

Metal contamination in Portman Bay (Murcia, SE Spain) 15 years after the cessation of mining activities

Contaminación por metales en la bahía de Portmán (Murcia, SE España) 15 años después del cese de las actividades mineras

J Benedicto^{1*}, C Martínez-Gómez¹, J Guerrero¹, A Jornet¹, C Rodríguez²

¹ Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Murcia, C/ Varadero 1, 30740 San Pedro del Pinatar, Murcia, España. *E-mail: benedicto@mu.ieo.es

² Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Santander, Promontorio de San Martín s/n, 39004 Santander, España.

Abstract

To evaluate the state and temporal trends of the residual metal contamination caused by the dumping of mine tailings into Portman Bay (SE Spain) during the 20th century, concentrations of Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, and As in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) were studied over the period 1991–2005. The results show significant downward trends ($P < 0.05$) in the concentrations of Hg, Cu, Pb, and Zn. Nevertheless, trace metal concentrations in mussels from Portman in 2005 were higher than the reference concentrations established for the coast of Murcia and the Spanish Mediterranean littoral, the only exceptions being Cu and As. Red mullets (*Mullus barbatus*) caught at Portman in 1990 and 2004 presented higher levels of Hg, Cd, and Pb, in comparison with other areas of the south and southeastern coast of Spain. The results indicate that Portman Bay is still one of the areas most heavily contaminated by Pb and Cd along the Mediterranean coast of Spain 15 years after the cessation of mining activities.

Key words: mine tailings, *Mullus barbatus*, *Mytilus galloprovincialis*, trace metals, western Mediterranean.

Resumen

Para evaluar el estado actual y las tendencias temporales de la contaminación residual por metales traza causada por el vertido de estériles mineros en la bahía de Portmán (SE España), se estudiaron las concentraciones de Hg, Cd, Pb, Cu, Zn y As en mejillones silvestres (*Mytilus galloprovincialis*) durante el periodo de 1991 a 2005. Los resultados muestran tendencias decrecientes significativas ($P < 0.05$) en las concentraciones de Hg, Cu, Pb y Zn. Sin embargo, las concentraciones de metales en mejillones de Portmán en 2005 fueron más altas que los niveles de referencia establecidos para esta especie en la costa de Murcia y en el litoral mediterráneo de España, exceptuando para Cu y As. Salmonetes de fango (*Mullus barbatus*) capturados en Portmán en 1990 y 2004, mostraron niveles de Hg, Cd y Pb más altos en comparación con otras áreas del litoral sur y sureste peninsular ($P < 0.01$). Los resultados indican que Portmán sigue siendo una de las áreas más contaminadas por Pb y Cd de la costa mediterránea de España, aún después de 15 años del cese de las actividades mineras.

Palabras clave: estériles mineros, Mediterráneo occidental, metales traza, *Mullus barbatus*, *Mytilus galloprovincialis*.

Introduction

The presence of metals in the marine environment, caused by both natural processes and anthropogenic activities, is cause of great environmental concern all over the world due to their persistent and toxic nature, bioaccumulation power, and potential risk for human health and marine organisms (Rainbow 1995). Mining activities, together with atmospheric depositions, urban runoff, and industrial/urban effluents, have generated serious environmental problems of metal contamination in the marine environment (Martínez-Frías 1997, Pirrie *et al.* 1997, Vasquez *et al.* 2000, David 2002, Riba *et al.* 2005, Martín-Díaz *et al.* 2006).

One of the most critical cases of pollution by mine wastes in the western Mediterranean is found at Portman Bay (Murcia,

Introducción

La presencia de metales en el ambiente marino, causada tanto por procesos naturales como por actividades antropogénicas, es motivo de gran preocupación ambiental en todo el mundo debido a su naturaleza tóxica y persistente, su poder de bioacumulación y su riesgo potencial para la salud humana y para los organismos marinos (Rainbow 1995). Las actividades mineras, junto con los depósitos atmosféricos, la escorrentía y los efluentes urbanos e industriales, han generado serios problemas ambientales de contaminación por metales en el medio marino (Martínez-Frías 1997, Pirrie *et al.* 1997, Vasquez *et al.* 2000, David 2002, Riba *et al.* 2005, Martín-Díaz *et al.* 2006).

Uno de los casos más críticos de contaminación por residuos mineros en el Mediterráneo Occidental es el de la bahía

SE Spain) (Ramade 1997). The bay is located at the southeastern end of the Bética mountain range and it is part of the geologically complex and historical Pb-Zn producing Sierra Cartagena-La Unión area (Manteca and Ovejero 1992). In 1957, the Peñarroya Mining and Metallurgical Society started performing ore extraction on a large scale. The ore concentration site had the capacity to process up to 10,000 t day⁻¹ of pyrite, using a seawater flotation technique. The waste material, up to 8000 t day⁻¹, was discharged directly into the inner part of the bay from 1958 to 1990, polluting the area in a radius of several kilometers (García 2004). When the mining activities ceased, a total quantity of tailings estimated at more than 58·10⁶ t had been dumped into Portman Bay, contributing 50% of the heavy metal input and around 90% of the solid waste input to the Mediterranean Sea. At present, more than 80% of Portman Bay is filled with tailings, corresponding to 70 ha previously occupied by the sea.

The environmental characterization of the impacted littoral surrounding Portman Bay, carried out in the 1980s and 1990s (Rey and Del Río 1983, De León *et al.* 1985, Pérez and Rodríguez 1989, Rodríguez *et al.* 1994), highlighted high heavy metal levels in the biota and sediments. Recently, the ecological quality status of the soft bottoms of the bay has been assessed in accordance with EU Water Frame Directive guidelines (Marín-Guirao *et al.* 2005).

Considering its environmental conditions, Portman Bay was included in a national sampling network established by the Spanish Institute of Oceanography (IEO) in 1991 (Benedicto *et al.* 2003) to assess water quality along the Mediterranean coast. The network is based on the use of wild mussel (*Mytilus galloprovincialis*) as target species following the Programme for the Assessment and Control of Pollution in the Mediterranean Region (MED POL) guidelines (UNEP/RAMOG 1999). In the context of the IEO network, heavy metal (Hg, Cd, Cu, Pb, and Zn) concentrations began to be measured yearly. Subsequently, in 2001, measurements of As concentrations were also included.

Apart from the aforementioned environmental characterization, studies concerning temporal variations of the chemical quality of the coastal waters of the Portman area have not been published to date. This paper presents the results of a 15-year study measuring metal concentrations in wild mussels to determine whether cessation of the dumping of tailings influences the availability of metals to marine organisms living in the coastal zone of Portman Bay. Furthermore, we evaluated the current state of metal contamination in mussels and red mullets, in order to determine whether organisms inhabiting the surroundings areas of Portman Bay are still subject to higher metal exposure than in other areas of the southern and southeastern coast of Spain.

