

Títol del treball: Estudi dels metalls pesants en sargs (*Diplodus sargus*, L.) procedents de dues àrees pesqueres de la Costa Brava.

Estudiant: Marc Ragonnet Carrasco

Grau en: Biologia

Correu electrònic: ragonnetcarrascomarc@gmail.com

Tutor: Margarida Casadevall

Cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Margarida Casadevall

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): margarida.casadevall@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació

Aquest Treball Final de Grau s'ha dut a terme gràcies a la íntegra col·laboració de la Dra. Margarida Casadevall, qui ha sigut la meva tutora i la que m'ha proporcionat totes les dades necessàries per tal d'aconseguir una bona resolució. A més, li estic agraït per haver-me mostrat que la recerca en el camp de la biologia pot ser molt dura però també molt satisfactòria. Per tot això, he pogut gaudir fent aquesta memòria.

Resum:

A causa de la frenètica activitat antròpica, principalment la industrial, ha provocat que tots els oceans i mars del planeta pateixin un sever impacte ecològic. El mar Mediterrani no és una excepció, on la contaminació més present és produïda pels efectes dels ions metàl·lics pesants dissolts en les aigües. A més, el fet que presenti diverses instal·lacions destinades a l'aqüicultura a mar obert, ha provocat que es converteixi en un altre factor que ha afavorit la contaminació de les zones costaneres, afectant especialment a la fauna marina. En aquest estudi es va analitzar l'efecte de la contaminació per metalls pesants en exemplars de *Diplodus sargus* (L.) de dues zones costeres de la Costa Brava (nord-est de Catalunya). Atès que el sarg és conegut per tenir una dieta omnívora sense una especialització de preses, s'ha utilitzat com a bioindicador. Es va analitzar les concentracions d'arsènic (As), cadmi (Cd), crom (Cr), coure (Cu), mercuri (Hg), manganés (Mn), níquel (Ni), plom (Pb), seleni (Se), estany (Sn) i zinc (Zn) present en el teixit muscular. La majoria dels metalls pesants no van presentar una clara relació lineal respecte a la longitud total ni del pes (paràmetres morfomètrics) amb l'excepció del Hg, l'únic metall pesant que mostrava bioacumulació. La presència de més Cu en la zona pesquera amb una granja marina va suggerir que era per l'efecte contaminat de les instal·lacions. Excloent l'arsènic, crom, mercuri i seleni, la resta de metalls no es va observar que presentessin un risc per la salut. El percentatge més elevat d'individus altament contaminats (68,1%) va ser per As, seguit pel Hg (39,65%) i, finalment, pel Cr i Se (21,55%). Tot i que l'As fos el metall més abundant, van ser el Hg i el Cr els que presentaven un major potencial de risc per la salut, sobretot pels més vulnerables com són els infants i les dones embarassades. No obstant, els sargs de la Costa Brava poden ser consumits sense molta preocupació si el seu consum és moderat, ja que la concentració de Hg és similar a la dels grans bioacumuladors com són les tonyines i els peixos espasa.

Resumen:

A causa de la frenética actividad antrópica, principalmente la industrial, ha provocado que en todos los mares y océanos del mundo sufran un severo impacto ecológico. El mar Mediterráneo no es una excepción, donde la contaminación más presente es la producida por los iones metálicos pesados disueltos. Además, el hecho de que presente diversas instalaciones destinadas a la acuicultura a mar abierto ha provocado que se convierta en otro factor que ha favorecido a la contaminación de las zonas costeras, afectando especialmente a la fauna marina. En este estudio se estudió el efecto de la contaminación metálica en ejemplares de *Diplodus sargus* (L.) de dos zonas costeras de la Costa Brava (norte-este de Catalunya). Debido a que el sargo es conocido por su omnívora dieta sin especialización por las presas, se ha utilizado como bioindicador. Se analizaron las concentraciones de arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), selenio (Se), estaño (Sn) y zinc (Zn) presentes en el tejido muscular. La mayoría de los metales pesados no presentaron una clara regresión lineal respecto a la longitud total i el peso (parámetros morfométricos) con la excepción del Hg que fue el único que mostró bioacumulación. La presencia de más Cu en la zona pesquera con una granja marina sugirió que era por el efecto contaminante de las instalaciones. Excluyendo el arsénico, cromo, mercurio y selenio, los demás metales pesados no presentaron un riesgo para la salud. El más elevado porcentaje de individuos altamente contaminados (68,1%) fue por As, seguido por el Hg (39,65%) y, finalmente por el Cr y Se (21,55%). Aunque el As fue el más abundante, el Hg i Cr fueron los que presentaron un mayor potencial riesgo para la salud, sobre todo para los más vulnerables como son los niños i las embarazadas. No obstante, los sargs de la Costa Brava pueden ser consumidos sin gran preocupación si su consumo es moderado, ya que la concentración de Hg es similar a la de los grandes bioacumulares como lo son el atún o el pez espada.

Abstract:

Because of the frenetic anthropic activity, mainly the industrial one, oceans and seas all over the world have been suffering the huge impact, rising the levels of contamination every year. The Mediterranean Sea is not an exception and heavy metal ions dissolved in water are the most common form of pollution. Furthermore, the fact that it has several aquaculture infrastructures in open sea, has become one of the factors known to increase the metallic contamination of coastal areas, affecting especially marine fauna. In this study, we expose the effects of heavy metal contamination in different specimens of *Diplodus sargus* (L.) in two coastal areas of the Costa Brava (north-eastern of Catalonia) due to the fact that white seabream is known to have omnivorous diet and it does not present a prey specialization, is used in this research as a bioindicator. We analysed the concentrations of arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), mercury (Hg), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), selenium (Se), tin (Sn) and zinc (Zn) found in muscular tissue. Most of the toxic elements did not show a well-defined linear regression with the total length and the weight (both are morphometric parameters), the exception was *Hg*. It was the only pollutant that showed bioaccumulation. The presence of more *Cu* in the fishing area with a marine farm indicated the contamination effects that the installations produced. Excluding arsenic, chromium, mercury and selenium, the rest of heavy metals were not considered a health risk. Arsenic was the metal with the highest number of highly polluted individuals of white seabream (68,1%), followed by *Hg* (39,65%) and finally by *Cr* and *Se* (21,55%). Although *As* was the most abundant heavy metal, *Hg* and *Cr* were those with the higher potential danger for health, especially for the most vulnerable ones, such as children and pregnant women. Despite that, Costa-Brava white seabreams can be eaten without much concern if its consumption is moderated, considering *D. sargus* as other bioaccumulator fishes like tuna or swordfish.

Índex:

1. Introducció:	7
1.1. Context global: Contaminació per metalls pesants en els mars.	7
1.2. Context del Mediterrani:	8
1.3. Context del nord-oest del Mediterrani:	9
1.4. El sarg com a espècie d'estudi:	10
1.5. Riscs per la salut humana:	11
2. Objectives:	12
3. Metodologia:	13
3.1. Obtenció de les dades:	13
3.2. Obtenció de dades complementaries a la investigació:	14
4. Resultats:	16
4.1. Anàlisi de les concentracions de metalls pesants:	16
4.1.1. Resultats en funció dels paràmetres morfomètrics i la condició física:	17
4.1.2. Resultats en funció de la llargada dels individus:	22
4.2. Mapa de granges marines en el Mediterrani:	22
5. Discussió:	24
5.1. Metalls pesants:	24
5.2. Emplaçament de granges marines:	27
5.3. Futures línies d'investigació:	27
6. Ètica i sostenibilitat:	28
7. Conclusió:	28
8. Bibliografia i Webgrafia:	29

1. Introducció:

La pol·lució actual dels oceans i mars prové directament de l'activitat antròpica. Aquesta pol·lució es pot manifestar de diverses formes sent la més notòria l'eutrofització de les aigües per l'excés de matèria orgànica. També es produeix la contaminació per l'abocament de molècules altament reactives (fàrmacs, disruptors endocrins, antibiòtics, etc.) (Rodríguez-mozaz, Alvarez-muñoz, Serra, Huerta, & Barceló, 2017) o per ions metàl·lics pesants (Radakovitch et al., 2008).

1.1. Context global: Contaminació per metalls pesants en els mars.

Els metalls pesants en el medi marí no són exclusivament producte de la contaminació antròpica, sinó que molts d'ells formen part de complexos processos biogeoquímics de molts ecosistemes on es mantenen en equilibri (Bryan, 1971; Morillo, Usero, & Gracia, 2004). Els estuaris i els litorals són els que han patit més un desequilibri en les concentracions dels metalls pesants a causa de la contaminació metàl·lica, repercutint especialment a la fauna (Bryan, 1971; Tomlinson, Wilson, Harris, & Jeffrey, 1980).

Les principals fonts d'emissió dels ions metàl·lics en els mars prové dels sectors altament industrialitzats, seguits dels més poblats. En els dos casos, la contaminació es pot produir de dues maneres: la via directa i la indirecta. En el primer cas, es tracta de l'abocament directe de les aigües residuals cap als sistemes fluvials o marins. En el segon cas, la contaminació es produeix de diferents maneres, totes elles de forma difusa. Una forma és pel drenatge de les partícules prèviament corroïdes de materials de construcció (estructures metàl·liques, ciments, formigons, graves, sorres, etc.) per acció de la pluja. Una altra forma és per l'intercanvi gasós amb el medi aquàtic (Bryan, 1971; Tomlinson et al., 1980; Zhang & Wong, 2007). L'increment de diòxid de carboni en el mar ha comportat la seva acidificació i per tant, també ha desencadenat que es produeixi un augment de la concentració dels ions metàl·lics pesants (Passarelli, Ray, Cesar, DelValls, & Riba, 2018).

Els metalls pesants en el medi marí poden trobar-se en formes inorgàniques o orgàniques. Les formes inorgàniques són les més abundants en els sediments i en la columna d'aigua. Solen trobar-se en el bentos en forma de precipitat. Així mateix, no tots els metalls pesants tenen la mateixa presència i impacte en els mars. L'arsènic i el zinc són els metalls pesants que presenten la major concentració respecte els altres metalls pesants presents en els mars (Francesconi & Edmonds, 1998; Morillo et al., 2004).

L'impacte de la contaminació metàl·lica en la fauna marina s'ha manifestat en l'acumulació dels metabòlits secundaris que generen. Aquests són produïts com a forma de defensa contra la toxicitat dels ions metàl·lics un cop han siguts introduïts en el cos. Un exemple és l'arsenobetaina $[(\text{CH}_3)_3\text{As}+\text{CH}_2\text{COO}^-]$ que presenta menor toxicitat que l'arsènic a més de ser una molècula de fàcil excreció (Francesconi, 2010). Altres metalls en canvi, presenten formes orgàniques de molt difícil excreció, fent així que es considerin metalls amb caràcter de bioacumulació. Un exemple és el mercuri que sol trobar-se dins dels organismes en forma de metilmercuri [MeHg] (Guardiola et al., 2016).

La incorporació dels metalls pesants dins l'organisme es produeix principalment per l'exposició al medi contaminat, sent la pell i les brànquies els òrgans amb més facilitat d'absorció dels elements tòxics (Mohammed et al., 2012). D'aquesta manera, els organismes vinculats al bentos són els més exposats i els que presenten una major concentració de metalls pesants, sobretot aquells que habiten en substrats sorrencs o argilosos; un exemple són els bivalves filtradors (Usero, Morillo, & Gracia, 2005). Per contra, els organismes marins que tenen una poca o nul·la vinculació del bentos, incloent-hi la font d'alimentació, presenten una menor acumulació de metalls pesants com són els peixos pelàgics (Caçador et al., 2012). Per aquest motiu,

s'utilitzen els animals marins bentònics com a bioindicadors sobre la condició ecològica de les masses d'aigües costaneres.

1.2. Context del Mediterrani:

En el mar Mediterrani les principals fonts d'origen natural de metalls pesants són: els minerals presents en les roques que per l'erosió de l'aigua són arrossegats als sistemes fluvials, l'entrada del flux d'aigua de l'oceà Atlàntic per l'estret de Gibraltar i per la precipitació de les partícules sorrenques provinents del desert del Sàhara (Martin, Elbaz-poulichet, Guieu, Löye-Pilot, & Han, 1989).

Segons la UNEP-MAP (2012), en els països mediterranis les emissions de metalls pesants per acció antròpica es produeixen per via atmosfèrica i per via aquàtica. En l'atmosfèrica el Hg i el Cu procedeixen de les activitats de les indústries del ciment, l'As, Cd i Ni de les plantes d'energia i el Pb i Zn de les indústries metal·lúrgiques. Per via aquàtica, el Hg, As i Pb provenen de les indústries productores de fertilitzants, el Ni i Zn de les indústries metal·lúrgiques, el Cd i Cu de les indústries químiques i per les plantes de tractament d'aigües residuals. El Cr prové de les plantes refinadores de petroli que s'emeten per via atmosfèrica i aquàtica. A part dels centres industrials, els metalls pesants en el Mediterrani també provenen de les activitats marítimes. Les dues principals són el transport marítim i les instal·lacions destinades a l'aqüicultura.

