Seasonal variations in antioxidant defences in blue mussels *Mytilus edulis* collected from a polluted area: Major contributions in gills of an inducible isoform of Cu/Zn-superoxide dismutase and of glutathione S-transferase. *Aquatic Toxicology*, 70(1), 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.07.003>

- Martínez Guijarro, R., Romero, I., & Pachés, M. (2015). A coastal pollution study: Heavy metal content in marine bivalves from the Spanish Mediterranean. *Journal of Environmental Protection*, 5(4), 247-257.
- Matthiessen, P., Reed, J., & Johnson, M. (1999). Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom. *Marine Pollution Bulletin*, 38(10), 908-920. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00090-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00090-9)
- Moore, M. N. (1985). Cellular responses to pollutants. *Marine Pollution Bulletin*, 16(4), 134-139. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(85\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0025-326X(85)90003-7)
- Moore, M. N. (1988). Cytochemical responses of the lysosomal system and NADPH-ferrihemoprotein reductase in molluscan digestive cells to environmental and experimental exposure to xenobiotics. *Marine Ecology Progress Series*, 46, 81-89. <https://doi.org/10.3354/meps046081>
- Moore, M. N. (1993). Biomarkers of contaminant exposure and effect: A way forward in marine environmental toxicology. *Science of the Total Environment*, 134(2), 1335-1343. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80140-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80140-8)
- Niencheski, L. F. H., Baraj, B., Windom, H. L., & França, R. G. (2006). Natural background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the southern area of Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, 39, 1040-1043.

- Obhodas, J., Valkovic, V., Davorin, S., Matika, D., & Pavic, I. (2009). Environmental security of the port and harbors' sediments. In C. S. Halvorson, O. Southern, B. V. K. Vijaya Kumar, S. Prabhakar, & A. A. Ross, (eds.). *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* (p. 73061L). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.817534>
- Prime, M., Peharda, M., Jelić, K., Mladineo, I., & Richardson, C. A. (2006). The occurrence of imposex in *Hexaplex trunculus* from the Croatian Adriatic. *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), 810-812. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.03.013>
- Puerto de Gandía. (s.f.). Cuadro de Mando Anual. <https://n9.cl/lowcw>
- Quevauviller, P., Lavigne, R., Pinel, R., & Astruc, M. (1989). Organotins in sediments and mussels from the Sado estuarine system (Portugal). *Environmental Pollution*, 57(2), 149-166. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90007-9](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90007-9)
- Regoli, F., Frenzilli, G., Bocchetti, R., Annarumma, F., Scarcelli, V., Fattorini, D., & Nigro, M. (2004). Time-course variations of oxyradical metabolism, DNA integrity and lysosomal stability in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, during a field translocation experiment. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 167-178. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.011>
- Regoli, F., Pellegrini, D., Winston, G. W., Gorbi, S., Giuliani, S., Virno-Lamberti, C., & Bompadre, S. (2002). Application of biomarkers for assessing the biological impact of dredged materials in the Mediterranean: The relationship between antioxidant responses and susceptibility to oxidative stress in the red mullet (*Mullus barbatus*). *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 912-922. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00120-0)

- Roméo, M., Hoarau, P., Garello, G., Gnassia-Barelli, M., & Girard, J. P. (2003). Mussel transplantation and biomarkers as useful tools for assessing water quality in the NW Mediterranean. *Environmental Pollution*, 122(3), 369-378. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00303-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00303-2)
- Sarasquete, M. C., Gonzales de Canales, M. L., & Gimeno, S. (1992). Comparative histopathological alterations in the digestive gland of marine bivalves exposed to Cu and Cd. *European Journal of Histochemistry*, 36(2), 223-232.
- Srinivasan, M., & Swain, G. W. (2007). Managing the use of copper-based antifouling paints. *Environmental Management*, 39(3), 423-441. <https://doi.org/10.1007/s00267-005-0030-8>
- Steinberg, P. D., De Nys, R., & Kjelleberg, S. (2002). Chemical cues for surface colonization. *Journal of Chemical Ecology*, 28(10), 1935-1951. <https://doi.org/10.1023/A:1020789625989>
- Thomas, K., Raymond, K., Chadwick, J., & Waldock, M. (1999). The effects of short-term changes in environmental parameters on the release of biocides from antifouling coatings: Cuprous oxide and tributyltin. *Applied Organometallic Chemistry*, 13(6), 453-460.
- Thomas, K. V., & Brooks, S. (2010). The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 26(1), 73-88. <https://doi.org/10.1080/08927010903216564>
- Vetere, V. F., Pérez, M. C., Romagnoli, R., Stupak, M. E., & Amo, B. (1997). Solubility and toxic effect of the cuprous thiocyanate antifouling pigment on barnacle larvae. *Journal of Coatings Technology*, 69(3), 39-45. <https://doi.org/10.1007/BF02696144>

- Warnken, J., Dunn, R. J. K., & Teasdale, P. R. (2004). Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, 49(9-10), 833-843. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.06.012>
- Ytreberg, E., Bighiu, M. A., Lundgren, L., & Eklund, B. (2016). XRF measurements of tin, copper and zinc in *antifouling* paints coated on leisure boats. *Environmental Pollution*, 213, 594-599. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.029>
- Zorita, I., Apraiz, I., Ortiz-Zarragoitia, M., Orbea, A., Cancio, I., Soto, M., ... Cajaraville, M. P. (2007). Assessment of biological effects of environmental pollution along the NW Mediterranean Sea using mussels as sentinel organisms. *Environmental Pollution*, 148(1), 236-250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.022>



ISBN: 978-9907-820-03-4



9 789907 820034