Material and methods

Sampling strategy

Mussels (*M. galloprovincialis*), ranging from 31 to 40 mm in length, were collected from Portman Bay yearly at the

de Portmán (Murcia, SE España) (Ramade 1997). La bahía de Portmán está situada en el extremo sur oriental de la cordillera Bética y forma parte de la Sierra de Cartagena-La Unión, área minera de gran complejidad geológica e históricamente productora de Pb y Zn (Manteca y Ovejero 1992). En 1957 la Sociedad Minero-Metalúrgica Peñarroya comenzó las actividades extractivas de minerales de Pb y Zn a gran escala. El lavadero para la concentración de mineral tenía una capacidad de procesamiento de hasta 10000 t día⁻¹ de piritas mediante un proceso de flotación que utilizaba agua de mar. Los estériles, que llegaron a alcanzar 8000 t día⁻¹, fueron vertidos directamente a la parte interna de la bahía desde 1958 hasta 1990, contaminando el área en un radio de varios kilómetros (García 2004). Cuando las actividades mineras cesaron, se estimó que más de 58·10⁶ t de estériles habían sido vertidas en la bahía de Portmán, contribuyendo en un 50% a la entrada de metales pesados en el mar Mediterráneo y cerca del 90% de los aportes de residuos sólidos. Actualmente más de un 80% de la bahía de Portmán se encuentra colmatada, lo que equivale a unas 70 ha que previamente habían estado ocupadas por el mar.

La caracterización ambiental del litoral impactado próximo a Portmán, realizada en la década de los ochenta y noventa (Rey y Del Río 1983, De León *et al.* 1985, Pérez y Rodríguez 1989, Rodríguez *et al.* 1994), puso de manifiesto la existencia de elevados niveles de metales pesados en biota y sedimentos. Recientemente, la calidad ecológica de los fondos blandos de la bahía de Portmán ha sido evaluada aplicando las directrices de la Directiva Marco del Agua (WFD 2000/607EC) (Marín-Guirao *et al.* 2005).

Teniendo en cuenta sus condiciones ambientales, la bahía de Portmán fue incluida en una red nacional de muestreo establecida en 1991 por el Instituto Español de Oceanografía (IEO) (Benedicto *et al.* 2003), con el objetivo de evaluar la calidad de las aguas a lo largo de la costa mediterránea utilizando mejillón silvestre (*Mytilus galloprovincialis*) como especie diana, tal y como recomienda el Programa de Seguimiento y Control de la Contaminación Marina en la Región del Mediterráneo (MED POL) (UNEP/RAMOG 1999). En el contexto de la citada red, se comenzaron a medir anualmente las concentraciones de metales pesados (Hg, Cd, Cu, Pb y Zn). Posteriormente, en 2001, se empezaron a determinar las concentraciones de As.

Además de las caracterizaciones ambientales anteriormente mencionadas, no se han encontrado en la literatura científica citas de estudios de las variaciones temporales de la calidad química de las aguas marinas del área de Portmán. Este artículo, presenta los resultados obtenidos tras 15 años de estudio de las concentraciones de metales traza en mejillón, para determinar si el cese del vertido de estériles mineros ha influido la disponibilidad de metales a los organismos marinos que viven en la zona costera de Portmán. Además, se hace una valoración del estado actual de la contaminación metálica en mejillón y salmonete de fango, con el fin de determinar si los organismos que viven en el entorno de Portmán están todavía sometidos a una mayor exposición a metales que los de otras áreas de las costas sur y sureste de España.

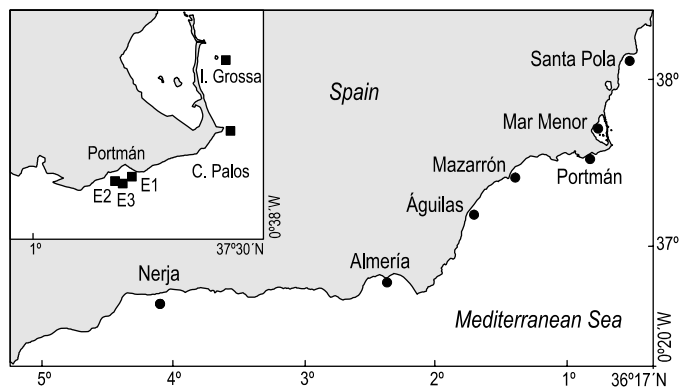


Figure 1. Location of the red mullet (*Mullus barbatus*) sampling sites along the S and SE Mediterranean coast of Spain (●) and of the mussel (*Mytilus galloprovincialis*) sampling sites at Portman Bay (■).

Figura 1. Situación de las áreas de muestreo de salmonete de fango en el litoral mediterráneo S y SE de España (●) y de los puntos de muestreo de mejillón en la bahía de Portmán (■).

beginning of June (pre-spawning period) from 1991 to 2005. Once collected, specimens were cleaned of adherences, stored in refrigerated thermo-insulated containers, and transported to the Murcia Oceanographic Centre. Owing to both the scarcity of the priority-size specimens and the instability of the populations, the location of mussel sampling sites at Portman Bay changed three times during the study period. Nevertheless, the influence of the location of the sampling stations on the bioaccumulation of metals is not considered significant since they were close enough to each other (less than 500 m apart) within the impacted area (fig. 1). In 1991, 1993, 1994, and 1995, mussels were collected from the upper infralittoral zone at Gorguel Cove (E2), whereas from 1998 to 2002 they were collected from a population attached to a signalling buoy (E1), and in 2003 and 2005, from a population attached to aquaculture facilities (E3). It was not possible to collect mussels during 1992, 1996, 1997, and 2004.

Red mullet (*Mullus barbatus*) samples were collected in October 2004 by commercial bottom trawlers from seven areas, with different degrees of contamination, along the southern and southeastern Mediterranean coast of Spain: Mar Menor Lagoon, Santa Pola, Mazarrón, Águilas, Portman, Almería, and Nerja (fig. 1). In order to minimize variability due to biotic factors, only specimens within the 12–16 cm size range and gonadal maturation stage I or II were selected. Sampling size among areas ranged from 6 to 12 specimens. Once on board, red mullets were labelled and stored in refrigerated containers until further processing in the laboratory.

Chemical analysis methodology

Analyses were performed on three composite samples of 50 mussels each and on individual red mullet. Mussel soft tissues from each composite sample and dorsal muscle tissue from each red mullet were freeze-dried and homogenized. The

Material y métodos

Estrategia de muestreo

Los mejillones, con un intervalo de longitud entre 31 y 40 mm, fueron recolectados anualmente en la bahía de Portmán a principios de junio (periodo de prepuesta) desde 1991 hasta 2005. Una vez recolectados los mejillones fueron limpiados de adherencias, almacenados en neveras refrigeradas y trasladados al Centro Oceanográfico de Murcia. A causa de la inestabilidad de las poblaciones y de la escasez de ejemplares de la talla buscada, la localización de los puntos de muestreo en el área de Portmán cambió tres veces durante el periodo de estudio (fig. 1). No obstante, la influencia de la localización de las estaciones de muestreo sobre la bioacumulación de metales no se consideró significativa, ya que los puntos de muestreo estaban suficientemente próximos entre sí (menos de 500 m) dentro del área impactada. En 1991, 1993, 1994 y 1995 los mejillones procedían de Cala del Gorguel (E2) y se encontraron fijados en la zona infralitoral superior; desde 1998 hasta 2002, los mejillones procedían de una población fijada a una boya de señalización (E1); y en 2003 y 2005 se recolectaron de una población fijada en una instalación de cultivos marinos (E3). Durante 1992, 1996, 1997 y 2004 no fue posible obtener muestras de mejillón.