L'efecte de les pintures antiadherents en el medi marí és alarmant. La simple presència d'embarcacions amb recobriment antiadherent pot incrementar de forma exponencial la concentració de certs metalls pesants, especialment el coure i el zinc (Alzieu & Claidde, 1993; Turner, Singh, & Richards, 2009). El despreniment de la pintura de les embarcacions es pot produir de diferents maneres. La primera és per l'efecte de l'onatge contra les embarcacions. La segona és per l'onatge que les embarcacions produeixen al desplaçar-se i la tercera, amb menor impacte, és per l'erosió que produeix la pluja (Jessop & Turner, 2011).

La toxicitat de les pintures antiadherents ve a causa de les molècules biocides que presenten, fent així que a nivell global es regulessin i prohibissin l'ús de pintures que demostrassin una elevada toxicitat; un exemple és el *Tributil-estany* o *TBT*, que van prohibir. A més, també es va realitzar una regulació d'aquells recobriments que continguessin molècules amb estany a causa del seu gran impacte ambiental. Tot això, no s'ha realitzat un sever control sobre aquelles pintures que presenten biocides amb coure, fent així que actualment sigui la tipologia de recobriment més utilitzat (Dafforn, Lewis, & Johnston, 2011).

Les instal·lacions marines, igual que les embarcacions, presenten un recobriment de pintura antiadherent. D'aquesta forma, també pateixen els mateixos processos que propicien el despreniment de partícules (Loucks, Smith, Fisher, & Brian Fisher, 2012). A més, tal i com va demostrar Kalantzi et al. (2016), la fauna marina és la més vulnerable a una llarga exposició de les pintures de les instal·lacions. Això ho van concloure després de la anàlisi de les concentracions d'aquells organismes que van estar més temps exposats a les estructures. Van observar que, al final, els organismes presentaven una concentració d'ions metàl·lics similar a la que les estructures podien emetre per la degradació de les pintures.

No només els revestiments són la font de difusió dels metalls pesants dels sistemes d'aqüicultura sinó que també ho és l'aliment que s'administra a les espècies cultivades. Ferreira et al. (2008) va observar que independentment de la tipologia de pinso que s'utilitza per alimentar les diferents fases de creixement dels peixos, el coure era el metall que presentava la major concentració que la resta. A més, la concentració del coure era la mateixa entre les diferents tipologies de pinsos. Com a conseqüència, els sediments just a sota de les instal·lacions contenen una gran concentració de matèria orgànica com de metalls pesants, sobretot de coure i zinc. A més, les condicions dels sediments solen ser o d'hipòxia o anòxia; demostrant així l'impacte que produeixen les granges marines (Chou, Haya, Paon, Burr ridge, & Moffatt, 2002).

1.3. Context del nord-oest del Mediterrani:

En el nord-oest del Mediterrani es va descriure el riu *Rhône* com el principal emissor de contaminació a causa que el propi riu segueix sent receptor dels diferents fluxos de contaminació provinent de la terra durant tot el seu recorregut, sent tant el tram baix com la desembocadura les zones més contaminades (Roussiez, Aloisi, Monaco, & Ludwig, 2005; Santiago et al., 1994). Tot i així, Radakovitch et al. (2008) van observar posteriorment que la difusió de metalls pesants en el Golf de *Lyon* no provenia íntegrament del *Rhône*, sinó que la seva aportació era mínima. Van descriure que els cursos fluvials que més metalls pesants aportaven al mar eren tots aquells que presentaven una clara estacionalitat hidràulica. Aquests cursos fluvials estaven molt marcats per la climatologia mediterrània fent així que en períodes de sequera el seu cabal sigues mínim i que en èpoques de pluges aquest sigues molt turbulent. D'aquesta manera, l'emissió dels contaminants en el mediterrani sigui molt més intensa en els cursos fluvials que presenten una forta estacionalitat que aquells que són constant.

Les partícules metàl·liques que són abocades al golf de *Lyon* són transportades pel corrent marítim del nord, tal i com indica la *Figura 1*, cap als territoris catalans, valencians i els balearics. La seva dispersió és més ràpida amb acció dels vents, sobretot la Tramuntana, les tempestes o els temporals (Roussiez et al., 2005, 2006).

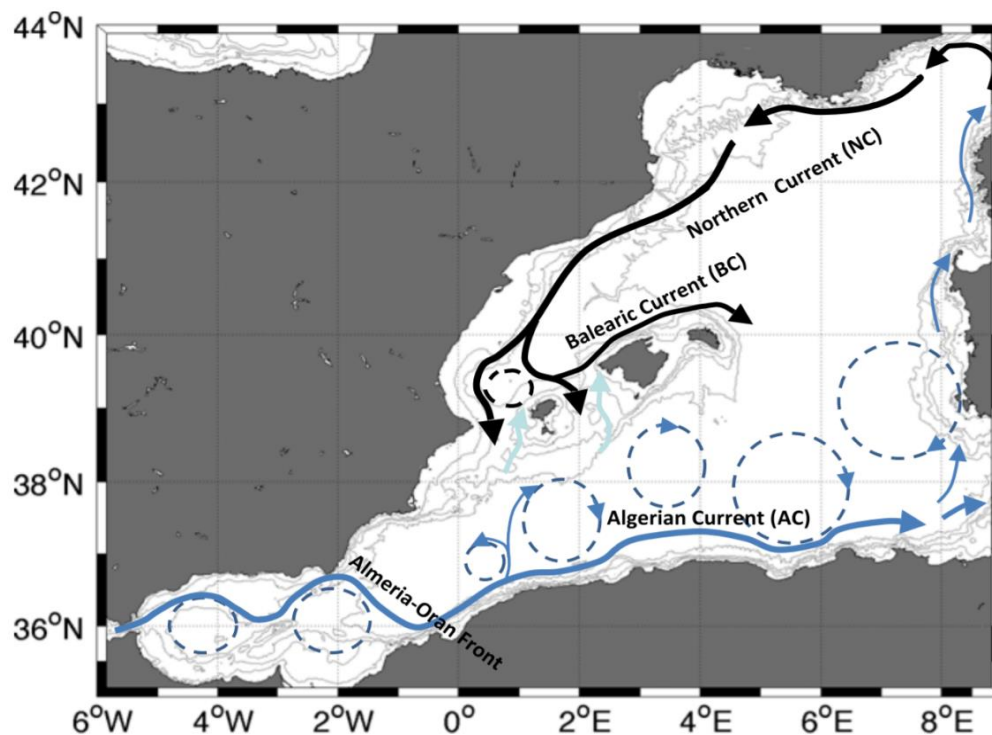


Figura 1: Mapa del corrents marins que es produeixen en el Mar mediterrani occidental. En negre els corrents procedents de les aigües del nord del mediterrani, en blau els que procedeixen del flux de l'atlàntic. Font: Balbín et al. (2014)

En la zona nord-est de Catalunya, més concretament la Costa Brava, existeixen les mateixes fonts de contaminació per metalls pesants. Si més no, l'aportació de metalls pesants que aporta el riu Muga, riu principal de la comarca de l'Alt Empordà amb desembocadura en el golf de Roses, és pràcticament nul·la en comparació a la que s'emet per difusió de les zones altament poblades (Empuriabrava, Santa Margarida i Roses respectivament) que estan al nord del golf (Bach et al., 1998).

1.4. El sarg com a espècie d'estudi:

Diferents autors han utilitzat el sarg (*Diplodus sargus*, Linnaeus 1758) com a espècie tipus per estudiar els efectes de la contaminació per metalls pesants sobretot en el mar Mediterrani i en l'oceà Atlàntic (Afonso et al., 2018; Andersen & Depledge, 1997; Bouchouca, Brach-Papa, Gonzalez, Lenfant, & Darnaude, 2018; Carvalho, Santiago, & Nunes, 2005; Ferreira et al., 2008).

La distribució geogràfica de *D. sargus* és principalment tota la línia costanera del mar Mediterrani. També s'estén per la costa oriental de l'oceà Atlàntic des de les illes Canàries fins a la Bretanya francesa i a la costa sud-oest del mar Negre (Bauchot & Schneider, 1987).

Els sargs adults (*Figura 2*) presenten una longitud mitjana de 220mm, encara que s'han observat exemplars que poden arribar als 450mm. Per aquests exemplars tan grans es va estimar que l'edat era de 10 anys (Bauchot & Schneider, 1987). Els sargs poden presentar hermafroditisme proteràndric però és més freqüent que es mantinguin amb el sexe de naixement. La maduresa sexual en sargs es comença a observar quan els individus assoleixen els 20cm de llarg (Benchalel & Kara, 2013; Gordo & Molí, 1997). Només es poden comercialitzar legalment aquells individus que assoleixen els 230mm de longitud total ("Tallas mínimas autorizadas/comerciales," 2018).



Figura 2: Exemplar de D.sargus de 20cm localitzat en un fons rocós a 12m de profunditat de La Revellata, Còrsega. Font: LE BRIS (2014)

D. sargus es caracteritza per ser un peix omnívor diürn que presenta una dieta molt variada. Aquesta sol canviar amb les fase de creixement, però sol incloure algues, posidònia, poliquets, gasteròpodes i amfípodes. Quan són adults, els sargs presenten un canvi de dieta i inclouen els equinoderms (Merciai, Rodríguez-Prieto, Torres, & Casadevall, 2018; Santos, Afonso, Figueiredo, Barreiros, & Morato, 2005). Els sargs solen alimentar-se de bents, entre els 10 – 50m de fundaria, on tenen un solapament de nínxol amb dues espècies del mateix gènere, *D. vulgaris* i *D. puntazzo*. Tot i així, les tres espècies del gènere *Diplodus* presenten preferències diferents en els hàbitats on van a alimentar-se, amb l'excepció de les fases juvenils (Sala & Ballesteros, 1997).

Els sargs al ingerir una presa, també ingereixen les substàncies nocives que l'organisme ha anat acumulant del medi i les que ha produït, fent així part d'elles puguin ser absorbides. Per això dins dels sargs hi podem trobar diferents metabòlits secundaris tòxics i diversos metalls pesants.

En les costes occidentals d'Itàlia els exemplars de sargs han incorporat en la seva dieta les algues invasores *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* i *C. taxifolia*. Aquestes algues de proliferació ràpida contenen un metabòlit secundari tòxic, la *caulerpina*, que pot ser la causa d'una alteració en l'organisme donant una resposta oxidativa en certes proteïnes. La *caulerpina* també presenta un efecte en la composició de lípids en la musculatura. D'aquesta manera, s'ha atribuït a la molècula l'efecte de produir un fort enduriment de la carn un cop es posa a coure (Felline et al., 2012, 2014; Gorbi et al., 2014; Terlizzi et al., 2011).

No obstant, aquest fenomen insòlit també s'ha documentat en les costes catalanes amb la diferència que només la *C. racemosa* var. *cylindracea* recentment ha començat la seva expansió. A més, els anàlisis dels continguts estomacals de diversos exemplars de sargs de la costa catalana confirmen que no la ingereixen (Barceló-Armada, 2016; Merciai et al., 2018).

Una font possible de contaminació que pot presentar els individus de *D. sargus* és a partir de la ingesta de *Posidonia oceanica*. Aquesta planta vascular marina presenta en els seus teixits elevades concentracions metabòlits secundaris toxicològics (Hay & Fenical, 1992) com també de metalls pesants (Warnau et al., 1995). Els metalls pesants més presents en *P. oceanica* són el níquel, zinc, cadmi i coure, els quals presenten un elevat potencial acumulatiu a causa de la seva estabilitat dins dels teixits (Roca, Romero, Farina, Martínez-Crego, & Alcoverro, 2017).

La ingesta de preses animals també és una de les fonts de contaminació directe que poden obtenir els sargs. Aquest fet és a causa de l'elevada concentració de metalls pesants que contenen, fent així que en els individus de sarg es pot manifestar com una biomagnificació de certs elements. Un exemple de presa amb una elevada capacitat d'acumular metalls pesants és l'equinoderm *Paracentrotus lividus* (Warnau et al., 1998, 1995)

1.5. Riscs per la salut humana:

El consum de peix i marisc forma part essencial de la dieta mediterrània perquè són aliments que aporten elements essencials molt beneficiosos per la salut (Olmedo, Hernández, et al., 2013). No obstant, també són aliments que presenten elevades concentracions de metalls pesants, fent així que una ingesta no moderada pugui provocar patologies (Olmedo, Pla, et al., 2013).

Per si sols els metalls pesants no presenten un efecte toxicològic ni sanador en l'organisme. La toxicitat d'un element es pot manifestar quan presenta una elevada concentració, quan ha format metabòlits secundaris nocius o perquè interacciona amb altres metalls pesants. De forma antagònica, els efectes beneficiosos es manifesten quan presenten concentracions baixes, formen part de molècules de rutes metabòliques clau o perquè la interacció amb altres elements pesants provoca un efecte de neutralització (Hamilton, 2004). Aquest efecte s'ha observat que es produeix entre el seleni i l'arsènic; l'element que està en menor concentració neutralitza l'altre (Sun et al., 2014). La relació molar que presenta el Se amb el Hg és de vital importància per la salut per evitar els problemes de malformació nerviosa que pot produir el Hg en fetus, nadons i infants. La proporció molar Se:Hg en els aliments per evitar els problemes ha de ser superior a 1 (Pelletier, 1985; Peterson et al., 2009; Ralston, 2008).