Los salmonetes de fango se obtuvieron en octubre de 2004, mediante arrastres de fondo de barcos comerciales, en siete áreas a lo largo del litoral sur y sureste de España con diferente grado de contaminación por metales: Laguna del Mar Menor, Santa Pola, Mazarrón, Águilas, Portmán, Almería y Nerja (fig. 1). Con el fin de minimizar la variabilidad debida a factores bióticos, únicamente se seleccionaron ejemplares de tallas comprendidas entre 12 y 16 cm y en fase de desarrollo gonadal I ó II. El tamaño de la muestra en las diferentes áreas varió entre 6 y 12 ejemplares. Una vez capturados, los salmonetes fueron identificados y almacenados en recipientes refrigerados hasta su posterior procesamiento en el laboratorio.

Metodología del análisis químico

Los análisis fueron realizados en tres muestras compuestas de 50 mejillones cada una y en ejemplares individuales de salmonete de fango. Las partes blandas de cada muestra compuesta de mejillón y el tejido muscular dorsal de cada salmonete fueron liofilizadas y homogeneizadas. La metodología aplicada rutinariamente ya ha sido expuesta en la bibliografía (Rodríguez *et al.* 1995). La mineralización se realizó a 130°C durante 5 h con ácido nítrico en un horno de microondas utilizando reactores de Teflón de alta presión. La cuantificación se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito con efecto Zeeman (As, Cd y Pb) o llama (Cu y Zn) utilizando un Perkin Elmer modelo 4110-ZL. El Hg total se determinó mediante espectrometría de absorción atómica por inyección de flujo por el método de vapor frío (FIMS, Perkin Elmer). Todos los análisis químicos

methodology routinely applied has been described by Rodríguez *et al.* (1995). Mineralization was carried out at a temperature of 130°C for 5 h with nitric acid in a microwave oven system using high pressure Teflon reactors. Quantification was performed by atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect graphite furnace (As, Cd, and Pb) or flame (Cu and Zn), using a Perking Elmer 4110-ZL. Total Hg was determined by flow-injection cold-vapour atomic absorption spectrometry (FIMS, Perking Elmer). All the chemical analyses were performed following the guidelines recommended for chemical contaminant monitoring in marine organisms (UNEP/FAO/IOC/IAEA 1993).

The internal quality control was assured by testing control, blanks and duplicated samples in each analytical series. External accuracy of the analytical procedures was tested by using certified reference material and by participation in international intercomparison exercises, such as the QUASIMEME programme. Table 1 shows the *Z*-score values obtained in the QUASIMEME intercomparison exercises conducted simultaneously with the studied samples. Only the $|Z| \leq 2$ results were considered to be satisfactory. All the concentrations recorded in the present study were expressed in milligrams per kilogram of wet weight (mg kg^{-1} w.w.), except for the concentration of Cd in *M. barbatus*, which was expressed as micrograms per kilogram of wet weight ($\mu\text{g kg}^{-1}$ w.w.).

Statistical treatment

Temporal trend analysis for Hg, Cd, Cu, Pb, and Zn concentrations in mussels sampled during the period 1991–2005 was performed by calculating the Kendall τ -b correlation coefficient ($\alpha = 95\%$). Spatial variations of metal content in mussels were evaluated by comparing mean data measured at Portman in 2005 with tested reference values (*t*-test for the mean, $\alpha = 95\%$). Reference values were obtained from the IEO database and they were calculated on a regional scale (Ref-1),

fueron realizados siguiendo las directrices recomendadas para el monitoreo de contaminantes en organismos marinos (UNEP/FAO/IOC/IAEA 1993).

Control de calidad

El control de calidad interno se llevó a cabo mediante el análisis de blancos, duplicados de muestras y muestras de control en cada una de las series analíticas. El control externo de la exactitud de los métodos analíticos fue comprobado utilizando materiales de referencia certificados y participando en ejercicios internacionales de intercalibración, tales como el programa QUASIMEME. La tabla 1 muestra los valores de *Z* obtenidos en los ejercicios de intercalibración de QUASIMEME realizados simultáneamente con las muestras analizadas. Únicamente los resultados con $|Z| \leq 2$ se consideraron satisfactorios. Todas las concentraciones incluidas en este estudio fueron expresadas en miligramos por kilogramo de peso húmedo (mg kg^{-1} p.h.), con excepción de la concentración de Cd en *Mullus barbatus* que fue expresada en microgramos por kilogramo de peso húmedo ($\mu\text{g kg}^{-1}$ p.h.).

Análisis estadístico

El análisis de tendencias temporales de las concentraciones de Hg, Cd, Cu, Pb y Zn en los mejillones muestreados de 1991 a 2005 se realizó calculando el coeficiente de correlación de τ -b de Kendall ($\alpha = 95\%$). Las variaciones espaciales del contenido de metales en mejillón se evaluaron comparando los promedios obtenidos en Portmán en 2005 con los niveles de referencia (prueba *t* para la media; $\alpha = 95\%$). Estos últimos fueron obtenidos de la base de datos del IEO y se calcularon a escala regional (Ref-1), utilizando las concentraciones mínimas obtenidas en 2004 y 2005 en cinco sitios, y a escala local (Ref-2), utilizando datos de dos estaciones localizadas en la costa de Murcia (Isla Grossa y Cabo de Palos) (fig. 1).

Table 1. *Z* scores obtained by the Spanish Institute of Oceanography at Murcia in the QUASIMEME intercomparison exercises.

Tabla 1. Valores de *Z* obtenidos por el Instituto Español de Oceanografía en Murcia en los ejercicios de intercalibración QUASIMEME.

Round code	Year	Matrix	As	Cd	Cu	Pb	Hg	Zn
QTM013BT	1994	Mussel		-0.47	0.14	0.00	-0.91	0.10
QTM037BT	1998	Mussel		-0.14	-0.41	0.43	-0.17	-0.23
QTM042BT	1999	Mussel		-0.14	-0.11	0.09	-0.14	0.26
QTM048BT	2000	Mussel		1.32	-0.62	-0.20	-0.46	-0.48
QTM050BT	2001	Mussel	0.17	0.54	0.30	0.70	-0.53	0.22
QTM053BT	2002	Mussel	0.12	0.52	-0.14	0.21	0.19	0.06
QTM060BT	2003	Mussel	-0.62	0.95	-1.50	1.02	-0.12	0.08
QTM063BT	2004	Mussel	-0.54	0.47	-0.16	1.33	-0.42	0.65
QTM064BT	2004	Fish muscle	-0.46	1.77	-0.13	1.24	-0.13	-0.14
QTM067BT	2005	Mussel	0.86	0.68	-0.12	0.65	0.55	-0.04
QTM072BT	2006	Mussel	0.10	1.00	-0.60	0.60	0.10	-0.30

using minimum concentrations obtained in 2004 and 2005 from five sites, and on a local scale (Ref-2), using data from two sites located on the Murcian coast (Isla Grossa and Cabo de Palos) (fig. 1).

Differences for metal concentrations in *M. barbatus* were tested by comparing the results obtained in 2004 for the sampling areas (one-way ANOVA, $\alpha = 0.99\%$; Kruskal-Wallis test, $\alpha = 0.99\%$). Concentrations of Hg, Pb, Cu, and Zn in red mullets (within the same size range as in the present study) sampled at Portman in 1990 (Rodríguez *et al.* 1994) were also compared. When significant differences were found, *post-hoc* tests were applied to detect the existence of homogeneous subsets (Tukey's *b* test, $\alpha = 0.99\%$; Tamhane's T2 test, $\alpha = 0.99\%$). Data were log-transformed and checked against the assumptions of the all-different analysis. All statistical analyses were performed using the statistical package SPSS v.11.0.

Results

Metal concentrations in mussels

The temporal trend study showed the existence of significant downward trends ($P < 0.05$) for metal contents during the period 1991–2005 (fig. 2), the only exception being Cd ($P = 0.169$). Regarding As concentrations, the results were limited to those obtained from 2001 to 2005 and, therefore, the temporal trend study was not performed.

Regarding the Portman data obtained in 2005, metal levels were significantly higher (*t*-test, $P < 0.05$) than the reference values for the Mediterranean coast of Spain (Ref-1), except for Cu. Similarly, the Hg, Cd, As, Pb, and Cu levels were also higher ($P < 0.05$) than the reference values for the Murcian coast (Ref-2), but, on the contrary, the As concentrations were significantly lower than Ref-2 ($P = 0.041$).

Metal concentrations in red mullet

All metals showed significant differences among areas (one-way ANOVA, $P < 0.01$), except for Cu (fig. 3). Metal concentrations in red mullets caught in Portman Bay in 2004 were not significantly different ($P > 0.01$) than those measured in 1990 (Rodríguez *et al.* 1994). The spatial variation results showed significantly higher levels of Hg at Portman than in Nerja, Mar Menor, and Santa Pola. Similarly, higher levels of Cd were also found at Portman in comparison with Águilas, Nerja, and Mar Menor. The Pb levels were also significantly higher at Portman than at Nerja. However, red mullets caught in Mar Menor showed significantly higher concentrations of As than those sampled at Portman. Metal concentrations in red mullet muscle tissue in the present study were within the following range of values (95% confidence interval): Hg, 0.08–0.12 mg kg⁻¹ w.w.; Cd, 1.2–1.3 µg kg⁻¹ w.w.; Pb, 0.06–0.08 mg kg⁻¹ w.w.; Cu, 0.39–0.43 mg kg⁻¹ w.w.; Zn, 3.8–4.2 mg kg⁻¹ w.w.; and As, 13.7–17.0 mg kg⁻¹ w.w.

Las diferencias espaciales en las concentraciones de metales en *M. barbatus* fueron evaluadas comparando los resultados obtenidos en 2004 entre las áreas de estudio (ANOVAs de un factor, $\alpha = 0.99\%$; prueba de Kruskal-Wallis, $\alpha = 0.99\%$). También se compararon las concentraciones de Hg, Pb, Cu y Zn en salmonetes de fango capturados en Portmán en 1990 (Rodríguez *et al.* 1994) cuyas tallas estaban dentro del rango fijado para este estudio. Cuando se obtuvieron diferencias significativas, se aplicaron pruebas *post-hoc* para detectar la existencia de subconjuntos homogéneos (prueba de la *b* de Tukey, $\alpha = 0.99\%$; prueba de Tamhane T2, $\alpha = 0.99\%$). Los datos fueron transformados logarítmicamente y examinados para comprobar el cumplimiento de los requerimientos de los análisis. La estadística se realizó utilizando el paquete SPSS v.11.0.

Resultados

Concentración de metales en mejillón

El estudio de tendencias temporales mostró la existencia de tendencias decrecientes significativas ($P < 0.05$) en las concentraciones de metales de 1991 a 2005 (fig. 2), excepto para el Cd ($P = 0.169$). En cuanto a las concentraciones de As, los resultados están limitados a los obtenidos de 2001 a 2005, y por tanto no se pudo realizar el análisis de tendencias temporales.

Considerando los datos obtenidos en Portmán en 2005, las concentraciones de metales fueron significativamente más altas (prueba *t*; $P < 0.05$) que los valores de referencia para la costa mediterránea de España (Ref-1), exceptuando el Cu. De manera similar, las concentraciones de Hg, Cd, As, Pb y Cu fueron también mayores ($P < 0.05$) que los valores de referencia para la costa de Murcia (Ref-2) pero, por el contrario, las concentraciones de As fueron significativamente menores que los valores de referencia para la costa de Murcia (Ref-2) ($P = 0.041$).

Concentración de metales en salmonete de fango

Todos los metales mostraron diferencias significativas entre áreas (ANOVA-1 factor; $P < 0.01$), excepto el Cu (fig. 3). Las concentraciones de metales en salmonetes de fango capturados en Portmán en 2004 no fueron significativamente diferentes ($P > 0.01$) a las obtenidas en 1990 (Rodríguez *et al.* 1994). Los resultados de las variaciones espaciales mostraron mayores concentraciones de Hg en Portmán que en Nerja, Mar Menor y Santa Pola. De forma similar, también se encontraron concentraciones más altas de Cd en Portmán en comparación con Águilas, Nerja y Mar Menor. Las concentraciones de Pb fueron también significativamente mayores en Portmán que en Nerja. En cambio, los salmonetes de fango capturados en el Mar Menor mostraron concentraciones de As significativamente más altas que los muestreados en Portmán. Para un intervalo de confianza del 95%, las concentraciones de metales obtenidas en salmonete estuvieron dentro de los siguientes rangos: Hg, 0.08–0.12 mg kg⁻¹ p.h.; Cd, 1.2–1.3 µg kg⁻¹ p.h.; Pb,