L'estudi de Llobet, Falcó, Casas, Teixidó, & Domingo (2003) de la ingesta diària de metalls pesants (As, Cd, Hg i Pb) a la població catalana, diferenciant edat i sexe, va determinar que la major ingesta de metalls pesants es produïa en els homes adults. Per aquest motiu els va utilitzar com a referència. La ingesta diària aproximada era de: 223,6 µg/dia d'As, 15,7 µg/dia de Cd, 21,2 µg/dia de Hg i 28,4 µg/dia de Pb. Posteriorment, Falcó, Llobet, Bocio, & Domingo (2006) van estudiar la ingesta diària que suposava únicament la ingesta de peix i marisc ja que era la principal font de metalls pesants en la dieta catalana. La ingesta en homes adults va ser: 217,7 µg/dia de As, 1,34 µg/dia de Cd, 9,89 µg/dia de Hg i 2,48 µg/dia de Pb.

En tot cas, els dos resultats asseguraven que la ingesta dels metalls tòxics setmanal no sobrepassaven els límits establerts per els organismes governamentals. Segons el reglament europeu sobre contaminants en els aliments (EU, 2006) el límit tolerable que pot presentar el plom (Pb) en els peixos és 300µg·kg⁻¹, el cadmi (Cd) és de 50µg·kg⁻¹ i l'estany és de 50.000µg·kg⁻¹. A més, determinen que el límit de mercuri que poden tenir els organismes és de 500µg·kg⁻¹ pes fresc amb excepció d'aquells peixos amb una elevada capacitat de bioacumulació (com la tonyina, el peix espasa, taurons i rajades) que és de 1.000µg·kg⁻¹ pes fresc. El report de la *Food and Agriculture Organization of the United Nation* i la *World Health Organization* (FAO/WHO, 2007) estableix que el límit tolerable d'arsènic inorgànic (As) és de 15 µg·kg⁻¹ (massa corporal) però no estipulen un límit a l'As orgànic. Però altres institucions governamentals fora de l'EU, estipulen que el límit d'As (orgànic i inorgànic) en peixos és entre els 2000 i 3500 µg·kg⁻¹ (Alonso-Díaz, 2019). El seleni en aliments està limitat a 400µg·kg⁻¹ (NIH, 2016). El límit del coure (Cu) és 30.000µg·kg⁻¹, el crom (Cr) és 100µg·kg⁻¹ i el níquel (Ni) és 5000µg·kg⁻¹ (Alonso-Díaz, 2019).

Les autoritats governamentals sobretot posen èmfasi a l'exposició de mercuri setmanal, ja sigui inorgànic o en metil-mercuri. Aquesta no pot superar els 1,6µg·kg⁻¹ especialment en infants i dones embarassades, tal com exposa la *European Food Safety Authority* (EFSA, 2015).

2. Objectives:

The main objective of this study is to compare the concentrations of different heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn and Zn) found in muscular tissue of white seabream (*Diplodus sargus*) between two north-western areas of Mediterranean Sea (Roses and Palamós). This comparison has the intention to show if the fishes present significant difference in relation of the area which inhabit. Therefore, we are going to evaluate if *D. sargus* has become harmful to human health due to the exposition of heavy metals.

The second objective is to discuss if the aquaculture infrastructure placed in Rosas have a direct effect on the white seabreams heavy metals' content. Also, we are going to explore other localizations which have similarities with the study area.

3. Metodologia:

Aquest treball segueix la línia d'investigació de Casadevall, Rodríguez-Prieto, & Torres (2017) sobre l'estudi ecològic dels exemplars de *D.sargus* en les àrees pesqueres de Roses i Palamós (Figura 3) en relació a la contaminació per metalls pesants.

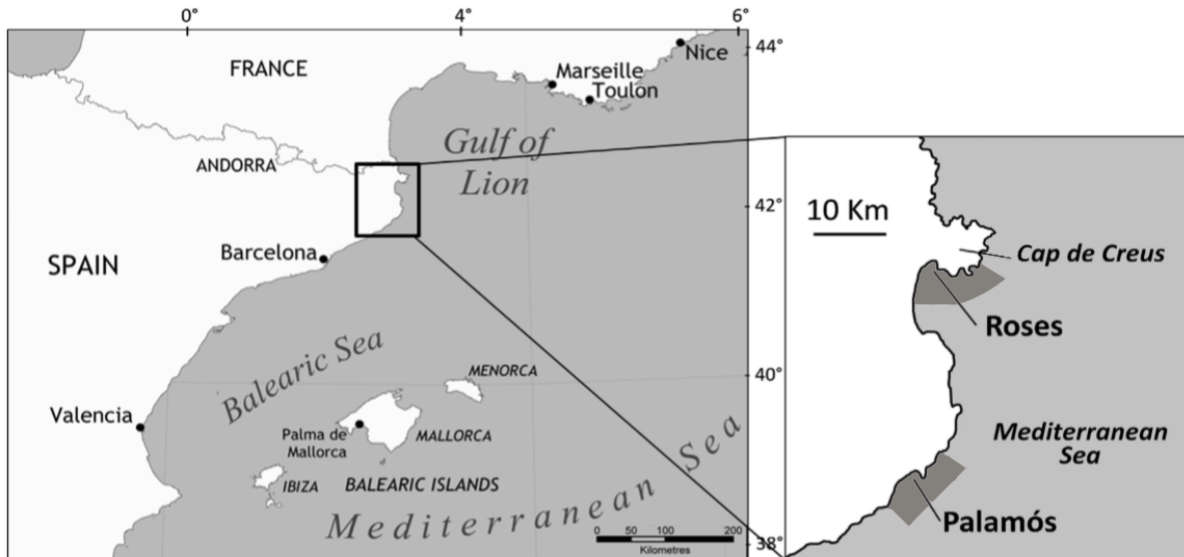


Figura 3: Mapa de les àrees d'estudi. Les zones més fosques representen les àrees aproximades de pesca que presenten els dos principals ports comercials de la Costa Brava. Mapa modificat de Merciai et al. (2018)

3.1. Obtenció de les dades:

La base de dades es va construir a partir dels diferents valors que presentaven l'anàlisi de metalls en teixit muscular dels diferents exemplars de *D. sargus*. De 116 exemplars de *D.sargus* que van ser pescats en el període 2016-2018, 66 provenien de la zona de Roses i 50 de la zona de Palamós. Es van analitzar els diferents metalls: arsènic (As), cadmi (Cd), crom (Cr), coure (Cu), mercuri (Hg), manganés (Mn), níquel (Ni), plom (Pb), seleni (Se), estany (Sn) i zinc (Zn). També es va anotar la longitud total (LT), el pes total (PT) i el pes eviscerat (PE) de tots els individus.

Part de la base de dades estava composta per les dades que van utilitzar Casadevall, Rodríguez-Prieto, & Torres (2017) en la seva investigació. Els exemplars que van utilitzar provenien de les confraries de pescadors dels dos ports durant el període 2016 -2017. Posteriorment, es va ampliar la base de dades amb individus pescats en les costes litorals dels dos ports utilitzant la metodologia tradicional de pesca amb canya. Aquests nous individus van ser pescats al llarg del 2018 per l'equip de recerca de la Dra. Casadevall.

Per l'estudi es va utilitzar dos nous paràmetres, la condició física (Kn) i la proporció molar Se:Hg. La Kn és la relació entre el pes dels individus i la seva longitud. Aquest factor indica l'estat saludable de l'animal i es calcula a partir de l'equació de Le Cren (1951). $Kn = P / a \cdot L^b$, on P és el pes total, L la longitud total i a i b són constants. La proporció molar del Se i Hg es va obtenir a partir de la divisió de les concentracions en el teixit muscular per les seves masses atòmiques, 78,9 i 200,59 respectivament (Burger & Gochfeld, 2011).

Els metalls es van analitzar a partir d'una proporció de teixit muscular entre 150 i 250 mg (pes fresc). Posteriorment es va procedir a la digestió dels teixits amb HNO₃ (2ml) i H₂O₂ (1ml) (Merck, Suprapure) a 90°C al forn durant tota la nit. Posterior a la digestió, les mostres es van diluir amb 30ml d'aigua Milli-Q. La quantificació dels metalls es va realitzar a partir d'un *inductively coupled plasma-mass spectrometry* (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000). Per validar els resultats es va utilitzar com a referència els valors *Squalus acanthias*

de fetge (DOLT-3) i múscul (DORM-2) (National Research Council, Canada). Els límits de detecció es van realitzar a partir de blancs. Els límits de detecció van ser inferiors a 0,1ng/ml per cada element. Les taxes de recuperació van ser del 90 al 110%. El procés analític dels metalls pesants es va realitzar en el CCiTUB (Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona).

Les dades es van processar estadísticament utilitzant el software R, versió 3.5.3 (The R Foundation, 1999). Per la realització de les ANOVA i ANCOVA es va utilitzar el paquets estadístic *car*. Per fer les regressions lineals es van utilitzar el paquet *car* i *Mass*.

Les ANCOVA es van utilitzar per tal de determinar si hi havia diferències entre les dues zones d'estudi en funció dels diferents metalls pesants amb l'efecte d'utilitzar com a cofactor els paràmetres fisiològics. D'aquesta manera també es podria observar la relació que tenen els metalls pesants dins l'organisme i els paràmetres fisiològics. Les ANOVA, en canvi, únicament van ser utilitzades per comparar la concentració dels metalls pesants amb els individus que presentaven la talla mínima comercial i aquells que n a més del factor de la condició física. Les regressions es van realitzar per observar relacions amb la proporció molar Se:Hg i els paràmetres fisiològics.

3.2. Obtenció de dades complementaries a la investigació:

Per conèixer l'estat ecològic de les aigües de la zona d'estudi en qüestió als metalls pesants, es va utilitzar les dades que ens ha proporcionat l'Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries (IRTA) (Rambla Alegre, 2018). Les dades presenten les diferents concentracions dels metalls pesants (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb i Zn) que van analitzar en diferents bioindicadors per tota la costa Catalana al llarg de 3 anys consecutius (*Taula 1*).

De totes les espècies que l'IRTA va analitzar, es va escollir a *Mytilus galloprovincialis* com a bioindicador de l'estat de les aigües costeres superficials, a *Bolinus brandaris* com a bioindicador general de l'estat del bentos i, de forma més específica, a *Donax trunculus* com a bioindicador del bentos sorrencs del golf de Roses i a *Paracentrotus lividus* com a bioindicador de fons rocosos de la Costa Brava a més ser presa dels sargs adults.

Es va realitzar una cerca de les granges de peixos, sobretot de llobarro (*Dicentrarchus labrax*) i d'orada (*Sparus aurata*), que estan operatives i clausurades en la costa Catalana en les últimes dècades, sobretot per conèixer si en les dues zones d'estudi existeixen instal·lacions i com poden estar relacionades amb la concentració d'algun metall pesant en sargs. Es va consultar en el Diari oficials de Catalunya (Generalitat de Catalunya, 2013).

També es va cercar en els Diaris Oficials del País Valencià (Generalitat Valenciana, 2005), de Murcia (Región de Murcia, n.d.) i d'Andalusia (Junta de Andalucía, 2003) per poder extrapolar els resultats obtinguts a altres punts de la costa ibèrica mediterrània. A més, es va complementar la cerca amb el mapa de les localitzacions geogràfiques de les instal·lacions d'aqüicultura en el mar Mediterrani que van generar Trujillo, Piroddi, & Jacquet (2012).

Taula 1: Taula resum generada a partir dels resultats de les analítiques realitzades per l'IRTA sobre el valor de la concentració de metalls pesants de les masses d'aigua de la costa catalana a partir de diferents bioindicadors. Totes les concentracions dels metalls estan expressades en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (pes fresc).

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Mytilus galloprovincialis</i>										
(N=32)	Mean	3345,31	105,63	186,56	633,44	21,25	1775,31	137,81	185,94	17310,00
	SD	± 1881,51	± 58,64	± 370,11	± 236,01	± 12,12	±1950,19	± 161,64	± 137,04	± 8212,99
	Max	9210,00	190,00	2100,00	980,00	50,00	8280,00	430,00	630,00	37950,00
	Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Bolinus brandaris</i>										
(N=20)	Mean	35692,50	1921,50	1307,50	24192,50	182,50	2141,50	1460,50	361,00	146425,00
	SD	± 11775,77	± 1498,4	± 993,82	±15492,73	± 101,61	±1384,56	± 931,24	± 192,08	±58200,95
	Max	54880,00	6340,00	4490,00	64320,00	550,00	6190,00	3100,00	820,00	284170,00
	Min	21340,00	290,00	260,00	7490,00	80,00	0,00	470,00	120,00	58750,00
<i>Donax trunculus</i>										
(N=6)	Mean	3325,00	6,67	235,00	1890,00	16,67	1658,33	30,00	138,33	11130,00
	SD	± 530,39	± 8,17	± 121,94	± 682,17	± 12,11	± 917,22	± 73,49	± 62,42	± 2811,98
	Max	3840,00	20,00	470,00	2620,00	40,00	2520,00	180,00	70,00	15470,00
	Min	2660,00	0,00	150,00	950,00	10,00	0,00	0,00	220,00	7690,00
<i>Paracentrotus lividus</i>										
(N=7)	Mean	8235,71	554,29	1654,29	4608,57	15,71	9972,86	1141,43	1271,43	37464,29
	SD	± 8917,68	±1150,36	±1594,33	± 8614,7	± 7,87	±9725,31	± 777,42	± 836,79	±46147,32
	Max	28410,00	3160,00	5200,00	24110,00	30,00	30770,00	2640,00	2300,00	141200,00
	Min	3970,00	60,00	650,00	970,00	10,00	1750,00	580,00	320,00	13690,00

4. Resultats:

De 116 exemplars de *D.sargus* que van ser pescats en el període 2016-2018, 66 provenien de la zona de Roses i 50 de la zona de Palamós. La mitjana de longitud va ser de 255,89mm. Les mostres estaven entre els 120 i 530mm de longitud. En qüestió al pes eviscerat (PE), la mitjana total va ser de 330,97 g , amb un rang entre els 24,45 i 793,93g (*Taula 2*).