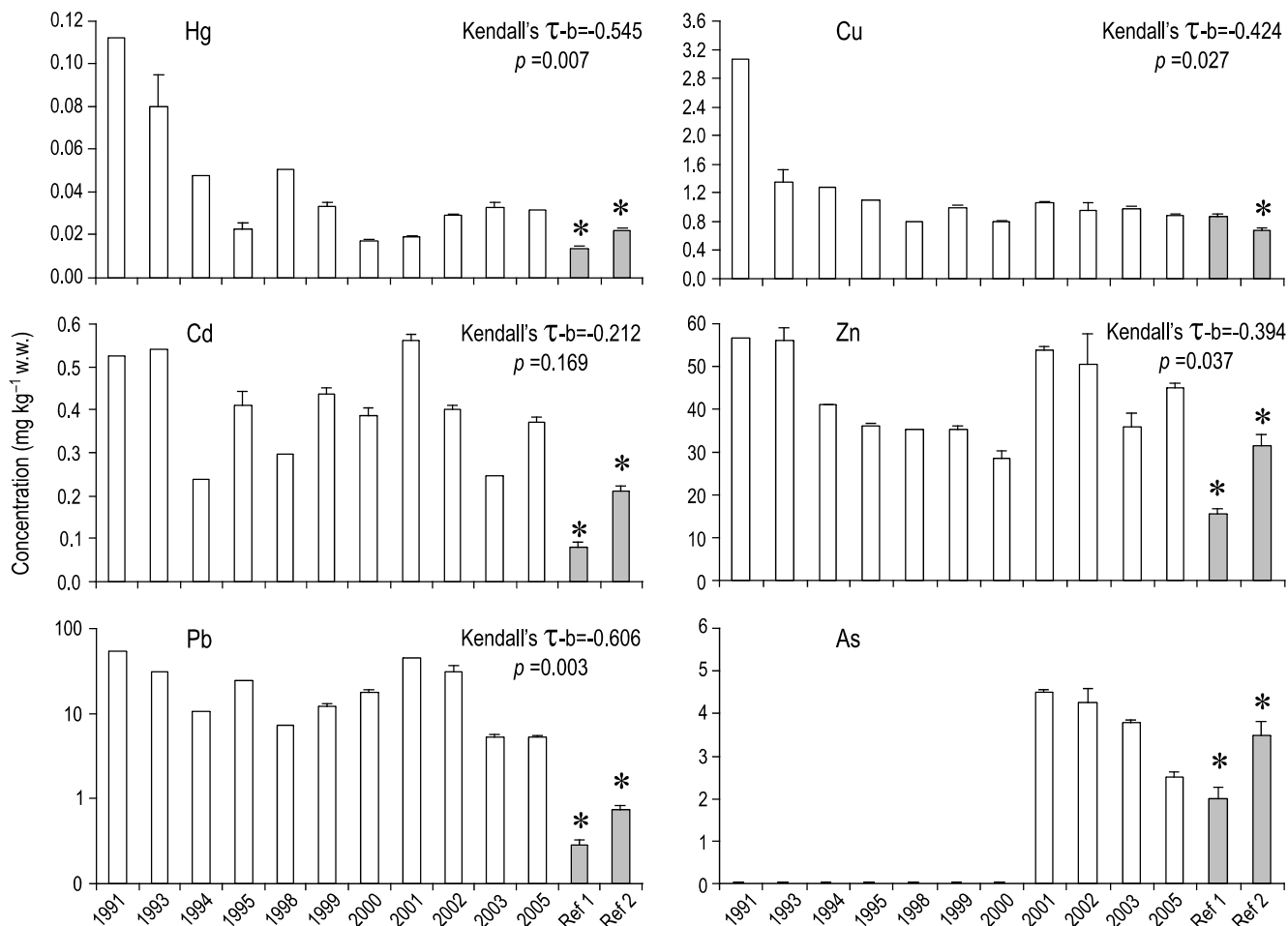


Figure 2. Concentrations of Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, and As (mean \pm standard error) in mussels sampled at Portman Bay, and reference values for the Mediterranean coast of Spain (Ref-1) and the coast of Murcia (Ref-2). * Significant differences in comparison to levels in Portman Bay in 2005 (*t*-test for the mean, $P < 0.05$).

Figura 2. Concentraciones de Hg, Cd, Cu, Pb, Zn y As (media \pm error estándar) en mejillón de Portmán y valores de referencia Ref-1 (costa mediterránea de España) y Ref-2 (costa de Murcia). * Diferencias significativas en comparación con los niveles de Portmán en 2005 (prueba *t* para la media, $P < 0.05$).

Discussion

The main objective of this study was to determine whether cessation of the dumping of tailings influences the availability of metals to organisms living in the coastal zone of Portman. Temporal trends in metal concentrations in mussels indicated that the bioavailability of Hg, Cu, Zn, and Pb has significantly decreased over time since the cessation of mining activities; however, metal concentrations in red mullets collected from the Portman area did not show any significant evidence of temporal variations between 1990 and 2004.

These differences in temporal concentrations may be explained if we consider that the environmental exposure of both bioindicator organisms to metal contamination was not equal over the period considered. The differences in the bioaccumulation patterns observed for mussels and red mullets are related to the main contaminant exposure pathways. Mussels are filter-feeding bivalves that can retain particles larger than

0.06–0.08 mg kg⁻¹ p.h.; Cu, 0.39–0.43 mg kg⁻¹ p.h.; Zn, 3.8–4.2 mg kg⁻¹ p.h.; and As, 13.7–17.0 mg kg⁻¹ p.h.

Discusión

El principal objetivo de este estudio fue determinar si el cese del vertido de estériles ha influido en la disponibilidad de metales para los organismos que viven en la zona costera de Portmán. Las tendencias temporales en las concentraciones de metales en mejillones muestran que la biodisponibilidad de Hg, Cu, Zn y Pb ha disminuido significativamente con el tiempo desde el cese de las actividades mineras. Sin embargo las concentraciones de metales en salmonete de fango del área de Portmán, no han mostrado evidencias significativas de variaciones temporales entre 1990 y 2004.

Estas diferencias temporales en las concentraciones se pueden explicar considerando que la exposición ambiental a la contaminación metálica en ambos organismos bioindicadores