4.1. Anàlisi de les concentracions de metalls pesants:

Els valors de les concentracions dels metalls pesants (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn i Zn) obtinguts en teixit muscular es poden veure resumides en la *Taula 2*.

Taula 2: Taula resum de les diferents concentracions de metalls pesants presents en el teixit muscular de *Diplodus sargus* de les dues àrees pesqueres de Roses i Palamós. Les concentracions dels metalls estan expressats en $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ (pes fresc). També estan resumits els valors de longitud total (LT) en mm i del pes eviscerat (PE) en g. En la taula estan representats els resums parcials de cada àrea com el total de les mostres.

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Zn	LT	PE
Àrea de Roses														
(N=66)	Mean	8188,36	5,34	202,01	274,35	351,34	308,01	28,01	16,62	290,68	7,10	4071,88	235,47	281,87
	SD	± 6095,53	± 7,77	± 532,92	± 258,00	± 398,35	± 471,32	± 53,03	± 22,68	± 75,49	± 7,49	± 1149,04	± 57,27	± 184,15
	Max	23526,70	48,62	329,59	1595,46	2270,60	2177,50	393,36	90,74	506,05	39,86	7626,47	330,00	601,45
	Min	485,40	0,06	5,77	74,48	13,51	3,97	0,36	0,12	93,65	0,23	2359,59	120,00	24,45
Àrea de Palamós														
(N=50)	Mean	5829,51	2,37	59,59	224,94	703,34	239,43	29,24	20,81	363,29	5,68	3756,46	282,84	395,78
	SD	± 4243,16	± 2,79	± 52,79	± 93,26	± 586,32	± 494,73	± 42,55	± 23,65	± 121,90	± 5,50	± 1182,50	± 67,05	± 200,69
	Max	15962,89	16,48	3459,41	530,40	1948,80	3442,47	218,52	88,92	626,22	33,92	7517,99	530,00	793,93
	Min	549,02	0,09	10,12	70,26	18,31	52,68	0,64	1,49	140,77	0,69	2211,30	150,00	55,30
Total														
(N=116)	Mean	7171,61	4,06	120,98	253,06	503,06	278,45	28,54	18,42	321,98	6,49	3935,92	255,89	330,97
	SD	± 5481,69	± 6,30	± 357,21	± 204,78	± 516,54	± 480,64	± 48,59	± 23,10	± 104,19	± 6,71	± 1169,04	± 65,76	± 198,84
	Max	23526,70	48,62	3459,41	1595,46	2270,60	3442,47	393,36	90,74	626,22	39,86	7626,47	530,00	793,93
	Min	485,40	0,06	5,77	70,26	13,51	3,97	0,36	0,12	93,65	0,23	2211,30	120,00	24,45

Dels metalls analitzats del total de la mostra, es va observar que ni el Cd, Cu, Ni, Pb i Sn superaven els seus límits legals tolerables. En el cas del Cd es va obtenir que un únic individu presentava una concentració molt propera al límit legal de $50\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Aquesta era de $48,62\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$.

Un 68,1% dels individus de sargs (79 concretament) presentaven una concentració superior al límit tolerable d'As ($3.500\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$). El valor més elevat va ser de $23.526,70\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$. El Cr i el Se van presentar que un 21,55% dels individus totals (25 individus) tenien una concentració dels metalls superior al límit legal tolerable, $100\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ i $400\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ respectivament. Es va observar concretament que les concentracions de Cr en els sargs era força alarmant ja que dos individus presentaven concentracions de $3.459,41$ i $1.577,19\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$. A més que per aquest metall, es va obtenir que la mitjana de l'àrea de Roses com la total superaven el límit legal tolerable.

El 39,65% dels sargs pescats presentaven una concentració de Hg superior a la legalment permessa per peix blanc ($500\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$). A més, es va observar que el 17,24% del global presentaven una concentració de Hg superior a la que presenten els peixos amb un gran poder de bioacumulació ($1000\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$). El valor més elevat que es va detectar era de $2270,60\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$.

També es va observar com per a cada metall pesant existia una elevada fluctuació en les concentracions, fent així que sorgís una elevada desviació estàndard. A més, aquest efecte no només es va observar en el conjunt de mostres sinó que també era present en les mostres parcials.

4.1.1. Resultats en funció dels paràmetres morfomètrics i la condició física:

Els resultats de les diferents ANCOVA per a cada metall utilitzant el pes eviscerat (PE) com a cofactor van ser que el Cr, el Cu, el Mn, el Ni, el Pb i el Se presentaven diferències significatives entre les dues zones pesqueres (p -valor $< 0,05$). Els resultats de les ANCOVA es mostren en la *Taula 3*.

Taula 3: Taula amb els valors obtinguts de les ANCOVA realitzades amb l'àrea pesquera com a factor categòric sobre la concentració de metalls pesats analitzats en teixit muscular de *D. sargus*. S'ha utilitzat el pes eviscerat (PE) com a covariable. Tan les concentracions dels elements com el pes eviscerat es van \log_{10} transformar. La interacció es considerava significativa quan P -valor $> 0,1$. Posteriorment la significació de l'ANCOVA va ser establerta com P -valor $< 0,05$. Valors significatius en negreta.

	As			Cd			Cr			Cu		
	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df
Àrea	0,470	1	0,055	1,162	1	0,032	1,766	1	0,001	0,073	1	0,230
PE	0,072	1	0,448	1,850	1	0,007	1,600	1	0,002	0,431	1	0,004
Àrea X PE	0,030	1	0,627	1,790	1	0,008	0,237	1	0,226	0,001	1	0,887
Error	14,094	113	—	27,517	112	—	18,075	113	—	5,649	113	—
	Hg			Mn			Ni			Pb		
	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df
Àrea	0,517	1	0,039	0,004	1	0,888	0,238	1	0,320	3,329	1	0,001
PE	11,904	1	$< 2,2e^{-16}$	1,369	1	0,006	1,008	1	0,042	4,674	1	1,252e⁻⁴
Àrea X PE	0,611	1	0,025	0,210	1	0,275	0,182	1	0,385	0,376	1	0,262
Error	13,314	112	—	19,754	113	—	26,992	113	—	33,452	113	—
	Se			Sn			Zn					
	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df	R ² Aj.	SS	df			
Àrea	0,102	1	0,015	0,277	1	0,125	0,079	1	0,016			
PE	0,182	1	0,013	4,426	1	$1,050e^{-8}$	0,221	1	$8,420e^{-5}$			
Àrea X PE	0,003	1	0,696	0,367	1	0,075	0,086	1	0,012			
Error	1,898	113	—	13,101	113	—	1,489	112	—			

Es va determinar que l'As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Se presentaven un patró lineal amb el PE similar entre les dues zones de pesca (interacció *Àrea X PE* $> 0,1$). Si més no, no es va poder dir que les relacions entre els metalls i el PE fos molt representable ja que es va observar que cap d'ells presentaven una R² ajustada superior al 0,2. Tot i així, el Cr, Ni, Pb i Se eren més presents en la zona de Palamós. En canvi, el Cu i Mn eren més presents en la zona de Roses. Es va observar que l'As presentava concentracions similars en les dues zones (p -valor $> 0,05$).

En relació als altres elements metàl·lics, Cd, Hg, Sn i Zn, es va comprovar que no presentaven una interacció significativa en relació a l'àrea pesquera i la covariable. D'aquesta manera, no es va poder considerar els valors obtinguts en el testos estadístics com a certs. Tot i així, el Cd i el Hg van presentar valors R² ajustada prou significatives (0,447 i 0,696 respectivament) per tal de presentar una tendència clara entre la concentració dels metalls i el pes eviscerat (*Figura 4*).

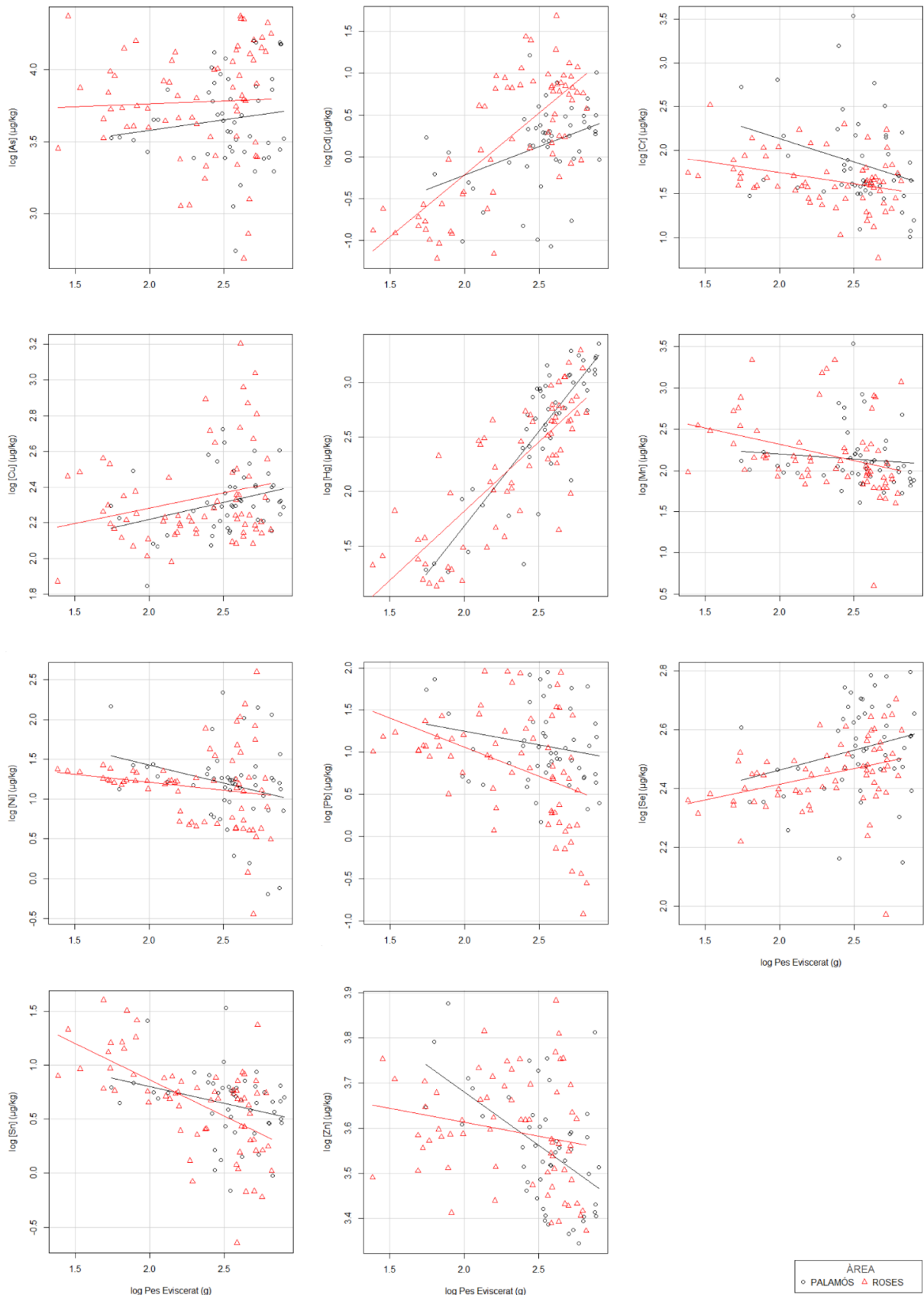


Figura 4: Gràfiques del resultat de les diferents ANCOVA aplicades a cada metall pesant analitzat en el teixit muscular de *D. sargus*. La contenció de metalls com el pes eviscerat van ser \log_{10} transformats. Els cercles negres representen les mostres de l'àrea de Palamós; els triangles vermells les mostres de l'àrea de Roses.

Els resultats de les ANCOVA utilitzant la longitud total (LT) com a covariable van ser que els metalls pesants Cr, Cu, Hg, Mn i Se presentaven diferències significatives entre l'àrea pesquera de Roses i de Palamós (p -valor $< 0,05$). Els resultats de les ANCOVA es mostren en la *Taula 4*.