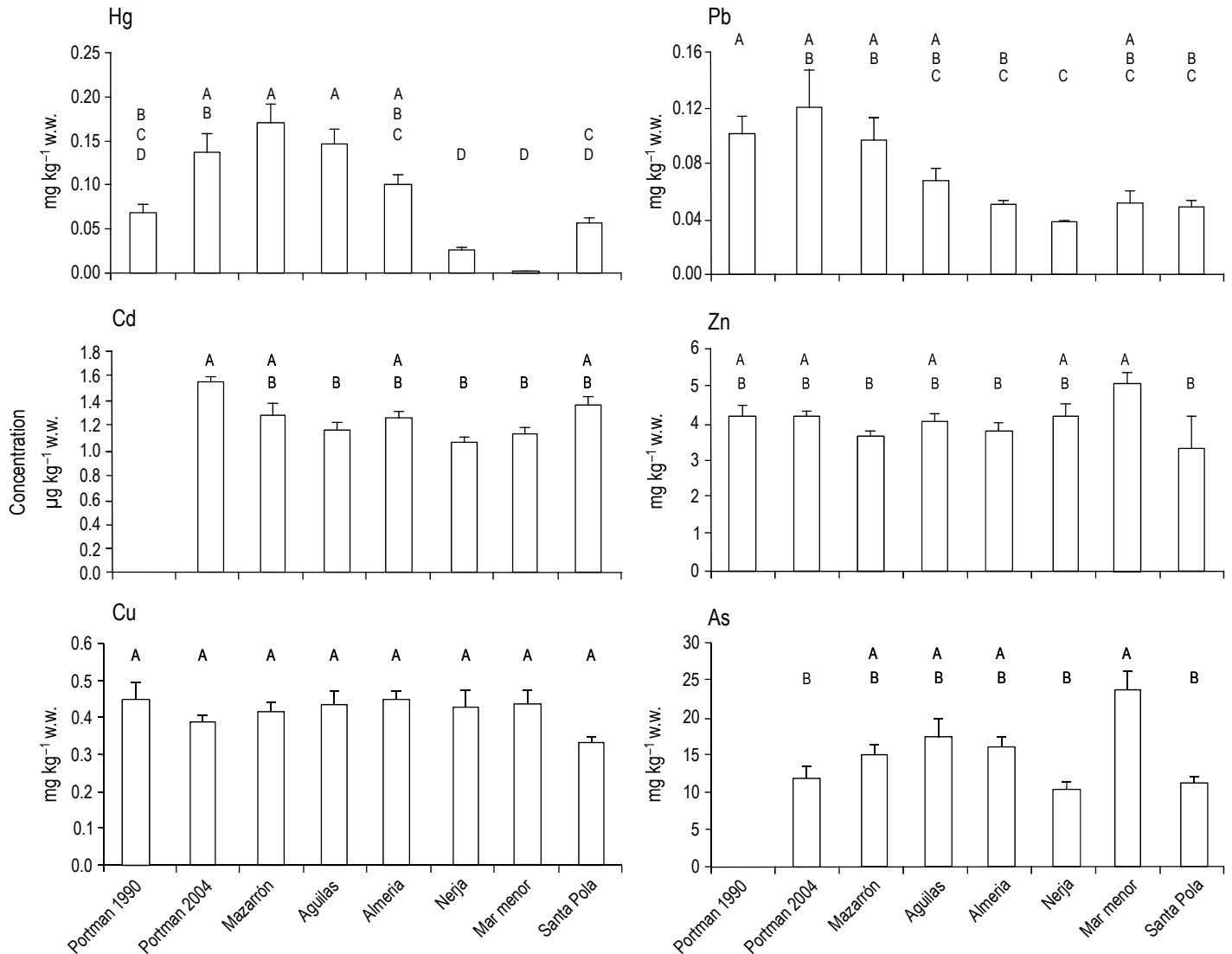


Figure 3. Spatial variations of Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, and As concentrations (mean ± standard error) in red mullets from Portman Bay and from different areas along the S and SE Mediterranean coast of Spain (2004). The significant homogeneous subsets obtained (Tukey *b* or Tamhane T2 tests, $\alpha = 99\%$) are displayed in capital letters.

Figura 3. Variaciones espaciales en las concentraciones de Hg, Cd, Cu, Pb, Zn y As (media ± error estándar) en salmonetes de fango de Portman y de áreas del litoral mediterráneo S y SE de España (2004). Los subconjuntos homogéneos significativos encontrados (pruebas *b* de Tukey o Tamhane T2, $\alpha = 99\%$) se indican en letras mayúsculas.

4 µm (Hawkins and Bayne 1992). Owing to their benthic nature and sessile condition, mussels are much more exposed than fish to the fine sedimentary particles that are frequently resuspended in Portman Bay by rough seas or added by surface runoff. Since the cessation of the mining activities, the volume of contaminated sediments resuspended in such situations has diminished, although the seashore is still very far from reaching a stable and balanced morphology. Marine sediments are ultimately the repository for trace metals and they also act as a chronic source of metal contamination (Fernández *et al.* 2006). Although red mullets feed on small invertebrates they show a preference for benthonic polychaetes (Machias and Labropoulou 2002), which preferentially ingest smaller sediment particles enriched in organic matter, resulting in increased

no fue igual durante el periodo de tiempo estudiado. Las diferentes pautas de bioacumulación observadas en mejillón y salmonete están relacionadas con las principales rutas de exposición a los contaminantes. Los mejillones son bivalvos filtradores que pueden retener partículas mayores de 4 µm (Hawkins y Bayne 1992). Debido a su carácter bentónico y a su condición sésil los mejillones están mucho más expuestos que los peces a los materiales finos particulados que son frecuentemente resuspendidos en la bahía de Portmán por el estado de la mar o que son aportados por escorrentías. Desde el cese de las actividades mineras el volumen de sedimentos contaminados que se resuspende en tales circunstancias ha disminuido, aunque la línea de costa se encuentra todavía muy lejos de alcanzar una morfología estable y equilibrada. Los

metal uptake. Therefore, red mullets provide integrated information of the environmental quality of the marine bottoms where they are living. On the whole, our results show that metal bioavailability in coastal waters has diminished in Portman Bay after the cessation of mining activities, but the level of metal exposure in demersal fish dwelling in the area is still similar to that of 1990.

In the present study we also attempted to determine whether organisms living in the surroundings areas of Portman Bay still undergo higher metal exposure than in other areas of the southern and southeastern coast of Spain. On the whole, the Pb, Cd, and Hg concentrations in mussels sampled in Portman are comparable with those found in most industrialized areas. Mussel concentrations of Cd, Zn, Hg, Cu, and especially Pb are above the reference values established for both the Murcian coast (6-fold in the case of Pb) and Mediterranean coast of Spain (17-fold in the case of Pb), the only exception being Cu. Nevertheless, the Hg, Zn, As, and Cu concentrations in mussels from the Portman area in 2005 are lower than those measured during that same year at other hot-spots along the Iberian Mediterranean coast (Benedicto, unpublished data): Barcelona, Hg = 0.08 mg kg⁻¹ w.w.; Algeciras, Zn = 61.8 mg kg⁻¹ w.w.; Castellón, As = 3.55 mg kg⁻¹ w.w.; and Tarragona, Cu = 1.60 mg kg⁻¹ w.w. In any case, the Cd and Pb concentrations in mussels from Portman Bay are the highest measured along the Iberian Mediterranean coast in 2005, except for the Pb concentrations found at Cartagena (8.68 mg kg⁻¹ w.w.) (Benedicto, unpublished data). Overall, the metal concentrations recorded at Portman are also higher than the mean values obtained in previous studies carried out along the southern Mediterranean coast (Benedicto *et al.* 2003) and North Atlantic coast of Spain (Besada *et al.* 2002), the Mediterranean coast of France (RNO 2000), and coastal areas of western Norway (Airas *et al.* 2004). Similar and even higher Cd and Hg concentrations than those found at Portman have been reported in mussels from harbour and industrial settings along the southern Adriatic and Ionic coasts of Italy (Corsi *et al.* 2002). In the case of Cd, similar concentrations as those found at Portman (1.98 mg kg⁻¹ w.w.) have been reported for mussels sampled in a heavily industrialized and populated area close to Safi, Morocco (Maanan 2007).