Taula 4: Taula amb els valors obtinguts de les ANCOVA realitzades amb l'àrea pesquera com a factor categòric sobre la concentració de metalls pesats analitzats en teixit muscular de *D. sargus*. S'ha utilitzat la longitud total (LT) com a covariable. Tan les concentracions dels elements com la longitud total es van \log_{10} transformar. La interacció es considerava significativa quan P -valor $> 0,1$. Posteriorment la significació de l'ANCOVA va ser establerta com P -valor $< 0,05$. Valors significatius en negreta

	As			Cd			Cr			Cu		
	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p
Àrea	0,445	1	0,062	2,393	1	0,002	1,648	1	0,002	0,094	1	0,039
LT	0,043	1	0,560	1,798	1	0,080	0,937	1	0,019	0,417	1	0,005
Àrea X LT	0,007	1	0,941	2,714	1	0,001	0,002	1	0,913	0,008	1	0,697
Error	141,237	113	—	27,653	112	—	18,739	113	—	5,662	113	—
	Hg			Mn			Ni			Pb		
	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p
Àrea	0,022	1	0,701	0,008	1	0,829	0,287	1	0,632	3,223	1	0,002
LT	23,939	1	< 2,2e⁻¹⁶	1,063	1	0,016	0,940	1	0,051	3,104	1	0,002
Àrea X LT	0,006	1	0,845	0,401	1	0,134	0,065	1	0,605	1,127	1	0,056
Error	17,004	113	—	20,060	113	—	27,060	113	—	35,022	113	—
	Se			Sn			Zn					
	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p	R ² Adj.	SS	p
Àrea	0,081	1	0,031	0,756	1	0,001	0,003	1	0,641			
LT	0,173	1	0,002	0,186	1	0,207	0,141	1	0,002			
Àrea X LT	0,001	1	0,798	0,808	1	0,009	0,039	1	0,099			
Error	1,907	113	—	12,891	112	—	16,074	113	—			

Per aquestes ANCOVA, el Cu i Mn presentaven mitjanes ajustades superiors a l'àrea de Roses. Per contra, el Cr, Hg i Se van tenir mitjanes ajustades superiors a l'àrea de Palamós. També es va contemplar que l'As i el Ni presentaven una interacció positiva entre les àrees d'estudi i la covariable (p -valor $> 0,1$) però, no es va poder considerar que les mitjanes ajustades de les concentracions dels dos metalls fossin diferents (p -valor $> 0,05$). A més, es va observar que els resultats de les ANCOVA per Cd, Pb, Sn i Zn no van poder ser considerades vàlides a causa que no presentaven una interacció significativa (p -valor $< 0,1$) entre l'àrea d'estudi i la covariable.

De tots els metalls que es van analitzar, únicament el Hg va presentar una clara regressió entre la concentració de l'ió i la longitud total (R^2 aj. $> 0,5$). La seva R^2 ajustada era de 0,615. La resta, amb excepció del Cd, no superaven el valor de 0,3.

En la *Figura 5* es pot observar els resultats gràficament de cada ANCOVA que es va realitzar per a cada metall pesant. La gràfica del Hg és la única a la que es pot observar un clar patró lineal en relació a les concentracions del metall i la longitud total dels individus.

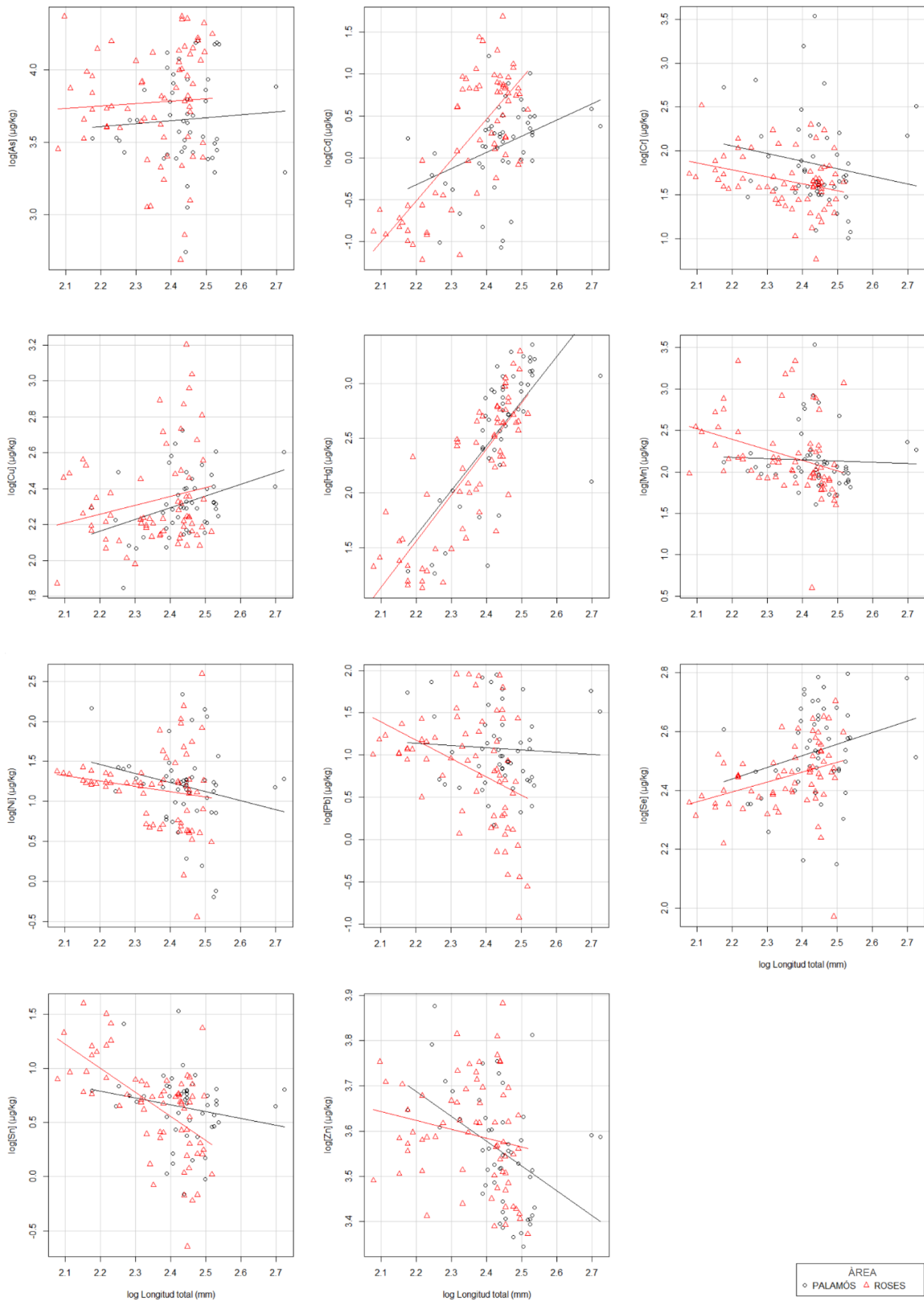


Figura 5: Gràfiques del resultat de les diferents ANCOVA aplicades a cada metall pesant analitzat en el teixit muscular de *D. sargus*. La contenció de metalls com la longitud total van ser \log_{10} transformades. Els cercles negres representen les mostres de l'àrea de Palamós; els triangles vermells les mostres de l'àrea de Roses.

A partir dels resultats de les dues tipologies d'ANCOVA, es va realitzar una ANCOVA per Cd, Sn i Zn a causa que no es va poder determinar si presentaven o no una diferència entre les dues zones. Els resultats de les ANCOVA (Taula 5) van ser que ni pel Cd, Sn i Zn es podien considerar que tinguessin una diferència significativa entre les zones pesqueres (p -valor $>0,05$).

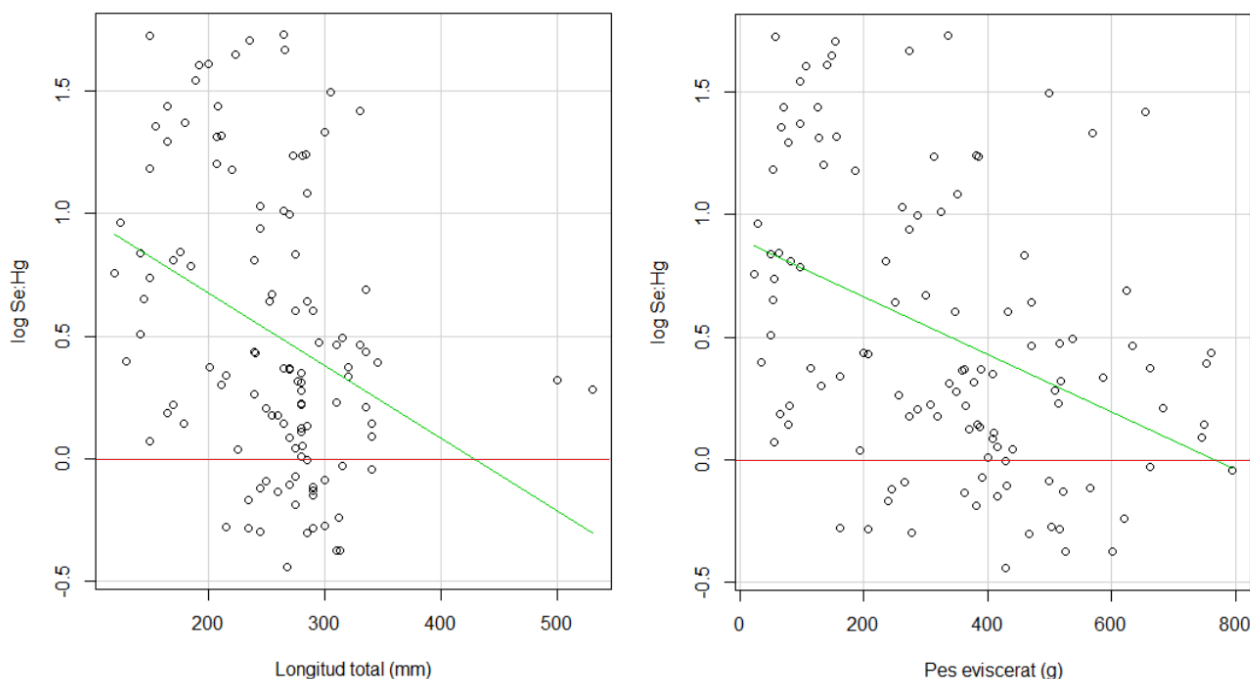
Taula 5: Taula resum dels valors obtinguts de les ANOVA realitzades sobre les concentracions dels metalls pesats Cd, Sn i Zn analitzats en teixit muscular de *D. sargus* i pel factor de condició física (Kn) en relació a les dues àrees d'estudi. Es va \log_{10} transformar la concentració dels metalls pesants. La significació de l'ANOVA va ser establerta com P -valor $< 0,05$.

	Cd			Sn			Zn			Kn		
	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p
Àrea	0,33	1	0,1617	0,007	1	0,6002	0,0404	1	0,1070	1,214	1	0,0017
Error	50,79	114	—	17,528	114	—	1,7479	114	—	13,672	114	—

El resultat de l'ANOVA realitzada per la condició física (Kn) va ser que en l'àrea de Roses els individus de sarg presenten una millor condició física que l'àrea de Palamós (Taula 5).

Les relacions lineals realitzades entre la relació molar Se:Hg i els dos paràmetres morfològics del sarg (longitud total i pes eviscerat) estan representades gràficament en la Figura 6. Es va obtenir que ambdues regressions eren significatives (p -valor $< 0,05$) però amb unes R^2 ajustades poc representatives. Per la longitud total va ser de 0,104 i la del pes eviscerat va ser de 0,151. D'aquesta manera no es va visualitzar que hi hagués un patró definit entre la relació Se:Hg i el pes eviscerat o la longitud total.

En el cas de la regressió amb la longitud total es va observar que hi havia dos punts de caràcter atípic, sent els dos les mostres de sarg amb major longitud. A més, també es va observar que la relació Se:Hg començava a ser inferior a 1 quan els individus de sarg arribaven a la maduresa sexual.



Il·lustració 6: Gràfics de regressions lineals entre la relació molar Se:Hg i els dos paràmetres fisiològics (esquerra longitud total i dreta pes eviscerat) dels exemplars de *D. sargus*. La línia de tendència està ressaltada en verd. La línia vermella marca la relació molar Se:Hg = 1 (en els gràfics = 0). La relació molar Se:Hg s'ha \log_{10} transformat.

4.1.2. Resultats en funció de la llargada dels individus:

Les resultats de les ANOVA va ser que el Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Se, Sn i Zn presentaven diferències significatives (p -valor $< 0,05$) entre els individus més grans de 230mm (talla comercial) i els més petits (Taula 6).

Taula 6: Taula amb els valors obtinguts de les ANOVA realitzades de la distinció dels individus que presentaven una longitud total (LT) igual o superior a la talla mínima comercial (230mm) com a factor categòric sobre la concentració de metalls pesats analitzats en teixit muscular de *D. sargus*. Les concentracions dels metalls es van \log_{10} transformar per tal que complissin els propòsits de normalitat i homogeneïtat de dades. La significació de l'ANOVA va ser establerta com P -valor $< 0,05$. Valors significatius en negreta.