The metal concentrations found in red mullets caught in Portman Bay in 2004 also indicate a higher degree of exposure to Hg, Cd, and Pb than in other areas of the southern and southeastern Mediterranean littoral of Spain. Nevertheless, the concentrations found in the present study are lower than those previously reported for some heavily polluted areas of the Mediterranean Sea (Kucuksezgin *et al.* 2001, Corsi *et al.* 2002, Sunlu 2004, Storelli and Marcotrigiano 2005). The metal concentrations measured in red mullets in the present study are below the maximum permissible levels in foodstuffs established by European Commission regulations (EC, 1881/2006); however, the Pb concentrations in Portman mussels are above the limit established (1.5 mg kg⁻¹ w.w.).

Assessment of the metal contamination indicates that, despite the downward trends described, Portman Bay can still

sedimentos son el destino final de los metales traídos en el medio marino y pueden actuar, por tanto, como una fuente crónica de contaminación por metales (Fernández *et al.* 2006). Aunque el salmonete de fango se alimenta de pequeños invertebrados, muestra preferencia por los poliquetos bentónicos (Machias y Labropoulou 2002) que a su vez ingieren preferentemente las partículas más pequeñas del sedimento enriquecidas en materia orgánica, incrementando de esa manera la ingesta de metales. Por tanto, el salmonete de fango proporciona información integrada de la calidad ambiental de los fondos en donde vive. En conjunto, los resultados obtenidos en este estudio indican que la biodisponibilidad de metales en las aguas costeras ha disminuido en Portmán tras el cese de la actividad minera, pero el grado de exposición a metales en los peces demersales que habitan el área de Portmán sigue siendo similar al existente en 1990.

En este estudio tratamos de determinar si los organismos que habitan en las áreas cercanas a Portmán están todavía sometidos a un mayor grado de exposición a metales que en otras áreas de la costa sur y sureste de España. En conjunto, las concentraciones de Pb, Cd y Hg en mejillones de Portmán son comparables a las encontradas en la mayoría de áreas industrializadas. Las concentraciones de Cd, Zn, Hg, Cu y especialmente Pb, se encuentran por encima de los valores de referencia establecidos para la costa de Murcia (6 veces en el caso del Pb) así como para la costa mediterránea ibérica (17 veces en el caso del Pb), exceptuando el Cu. No obstante, las concentraciones de Hg, Zn, As y Cu en mejillones de Portmán en 2005 resultan menores que las obtenidas en el mismo año en algunos puntos negros de la costa ibérica mediterránea (Benedicto, datos sin publicar): Barcelona (Hg = 0.08 mg kg⁻¹ p.h.), Algeciras (Zn = 61.8 mg kg⁻¹ p.h.), Castellón (As = 3.55 mg kg⁻¹ p.h.) ó Tarragona (Cu = 1.60 mg kg⁻¹ p.h.). En cualquier caso, las concentraciones de Cd y Pb obtenidas en 2005 en mejillones de Portmán son más altas que las obtenidas a lo largo de la costa mediterránea ibérica, exceptuando únicamente las concentraciones de Pb en Cartagena (8.68 mg kg⁻¹ p.h.) (Benedicto, datos sin publicar). En general, las concentraciones de metales medidas en Portmán en 2005 son también mucho mayores que los valores medios obtenidos en estudios anteriores en la costas sur-mediterránea (Benedicto *et al.* 2003) y noratlántica de España (Besada *et al.* 2002), la costa mediterránea de Francia (RNO 2000), y en áreas costeras del oeste de Noruega (Airas *et al.* 2004). Se han citado concentraciones de Cd y Hg similares, e incluso más elevadas, que las obtenidas en Portmán en mejillones de puertos y zonas industriales situadas en la costa sur adriática y jónica de Italia (Corsi *et al.* 2002). También se han referenciado concentraciones de Cd similares a las de Portmán (1.98 mg kg⁻¹ p.h.) en mejillones muestreados en un área fuertemente industrializada y poblada cercana a Safi, en Marruecos (Maanan 2007).

En cuanto al salmonete de fango, las concentraciones de metales determinadas en Portmán en 2004 también indican un mayor grado de exposición a Hg, Cd y Pb que en otras áreas del litoral mediterráneo S y SE de España. No obstante, las

be considered one of the areas most highly contaminated by Pb and Cd along the Mediterranean coast of Spain, and it is also moderately contaminated in the case of Hg. All these non-essential metals are known to cause toxicity in marine organisms, even in low doses. In this regard, our findings are in good agreement with the sublethal effects related to metal exposure recently described in mussels and in red mullet sampled at Portman (Fernández *et al.* 2003, Benedicto *et al.* 2005). Furthermore, bioassays using a sediment-water interface indicated that dredging of shallow sediments from Portman Bay might produce acute or subchronic toxicity to marine invertebrates if such sediments are resuspended (César *et al.* 2004).

Considering the imminent activities of restoration and recovery of littoral uses planned in the Portman area, including partial dredging, sealing of the contaminated sediments, as well as the creation of a new marina and an artificial sand beach, this paper provides valuable information concerning metal bioaccumulation in target species that may help to better understand the potential changes in trace metals and As bioavailability, as well as the degree of exposure in marine organisms living in the surrounding areas.