	As			Cd			Cr			Cu		
	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p
LT	0,003	1	0,867	14,87	1	4,19e⁻¹⁰	0,295	1	0,123	0,5494	1	1,71e⁻³
Error	14,567	114	—	36,250	114	—	0,1789	114	—	5,537	114	—
	Hg			Mn			Ni			Pb		
	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p
LT	25,405	1	< 2e⁻¹⁶	0,6626	1	2,67e⁻⁸	0,230	1	0,165	1,406	1	0,019
Error	0,172	114	—	0,1802	114	—	0,244	114	—	0,3359	114	—
	Se			Sn			Zn					
	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p	SS	df	p
LT	0,312	1	1,34e⁻⁶	2,780	1	1,71e⁻⁵	0,152	1	0,002			
Error	0,017	114	—	0,130	114	—	0,014	114	—			

Els individus de la talla comercial presentaven de mitjana concentracions superiors de Cd, Cu, Hg i Se. En canvi, els individus més no comercials presentaven de mitjana concentracions superiors de Mn, Pb, Sn i Zn. Per l'As, Cr i Ni no es va poder considerar que presentessin diferències significatives entre els dos grups d'individus de sargs (p -valor $> 0,05$).

Tal i com mostra la *Figura 6*, la màxima diferència entre les concentracions dels metalls pesants entre els dos grups es produeix en Cd i Hg.

4.2. Mapa de granges marines en el Mediterrani:

En la *Figura 8* es pot contemplar la distribució de les granges marines destinades a la cria i d'engreix de llobarro i orada per tot el Mediterrani. Les costes de Gràcia i Turquia són les que presenten més instal·lacions d'aqüicultura.

El que es va observar que en la costa mediterrània ibèrica, és que les instal·lacions predominaven sobretot en la comunitat andalusa, seguit de la valenciana. En canvi, les illes Balears va ser el territori que presentava menors instal·lacions destinades a l'aqüicultura. En el territori Català es va obtenir que les granges marines eren més presents en el tarragonès seguit del barcelonès. A la Costa Brava es va observar que les instal·lacions eren més abundants en la zona nord que no en la sud, sobretot a l'Alt Empordà.

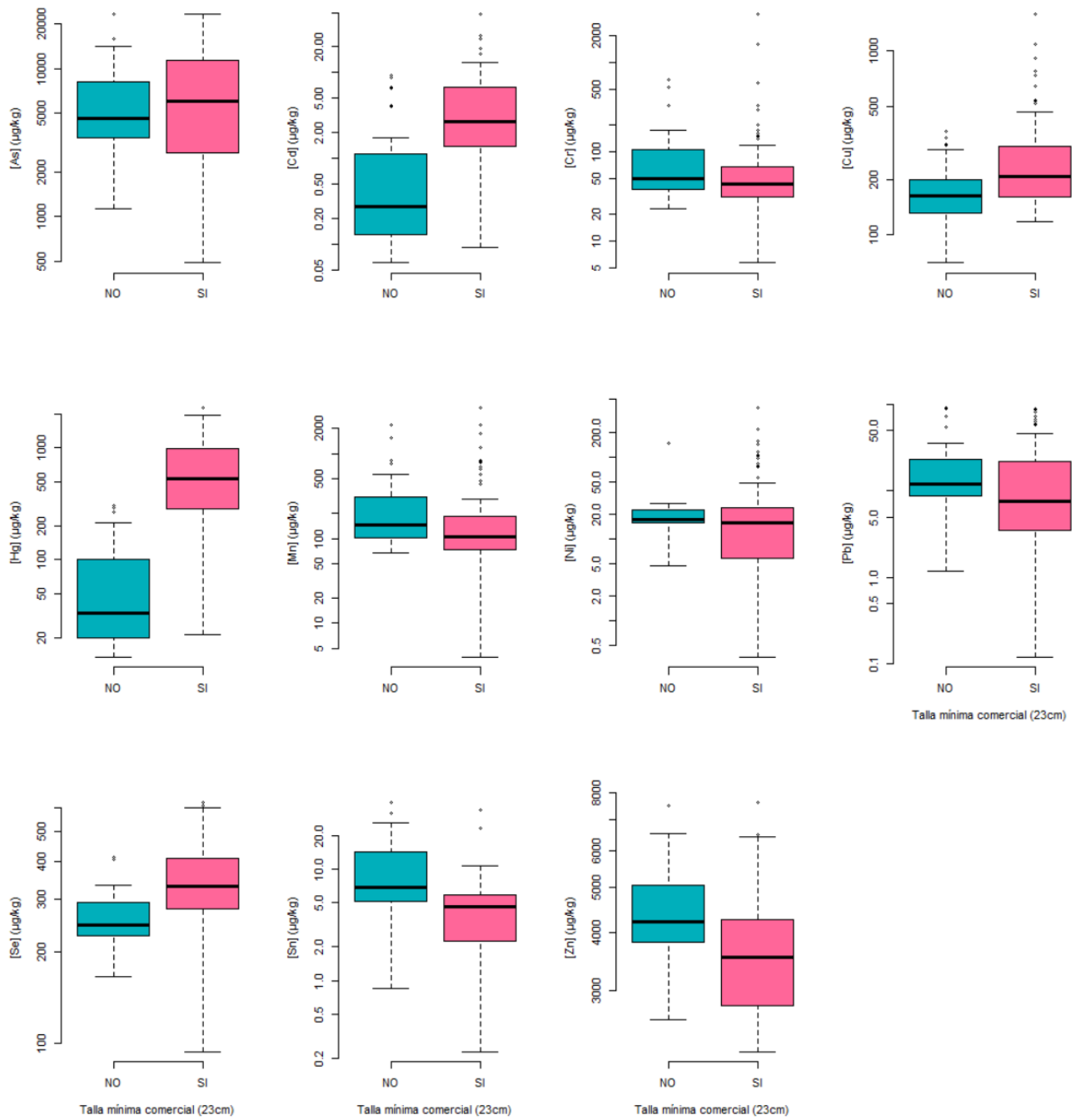


Figura 7: Diagrames de caixes de les diferents concentracions de metalls pesants analitzats en teixit muscular de *D. sargus* entre individus que presentaven la talla mínima comercial (≥ 23 cm de longitud total) i aquells que no



Figura 8: Mapa de la conca mediterrània amb la localització de les granges marines, principalment de llobarro i orada, presents en les línies de costa que van observar Trujillo, Piroddi & Jacquet (2012) mitjançant Google Earth entre el 2002 i el 2010. Els punts en rosa van ser les instal·lacions posteriors que van ser trobades a partir del registre mercantil en els diferents Diaris Oficials de cada comunitat autònoma amb territori en el Mediterrani. Mapa modificat de Trujillo, Piroddi & Jacquet (2012)

5. Discussió:

5.1. Metalls pesants:

De tots els metalls pesants que es van analitzar en aquest estudi del *D. sargus*, es va constatar que no hi havia diferències en les concentracions de l'As, Cd, Sn i Zn entre la zona pesquera de Roses i la de Palamós. No va estranyar que l'As i Zn presentessin concentracions similars en les dues zones d'estudi, ja que són els metalls pesants més abundants dels medis marins (Usero et al., 2005). El Cu i el Mn van presentar concentracions més elevades a la zona de Roses mentre que el Cr, Hg, Ni, Pb i Se van ser més presents a la zona de Palamós.

A més, es va observar que els exemplars de sarg de la zona de Roses presentaven una condició física (Kn) millor que aquells pescats en la de Palamós. Es va relacionar que la menor Kn de Palamós podria estar relacionada amb la major presència de metalls pesants, sobretot de Hg, Cr i Ni.

Encara que el Cd no presentés una relació lineal ni amb el pes eviscerat ni amb la longitud total, es va poder observar que els sargs de mida més gran (>230mm) presentaven més concentració de Cd que els més petits. La concentració de Cd obtinguda en aquest estudi va ser menor a la que van analitzar Merciai et al. (2018) en sargs de zones més al nord de Roses (Llançà i Port de la Selva). Utilitzant l'estudi de Torres et al. (2015) a la zona de Roses sobre *Merluccius merluccius*, es va poder constatar que el sarg presentava més Cd tot i viure a menys fondària. A partir de les dades de l'IRTA (Taula 1), el Cd sembla ser un metall molt variable en la columna d'aigua i no presenta més concentració en els organismes bentònics com es podria esperar dels metalls pesants. Així mateix, les concentracions de Cd van ser més elevades que les analitzades en sargs de l'Atlàntic (Ferreira et al., 2008; Afonso et al., 2018) com també dels individus de *D. vulgaris* i *D. anularis* del sud d'Espanya (Casadevall et al., 2016). D'aquesta manera, es va comprovar que hi havia més presència de Cd en el nord-est del Mediterrani. Tanmateix, no es va tenir cap sarg que presentés una concentració de Cd que

pogués suposar un perill per la salut, sent especialment el cadmi un dels metalls pesants amb més restricció sobre el seu contingut en els aliments.

El Sn i el Zn van presentar patrons molt similars en els sargs estudiats. Els dos metalls no semblaven que presentessin cap relació amb el PE ni amb la LT però, es va observar que els individus petits en contenien més que els individus grans. Les concentracions d'estany no superaven la estipulada legalment ($50000\mu\text{gkg}^{-1}$). Així mateix, la concentració Sn era lleugerament superior a la que presentaven els sargs de Llançà i Port de la Selva (Merciai et al., 2018). En relació al Zn, no es va poder comprovar si les concentracions obtingudes podrien causar algun problema per la salut dels consumidors perquè no existeix una limitació per aquest metall. No obstant, les concentracions de Zn del estudi eren inferiors a la obtinguda en sargs de la badia de *Toulon* (Bouchoucha et al. 2018) i els de les illes Canàries (Afonso et al., 2018).

Les concentracions de Ni van mostrar que presentaven més relació amb el pes eviscerat que no pas amb la longitud total. Els individus de mida gran i de mida petita presentaven concentracions de Ni similars. La tendència general del Ni en relació al PE era descendent, sobretot en els individus de poc pes (Figura 5). Si més no, també es va contemplar que a mesura que el PE augmentava, també ho feia la variabilitat del Ni. La concentració de Ni analitzada va ser molt similar a la que presentaven els exemplars de *D. trunculus* (bioindicador, *Taula 1*). A més, van ser inferiors a les que es va detectar en els sargs provinents de l'Atlàntic (Afonso et al., 2018; Carvalho et al., 2005) i als exemplars de *D. vulgaris* del mar Egeu (Türkmen, Türkmen, Tepe, Ates, & Gökkus, 2008). També es va constatar que el Ni era inferior al límit tolerable per la salut ($5000\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

En relació al Pb, presentava més relació amb el PE que no amb la LT. Tot i així, el Pb era més present en els individus de mida petita que en grans ($>230\text{mm}$). Aquest resultat ens va indicar que hi havia una tendència negativa en quan al Pb que contenen els sargs. Una explicació seria que els sargs de mida més gran van ser menys propensos a l'exposició del metall o que tenien més facilitat a la seva detoxificació. Si es compara amb altres investigacions, els sargs estudiats contenien una concentració de Pb similar als sargs de l'Atlàntic (Ferreira et al., 2008; Afonso et al., 2018) però inferior als sargs del golf de *Lyon* (Bouchoucha et al. 2018) i als exemplars de *D. vulgaris* del mar Egeu (Türkmen et al., 2008). A més, el plom trobat no superava el límit tolerable, sinó que estava molt per sota.

Tot i presentar una força variabilitat en les mostres, el Mn va presentar una lleugera relació lineal amb el PE, sobretot sent més abundant en els individus de talla petita ($< 230\text{mm}$). No es va poder confirmar que *P. lividus* fos una presa que magnifiqués el Mn en els sargs grans tot i presentar elevades concentracions. Segons l'informe de l'IRTA (*Taula 1*), el Mn en les costes catalanes no sembla que presenti un gradient de concentració en la columna d'aigua, ja que organismes filtradors litorals i del bentos presentaven concentracions similars. D'aquesta manera, es va pensar que els individus més petits eren més sensibles a l'exposició de Mn que no els individus més grans. A part, el Mn en les mostres no va suposar cap problema per la salut ja que les concentracions eren inferiors a la que es comença a manifestar els patologies ($15.000\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$) (Finley & Davis, 1999). Els valors de Mn obtinguts estaven entre els de les illes Canàries (Afonso et al., 2018) i els exemplars de sarg de la baia de *Toulon* (Bouchoucha et al. 2018).

Contràriament al Mn, el Cu va ser més abundant en els individus grans ($>230\text{mm}$) a més de presentar, en general, una relació entre el PE (*Figura 4*). El Cu analitzat era inferior al dels sargs salvatges i cultivats de l'Atlàntic (Ferreira et al., 2008; Afonso et al., 2018) i als de la badia de *Toulon* (Bouchoucha et al., 2018). En referència a les dades de l'IRTA (*Taula 1*), el coure sembla ser més present en els sediments que en la columna d'aigua. Fins i tot, els sargs de major longitud contenien menys Cu que els bioindicadors del bentos, fent així

que la fauna marina no pogués contribuir a la magnificació del Cu. Així doncs, es va plantejar que els sargs presentaven una facilitat a la destoxicació de Cu, obtenint que els exemplars estudiats presentessin una lleugera contaminació.

L'As, tot i no presentar diferències entre els individus petits i grans, sí que va mostrar certa relació amb el PE. Els individus amb més pes semblaven contenir més As. Concentracions similars es van trobar en els exemplars de Llançà i Port de la Selva (Merciai et al., 2018), als sargs cultivats de l'Atlàntic (Ferreira et al., 2008) i als exemplars de *D. vulgaris* i *D. annularis* del sud d'Espanya (Casadevall et al., 2016). També es va observar que tenien una concentració similar al que presenta una de les preses dels sargs grans, *P. lividus* (Taula 1). El problema amb la interpretació dels resultats de l'As va ser que més de la meitat dels individus de sarg presentaven concentracions d'arsènic superiors al límit tolerable en peixos (3,500 µg·Kg⁻¹). Si més no, el límit tolerable d'As, està especialment previst per la forma inorgànica, ja que és la més tòxica. Tot i així, també inclouen l'As orgànic ja que aquest també pot contribuir a l'aparició de patologies. Encara que la proporció entre As inorgànic i orgànic en sargs no està molt ben definida, es va pensar que gran part de As analitzat havia de ser orgànic, d'acord amb Francesconi (2010) on l'As orgànic és més abundant que l'inorgànic. D'aquesta manera, l'impacte de l'As no seria tan alarmant com es podria pensar.

El Cr no va presentar diferències entre els individus grans i petits tot i semblar que tenia relació amb el PE i la LT (Figura 4 i 5). Aquest fet es va plantejar que podria ser per: 1) Totes les fases de creixement del sarg estan igualment exposades al Cr. 2) Les fases juvenils són més vulnerables a l'absorció de Cr presentant concentracions similars als adults o 3) els sargs grans podrien ser el que absorbeixen més Cr però també són els que tenen més facilitat a destoxicar-se. Aquesta última suposició es va relacionar amb la concentració que presentaven els bioindicadors de la Costa Brava, sobretot el *P. lividus* (Taula 1). Es va interpretar que els sargs de talles grans a l'alimentar-se de preses amb un elevat contingut de Cr no poguessin evitar absorbir-lo. Els resultats eren similars als d'Afonso et al. (2018), més baixos que els de Bouchoucha et al. (2018) i Carvalho et al. (2005) i superiors als de Merciai et al. (2018). No obstant això, el resultat més alarmant va ser que dos exemplars de sarg presentaven 30 i 15 vegades més Cr del que estipula el límit tolerable (100 µg·Kg⁻¹). Els efectes toxicològics del Cr que s'han descrit són: cancerigen per la proliferació dels limfòcits, problemes hormonals relacionats amb la insulina i el cortisol i diferents patologies en el fetge (Chang, Mallard, & Mowat, 1996; Pellerin & Booker, 2000). Caldria doncs, estudiar amb més detall el Cr a la Costa Brava ampliant el nombre d'individus de *D. sargus* per veure si es tracta d'un fet esporàdic o no.

El Hg va ser el metall pesant que va presentar una clara relació amb la longitud del peix. Es va obtenir un resultat similar que Casadevall et al. (2017) en el que s'observava que l'acumulació de Hg incrementava de forma lineal cap a les talles grans. Així doncs, es va verificar que el Hg presenta un caràcter de bioacumulació. Les concentracions de Hg eren similars a les que van descriure Bouchoucha et al. (2018) i Türkmen et al. (2008) en *D. sargus* i *D. vulgaris* respectivament i superiors a les de *D. vulgaris* i *D. annularis* del sud de la península Ibèrica (Casadevall et al., 2016). El fet que el 57,32% dels exemplars de *D. sargus* que eren legalment comercials (> 230mm) superessin el límit de Hg estipulat per peix blanc, va demostrar el possible perill que pot suposar l'excés d'ingesta d'aquest peix. A més, algun exemplar de sarg va presentar més de 2000 µg·Kg⁻¹ de Hg en el teixit muscular, sent el doble de la concentració permessa per peixos amb elevada capacitat de bioacumulació. El Hg analitzat rarament podria provenir de preses animals a causa de la poca concentració que presentaven (Taula 1). En canvi, es va observar que la *P. oceanica* sí que podria ser un dels transmissors de Hg (Richir et al., 2015).

En el cas del Se, va mostrar que presentava una lleugera relació amb el PE i la LT, sent més abundant en els exemplars de gran longitud (*Figura 7*). Si més no, no es va poder vincular directament l'acumulació de Se amb la bioacumulació de Hg. Les regressions entre la proporció molar Se:Hg i la PE i LT van mostrar una tendència general decreixent, amb pocs exemplars amb proporcions Se:Hg < 1, tots ells ja madurs sexuals. Aquests resultats va descartar la suposició de que a major PE més acumulació de Se i, per tant, més probabilitat de presentar una relació molar Se:Hg > 1. Fins i tot, en general es va observar que aquesta relació entre els dos elements era superior a 1. El fet que certs individus de sarg presentin més concertació de Se de la legalment tolerable (> 400 µg·Kg⁻¹), no va fer pensar que fos un risc per la salut a causa de la relació molar entre Seleni i mercuri. Així doncs, l'excés de Se que es pogués ingerir seria com una mesura de protecció davant de també l'alta ingesta de Hg.

5.2. Emplaçament de granges marines:

En el moment de l'estudi, a l'àrea de Roses hi havia operativa una instal·lació destinada a la cria i engreix d'orades i llobarros. A Palamós no es va trobar registre de cap instal·lació. Es va suposar que a la zona de Roses hi hauria més Cu i Sn que a la de Palamós per l'efecte contaminant d'aquestes instal·lacions (pintures antiadherents i el pinso).

El resultat no estava tan mal encaminat. Només es va obtenir que hi havia més presència de Cu en els sargs de l'àrea de Roses, però no Sn, ja que aquest va ser resultat ser present per igual a les dues àrees. Aquest fet va indicar que en la zona de Roses s'aplica la prohibició dels compostos Sn per pintures antiadherents per instal·lacions marines. No obstant, la diferència de concentracions de Cu entre les dues zones no van ser tan clares com per dir que les instal·lacions afectessin de forma significativa. Ferreira et al.(2008) van exposar que els sargs salvatges i els cultivats presentaven concentracions de Cu similars.

Tot i així, es va mirar l'estat de les aigües a partir de les dades proporcionades per l'IRTA (*Taula 1*) per conèixer com estava realment la zona. El Cu era molt més present en els exemplars de *D. trunculus* i *P. lividus* recollits a la zona de Roses.

5.3. Futures línies d'investigació:

En vista als resultats, dues noves línies d'investigació es podrien dur a terme sobre l'efecte de la contaminació per metalls pesants a la Costa Brava:

La primera via, seria l'estudi de la concentració dels metalls en diverses espècies de peixos per tal d'observar si la diversificació dels nínxols ecològics i fonts d'alimentació presenta relació amb l'acumulació de certs elements.

La segona estaria vinculada íntegrament a l'estudi de l'efecte del Cu que pot generar una granja marina sobre la fauna marina. Es planteja l'estudi del metall present dels organismes cultivats respecte a aquells que estan molt vinculats a la infraestructura ja sigui perquè habita sota les instal·lacions o s'aprofita de les restes generades.

6. Ètica i sostenibilitat:

La major part del sargs utilitzats per a l'estudi van provenir de les confraries de pescadors, de manera que la seva extracció del medi ja vingués regulada legalment. A més, es va tenir present que el sarg és un peix que no pateix una gran pressió de pesca com podrien ser peixos pelàgics o altres espècies demersals de més demanda com podria ser el lluç, el llobarro o la orada. D'aquesta manera, no es va generar un fort impacte en les poblacions naturals de les zones de Roses i de Palamós.

Els exemplars de mida més petita, van ser pescats amb canya sempre seguint el protocol establert en el *Manual de bones Pràctiques per una pesca recreativa* (Font & Lloret, 2012). Tot i que els individus de talla petita no són consumits habitualment, eren necessaris per conèixer els diferents comportaments que presenten els metalls pesants en el conjunt de la població de sargs; fent així que es pogués avaluar amb més fiabilitat els perills que podien ocasionar els metalls pesants en els propis sargs com pels consumidors.

7. Conclusion:

Our study proved that Hg was the only heavy metal found in muscular tissue of *D. sargus* that presented a relation with the length. In fact, we found that Hg had a bioaccumulation behaviour being more abundant in large white seabream. However, we could not prove that As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sn and Zn had a well-defined relation either total length or eviscerate weigh due to the variability of metal concentration.

Globally the Roses area was found less polluted than Palamós area, and only copper showed more concentration. This fact seems to be related to the presence of a marine farm. Unfortunately, we noted that white seabream was not the best bioindicator to prove the relation between the aquaculture installation and the excess of Cu. Despite that, we argued the possibility of use other organisms to determine the relation.

After the analysis of heavy metal content in *D. sargus*, we noticed that more than half of white seabream destined to human consume, presented high concentration of Hg; overpassing the tolerable limit fixed by the European Commission. Not only we found Hg in high concentration, we also obtained that some fishes contained more As, Cr and Se that overpass tolerable limit for health. In this study we recommend consuming *D. sargus* with moderation to minimise the danger that could produce in human health, especially in the most sensible ones: infants, pregnant women and elders

8. Bibliografia i Webgrafia:

- Afonso, A., Gutiérrez, Á. J., Lozano, G., González-Weller, D., Lozano-Bilbao, E., Rubio, C., ... Hardisson, A. (2018). Metals in *Diplodus sargus cadenati* and *Sparisoma cretense*—a risk assessment for consumers. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3), 2630–2642. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0697-4>
- Alonso-Díaz, A. (2019). METALES PESADOS. *CATICE de Valencia, Secretaría de Estado de Comercio*, 25.
- Alzieu, C., & Claidde, D. (1993). Copper Contamination as a Result of Antifouling Paint Regulations? *Marine Pollution Bulletin*, 26(7), 395–397.
- Andersena, J. L., & Depledge, M. H. (1997). A Survey of Total Mercury and Methylmercury in Edible Fish and Invertebrates from Azorean Waters. *Marine Environmental Research*, 44(3), 331–350.
- Bach, J., Garcia, J., Marquès, E., Moreno-Amich, R., Mujeriego, R., Quintana, X., & Salvadó, V. (1998). A LA ZONA DEL PARC NATURAL DELS AIGUAMOLLS DE L'ALT EMPORDÀ Informe de Síntesi. *Consorci de la Costa Brava*.
- Balbín, R., López-Jurado, J. L., Flexas, M. M., Reglero, P., Vélez-Velchí, P., González-Pola, C., ... Alemany, F. (2014). Interannual variability of the early summer circulation around the Balearic Islands: Driving factors and potential effects on the marine ecosystem. *Journal of Marine Systems*, 138, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.07.004>
- Barceló-Armada, A. (2016). *Estudi de l'estratègia alimentària del sarg, Diplodus sargus (F. Sparidae, Pisces)*. Universitat de Dirona.
- Bauchot, M. L., & Schneider, M. (1987). Fiches FAO d'identification des especes pour les besoins de la pêche. Méditerranée et Mer Noire (Zone De Pêche 37), Révision 1, Volume 2. Retrieved May 8, 2019, from <http://www.fao.org/3/x0170f/x0170f00.htm>
- Benchalel, W., & Kara, M. H. (2013). Age, growth and reproduction of the white seabream *Diplodus sargus* (Linnaeus, 1758) off the eastern coast of Algeria. *Journal of Applied Ichthyology*, 29(1), 64–70. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0426.2012.02057.x>
- Bouchoucha, M., Brach-Papa, C., Gonzalez, J. L., Lenfant, P., & Darnaude, A. M. (2018). Growth, condition and metal concentration in juveniles of two *Diplodus* species in ports. *Marine Pollution Bulletin*, 126(April 2017), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.086>
- Bryan, G. W. (1971). The Effects of Heavy Metals (other than Mercury) on Marine and Estuarine Organisms. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 177(1048), 389–410. <https://doi.org/10.1098/rspb.1971.0037>
- Burger, J., & Gochfeld, M. (2011). Mercury and selenium levels in 19 species of saltwater fish from New Jersey as a function of species, size, and season. *Science of the Total Environment*, 409(8), 1418–1429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.12.034>
- Caçador, I., Costa, J. L., Duarte, B., Silva, G., Medeiros, J. P., Azeda, C., ... Costa, M. J. (2012). Macroinvertebrates and fishes as biomonitors of heavy metal concentration in the Seixal Bay (Tagus estuary): Which species perform better? *Ecological Indicators*, 19, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.09.007>
- Carvalho, M. L., Santiago, S., & Nunes, M. L. (2005). Assessment of the essential element and heavy metal content of edible fish muscle. *Anal Bioanal Chem*, 382, 426–432. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-3005-3>
- Casadevall, M., Rodríguez-Prieto, C., & Torres, J. (2017). The importance of the age when evaluating mercury pollution in fishes: the case of *Diplodus sargus* (Pisces, Sparidae) in the NW Mediterranean. *AIMS Environmental Science*, 4(1), 17–26. <https://doi.org/10.3934/environsci.2017.1.17>
- Casadevall, M., Torres, J., El Aoussimi, A., Carbonell, A., Delgado, E., Sarrà-Alarcón, L., ... Bellido, J. M. (2016). Pollutants and parasites in bycatch teleosts from south eastern Spanish Mediterranean's fisheries: Concerns relating the foodstuff harnessing. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1–2), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.040>
- Chang, X., Mallard, B. A., & Mowat, D. N. (1996). Effects of chromium on health status, blood neutrophil phagocytosis and in vitro lymphocyte blastogenesis of dairy cows. *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 52, 37–52. [https://doi.org/10.1016/0165-2427\(95\)05539-8](https://doi.org/10.1016/0165-2427(95)05539-8)
- Chou, C. L., Haya, K., Paon, L. A., Burrige, L., & Moffatt, J. D. (2002). Aquaculture-related trace metals in sediments and lobsters and relevance to environmental monitoring program ratings for near-field effects. *Marine Pollution Bulletin*, 44(11), 1259–1268. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00219-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00219-9)
- 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>
- EFSA Scientific Committee. (2015). Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risks of methylmercury in fish/seafood. *EFSA Journal*, 13(1), 3982. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3982>
- EU. (2006). Reglamento (CE) 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. *Diario Oficial de La Unión Europea*. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1573>
- Falcó, G., Llobet, J. M., Bocio, A., & Domingo, J. L. (2006). Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 6106–6112. <https://doi.org/10.1021/jf0610110>
- FAO/WHO. (2007). EVALUATION OF CERTAIN FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS. *International Programme on Chemical Safety—World Health Organization—Geneva*, 47, 420–555.
- Felline, S., Caricato, R., Cutignano, A., Gorbi, S., Lionetto, M. G., Mollo, E., ... Terlizzi, A. (2012). Subtle effects of biological invasions: Cellular and physiological responses of fish eating the exotic pest *Caulerpa racemosa*. *PLoS ONE*, 7(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038763>
- Felline, S., Mollo, E., Ferramosca, A., Zara, V., Terlizzi, A., Regoli, F., & Gorbi, S. (2014). Can a marine pest reduce the nutritional value of Mediterranean fish flesh? *Marine Biology*, 161(6), 1275–1283. <https://doi.org/10.1007/s00227-014-2417-7>