References

- Airas S, Duinker A, Julshamn K. 2004. Copper, zinc, arsenic, cadmium, mercury and lead in blue mussels (*Mytilus edulis*) in the Bergen Harbor area, western Norway. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73: 276–284.
- 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* Lamark, 1819) como organismo indicador: 1991–2003. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.* 19: 31–39.
- Benedicto J, Martínez-Gómez C, Campillo J. 2005. Induction of metallothioneins in *Mullus barbatus* as specific biomarker of metal contamination: A field study in the western Mediterranean. *Cienc. Mar.* 31: 264–274.
- Besada V, Fumega J, Vaamonde A. 2002. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast: 1991–1999. *Sci. Total Environ.* 288: 239–253.
- César A, Marín L, Marín-Guirao A, Vita A. 2004. Amphipod and sea urchin test to assess the toxicity of Mediterranean sediments: The case of Portmán Bay. *Sci. Mar.* 68 (Suppl. 1): 205–213.
- Corsi I, Mariottini M, Menchi V, Sensini C, Balocchi C, Focardi S. 2002. Monitoring a marine coastal area: Use of *Mytilus galloprovincialis* and *Mullus barbatus* as bioindicators. *Mar. Ecol.* 23: 138–153.
- David CP. 2002. Heavy metal concentrations in marine sediments impacted by a mine-tailings spill, Marinduque Island, Philippines. *Environ. Geol.* 42: 955–965.
- De León AR, Más J, Guerrero J, Jornet J. 1985. Monitoring of heavy metals in superficial sediments and some marine organisms from the western Mediterranean coast. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.* 29: 321–326.
- Fernández B, Campillo J, Benedicto J, Martínez-Gómez C. 2003. Metallothionein levels in the mussel *Mytilus galloprovincialis* as a biomarker of heavy metal exposure on the Spanish Mediterranean coast. Fifth Iberian and Second Iberoamerican Congress on Environmental Contamination and Toxicology (CICTA), Abstract, p. 191.
- concentraciones encontradas en este estudio son menores que las que han sido publicadas para algunas áreas fuertemente contaminadas del Mediterráneo (Kucuksezgin *et al.* 2001, Corsi *et al.* 2002, Sunlu 2004, Storelli y Marcotrigiano 2005). Todas las concentraciones de metales en salmonete de fango medidas en este estudio están por debajo de los niveles máximos permitidos por el Reglamento de la Comisión Europea (CE, 1881/2006) en productos alimenticios. Sin embargo, las concentraciones de Pb en mejillones de Portmán están por encima del límite establecido (1.5 mg kg⁻¹ p.h.).
- La evaluación de la contaminación metálica indica que, a pesar de las tendencias decrecientes observadas, Portmán todavía puede considerarse como una de las áreas más contaminadas por Pb y Cd de toda la costa mediterránea de España, estando también moderadamente contaminada por Hg. Es sabido que la presencia en el medio marino de todos estos metales no esenciales produce toxicidad en los organismos, incluso en dosis muy bajas. En este sentido, nuestros resultados concuerdan con efectos biológicos subletales relacionados con la exposición metálica, descritos recientemente en mejillones y salmonetes de fango de Portmán (Benedicto *et al.* 2005, Fernández *et al.* 2003). Además, algunos bioensayos en la interfase sedimento-agua indicaron que el dragado de los sedimentos costeros de la bahía de Portmán podría producir toxicidad crónica o subcrónica en invertebrados marinos si los sedimentos contaminados son resuspendidos (César *et al.* 2004).
- Considerando las inminentes actuaciones de restauración y de recuperación de usos planificadas para el área de Portmán, que incluyen el dragado parcial y sellado de los sedimentos contaminados, así como la creación de un puerto deportivo y una nueva línea de playa, este estudio proporciona valiosa información en relación a la bioacumulación de metales en especies objetivo y puede contribuir a una mejor evaluación tanto de los cambios potenciales en la biodisponibilidad de metales traza y arsénico como del grado de exposición en organismos marinos que habitan en zonas próximas a la bahía de Portmán.
- Fernández N, Cesar A, González M, DelValls A. 2006. Level of contamination in sediments affected by the *Prestige* oil spill and impact on the embryo development of the sea urchin. *Cienc. Mar.* 32: 421–427.
- García C. 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia, España). Ph.D. dissertation, Technical University of Cartagena, Spain.
- Hawkins AJS, Bayne BL. 1992. Physiological interrelations and the regulation of production. In: Gosling F (ed.), *The Mussel Mytilus: Ecology, Physiology, Genetics and Culture*. Elsevier, London, pp. 171–222.
- Kucuksezgin F, Altay O, Uluturhan E, Kontas A. 2001. Trace metals and organochlorine residue levels in red mullet (*Mullus barbatus*) from the eastern Aegean, Turkey. *Water Res.* 35: 2327–2332.
- Maanan M. 2007. Biomonitoring of heavy metals using *Mytilus galloprovincialis* in Safi coastal waters, Morocco. *Environ. Toxicol.* 22: 525–531.

- Machias A, Labropoulou M. 2002. Intra-specific variations in resource use by red mullet, *Mullus barbatus*. Estuar. Coast. Shelf Sci. 55: 565–578.
- Manteca JI, Ovejero G. 1992. Los yacimientos Pb, Zn, Ag-Fe del distrito minero de la Unión-Cartagena, Bética Oriental. In: García-Guinea J, Martínez-Frías J (eds.), Recursos Minerales de España. CSIC, pp. 1085–1102.
- Marín-Guirao L, Cesar A, Marín A, Lloret J, Vita R. 2005. Establishing the ecological quality status of soft-bottom mining-impacted coastal water bodies in the scope of the Water Framework Directive. Mar. Pollut. Bull. 50: 374–387.
- Martín-Díaz ML, Riba I, Casado-Martínez MC, DelValls A. 2006. Bioavailability of metals in sediments from Spanish estuaries using *Carcinus maenas*. Cienc. Mar. 32: 412–420.
- Martínez-Frías J. 1997. Mine waste pollutes Mediterranean. Nature 388: p. 120.
- Pérez JG, Rodríguez C. 1989. Estudio de la contaminación marina entre Cabo de Palos y Cabo Tiñoso (SE España). Concentraciones de cadmio, plomo y cinc en sedimentos superficiales. Inf. Téc. Inst. Esp. Oceanogr. No. 80.
- Pirrie D, Camm GS, Sear LG, Hughes SH. 1997. Mineralogical and geochemical signature of mine waste contamination, Tresillian River, Fal Estuary, Cornwall, UK. Environ. Geol. 29): 58–65.
- Rainbow PS. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 31: 183–192.
- Ramade F. 1997. Conservation des écosystèmes méditerranéens. Enjeux et perspectives. Les Fascicules du Plan Bleu. No. 3.
- Rey J, Del Río VD. 1983. La plataforma continental Mediterránea, entre Cabo de Palos y Cabo Tiñoso: Morfología y estudios sísmicos de la cobertura sedimentaria. Inf. Téc. Inst. Esp. Oceanogr. No. 11.
- Riba I, Blasco J, Jiménez-Tenorio N, DelValls A. 2005. Heavy metal bioavailability and effects. I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW Spain). Chemosphere 58: 659–669.
- RNO. 2000. Tendances temporelles des teneurs en contaminants dans les mollusques du littoral Français. Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin. Ifremer/Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, pp. 9–32.
- Rodríguez C, Guerrero J, Jornet A. 1994. Distribución de Hg, Pb, Zn y Cu en salmonete de fango (*Mullus barbatus*). VII Seminario de Química Marina, Libro de resúmenes, pp. 299–306.
- Rodríguez C, Guerrero J, Benedicto J, Jornet A. 1995. Spatial distribution of the heavy metals in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Spanish Mediterranean coast. Rapp. Comm. Int. Mar. Médit. 34: 145.
- Storelli MM, Marcotrigiano GO. 2005. Bioindicator organisms: Heavy metal pollution evaluation in the Ionian Sea (Mediterranean sea, Italy). Environ. Monit. Assess. 102: 159–166.
- Sunlu U. 2004. Heavy metal monitoring in red mullet *Mullus barbatus* (L. 1758) from Izmir Bay (eastern Aegean, Turkey) 1999–2001. Rapp. Comm. Int. Mar. Médit. 37: 247.
- UNEP/FAO/IOC/IAEA. 1993. Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms. Reference Methods for Marine Pollution Studies. No. 6.
- UNEP/RAMOG. 1999. Manual on the biomarkers recommended for the MED POL biomonitoring programme. Athens.
- Vasquez JA, Matsuhira B, Vega MA, Pardo LM, Veliz D. 2000. The effects of mining pollution on subtidal habitats of northern Chile. Int. J. Environ. Pollut. 13: 2–25.

Recibido en febrero de 2008;
aceptado en julio de 2008.