- Ferreira, M., Caetano, M., Costa, J., Pousão-Ferreira, P., Vale, C., & Reis-Henriques, M. A. (2008). Metal accumulation and oxidative stress responses in, cultured and wild, white seabream from Northwest Atlantic. *Science of the Total Environment*, 407(1), 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.058>
- Finley, J. W., & Davis, C. D. (1999). Manganese deficiency and toxicity: Are high or low dietary amounts of manganese cause for concern? John Weldon Finley. *BioFactors*, 10, 15–24.
- Font, T., & Lloret, J. (2012). CODI DE BONES PRÀCTIQUES PER A UNA PESCA RECREATIVA SOSTENIBLE, 27.
- Francesconi, K. A. (2010). Arsenic species in seafood: Origin and human health implications. *Pure and Applied Chemistry*, 82(2), 373–381. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-07-01>
- Francesconi, K. A., & Edmonds, J. S. (1998). Arsenic species in marine samples. *Section Title: Water*, 71(2), 343–359. <https://doi.org/10.1038/jp.2014.77>
- Generalitat de Catalunya. (2013). Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya. Retrieved April 19, 2019, from <https://dogc.gencat.cat/ca/>
- Generalitat Valenciana. (2005). Diari Oficial de la Generalitat Valenciana. Retrieved April 19, 2019, from <https://www.dogv.gva.es/es/inici>
- Gorbi, S., Giuliani, M. E., Pittura, L., d'Errico, G., Terlizzi, A., Felline, S., ... Regoli, F. (2014). Could molecular effects of *Caulerpa racemosa* metabolites modulate the impact on fish populations of *Diplodus sargus*? *Marine Environmental Research*, 96, 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.01.010>
- Gordoa, A., & Molí, B. (1997). Age and growth of the sparids *Diplodus vulgaris*, *D. sargus* and *D. annularis* in adult populations and the differences in their juvenile growth patterns in the north-western Mediterranean Sea. *Fisheries Research*, 33(1–3), 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(97\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(97)00074-X)
- Guardiola, F. A., Chaves-Pozo, E., Espinosa, C., Romero, D., Meseguer, J., Cuesta, A., & Esteban, M. A. (2016). Mercury Accumulation, Structural Damages, and Antioxidant and Immune Status Changes in the Gilthead Seabream (*Sparus aurata* L.) Exposed to Methylmercury. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(4), 734–746. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0268-6>
- Hamilton, S. J. (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of the Total Environment*, 326(1–3), 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.019>
- Hay, M., & Fenical, W. (1992). Chemical Mediation of Seaweed-herbivore interactions. *Systematics Association Special*, 46, 319–337.
- Jessop, A., & Turner, A. (2011). Leaching of Cu and Zn from discarded boat paint particles into tap water and rain water. *Chemosphere*, 83(11), 1575–1580. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.021>
- Junta de Andalucía. (2003). Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Retrieved April 23, 2019, from <https://www.juntadeandalucia.es/boja/2010/232/>
- Kalantzi, I., Zeri, C., Catsiki, V. A., Tsangaris, C., Stroglyoudi, E., Kaberi, H., ... Tsapakis, M. (2016). Assessment of the use of copper alloy aquaculture nets: Potential impacts on the marine environment and on the farmed fish. *Aquaculture*, 465, 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2016.09.016>
- LE BRIS, S. (2014). *Diplodus sargus sargus* - Sparidae - Perciformes - Actinopterygii - Taxonomy - scientific - names - Fish Watch Forum, Participatory Marine Fish Database, France, Mediterranean, Europe. Retrieved May 8, 2019, from <http://www.fish-watch.org/en,igf684p24n0.html>
- Le Cren, E. D. (1951). The length-weight relationship and seasonal cycle in gonad weight and condition in the perch (*Perca fluviatilis*). *Journal of Animal Ecology*, 20, 201–219.
- Llobet, J. M., Falcó, G., Casas, C., Teixidó, A., & Domingo, J. L. (2003). Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 838–842. <https://doi.org/10.1021/jf020734q>
- Loucks, R. H., Smith, R. E., Fisher, C. V., & Brian Fisher, E. (2012). Copper in the sediment and sea surface microlayer near a fallowed, open-net fish farm. *Marine Pollution Bulletin*, 64(9), 1970–1973. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.025>
- Martin, J., Elbaz-poulichet, F., Guieu, C., Löye-Pilot, M.-D., & Han, G. (1989). River versus atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea: an Overview*. *Marine Chemistry*, 28(May 1988), 159–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90193-X)
- Merciai, R., Rodríguez-Prieto, C., Torres, J., & Casadevall, M. (2018). Bioaccumulation of mercury and other trace elements in bottom-dwelling omnivorous fishes: The case of *Diplodus sargus* (L.) (Osteichthyes: Sparidae). *Marine Pollution Bulletin*, 136(August), 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.061>
- Mohammed, A., May, T., Echols, K., Walther, M., Manoo, A., Maraj, D., ... Orazio, C. (2012). Metals in sediments and fish from Sea Lots and Point Lisas Harbors, Trinidad and Tobago. *Marine Pollution Bulletin*, 64(1), 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.036>
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55(3), 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.047>
- NIH. (2016). Datos Sobre El Selenio. *National Institutes of Health. Office of Dietary Supplements*, 1–3. Retrieved from <http://ods.od.nih.gov/HealthInformation/RecursosEnEspanol.aspx>.
- Olmedo, P., Hernández, A. F., Pla, A., Femia, P., Navas-Acien, A., & Gil, F. (2013). Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury-selenium balance. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.076>
- Olmedo, P., Pla, A., Hernández, A. F., Barbier, F., Ayouni, L., & Gil, F. (2013). Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment International*, 59, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.05.005>
- Passarelli, M. C., Ray, S., Cesar, A., DelValls, T. A., & Riba, I. (2018). Effects of CO2 enrichment on metal bioavailability and bioaccumulation using *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Pollution Bulletin*, 133(May), 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.021>
- Pellerin, C., & Booker, S. M. (2000). Reflections on Hexavalent Chromium. Health hazards of an industrial heavyweight. *Environmental Health Perspectives*, 108(9), 402–407.

- Pelletier, E. (1985). Mercury-selenium interactions in aquatic organisms. *Marine Environmental*, *18*, 111–132.
- Peterson, S. A., Ralston, N. V. C., Peck, D., van Sickle, J., Robertson, J. D., Spate, V. L., & Morris, J. S. (2009). How Might Selenium Moderate the Toxic Effects of Mercury in Stream Fish of the Western US? *Environmental Science Technology*, *43*, 3919–3925. <https://doi.org/10.1021/es803203g>
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., & Probst, J.-L. (2008). Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *77*(2), 285–295. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.09.028>
- Ralston, N. V. C. (2008). Selenium-health benefit values as seafood safety criteria. *EcoHealth*, *5*, 433–457. <https://doi.org/10.1201/b17402>
- Rambla Alegre, M. (2018). Informe Programa d'Aigües Marines i Continentals (AMiC): Seguiment del Medi Marí; Metalls. *Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries*, 1–4.
- Región de Murcia. (n.d.). Sede Electrónica del Boletín Oficial de la Región de Murcia. Retrieved April 22, 2019, from <https://www.borm.es/#/home>
- Richir, J., Salivas-Decaux, M., Lafabrie, C., Lopez y Royo, C., Gobert, S., Pergent, G., & Pergent-Martini, C. (2015). Bioassessment of trace element contamination of Mediterranean coastal waters using the seagrass *Posidonia oceanica*. *Journal of Environmental Management*, *151*, 486–499. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.015>
- Roca, G., Romero, J., Farina, S., Martínez-Crego, B., & Alcoverro, T. (2017). Using seagrasses to identify local and large-scale trends of metals in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, *123*(1–2), 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.021>
- Rodríguez-mozaz, S., Alvarez-muñoz, D., Serra, A., Huerta, B., & Barceló, D. (2017). *Contaminants ambientals emergents en peix. Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA)*.
- Roussiez, V., Aloisi, J. C., Monaco, A., & Ludwig, W. (2005). Early muddy deposits along the Gulf of Lions shoreline: A key for a better understanding of land-to-sea transfer of sediments and associated pollutant fluxes. *Marine Geology*, *222–223*(1–4), 345–358. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.06.023>
- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J. L., Bouloubassi, I., Buscail, R., & Saragoni, G. (2006). Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach. *Continental Shelf Research*, *26*(16), 1843–1857. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.04.010>
- Sala, E., & Ballesteros, E. (1997). Partitioning of space and food resources by three fish of the genus *Diplodus* (Sparidae) in a Mediterranean rocky infralittoral ecosystem. *Marine Ecology Progress Series*, *152*, 273–283.
- Santiago, S., Thomas, R. L., Larbaigt, G., Corvi, C., Rossel, D., Tarradellas, J., ... Vernet, J. P. (1994). Nutrient, heavy metal and organic pollutant composition of suspended and bed sediments in the Rhone River. *Aquatic Sciences*, *56*(3), 220–242. <https://doi.org/10.1007/BF00879966>
- Santos, R. S., Afonso, P., Figueiredo, M., Barreiros, J. P., & Morato, T. (2005). Feeding ecology of the white seabream, *Diplodus sargus*, and the ballan wrasse, *Labrus bergylta*, in the Azores. *Fisheries Research*, *75*(1–3), 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2005.04.013>
- Sun, H. J., Rathinasabapathi, B., Wu, B., Luo, J., Pu, L. P., & Ma, L. Q. (2014). Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans. *Environment International*, *69*, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.019>
- Tallas mínimas autorizadas/comerciales. (2018). *Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural*, 1–4.
- Terlizzi, A., Felling, S., Lionetto, M. G., Caricato, R., Perfetti, V., Cutignano, A., & Mollo, E. (2011). Detrimental physiological effects of the invasive alga *Caulerpa racemosa* on the Mediterranean white seabream *Diplodus sargus*. *Aquatic Biology*, *12*(2), 109–117. <https://doi.org/10.3354/ab00330>
- The R Foundation. (1999). R: The R Project for Statistical Computing. Retrieved May 9, 2019, from <https://www.r-project.org/>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, *33*(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Torres, J., Eira, C., Miquel, J., Ferrer-Maza, D., Delgado, E., & Casadevall, M. (2015). Effect of Intestinal Tapeworm *Clesthobothrium crassiceps* on Concentrations of Toxic Elements and Selenium in European Hake *Merluccius merluccius* from the Gulf of Lion (Northwestern Mediterranean Sea). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *63*(42), 9349–9356. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03886>
- Trujillo, P., Piroddi, C., & Jacquet, J. (2012). Fish farms at Sea: The ground truth from Google Earth. *PLoS ONE*, *7*(2). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0030546>
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Ates, A., & Gökkuş, K. (2008). Food Chemistry Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry*, *108*, 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.025>
- Turner, A., Singh, N., & Richards, J. P. (2009). Bioaccessibility of metals in soils and dusts contaminated by marine antifouling paint particles. *Environmental Pollution*, *157*(5), 1526–1532. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.008>
- UNEP-MAP. (2012). State of the Marine and Coastal Mediterranean, 96.
- Usero, J., Morillo, J., & Gracia, I. (2005). Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere*, *59*(8), 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.089>
- Warnau, M., Biondo, R., Temara, A., Bouqueneau, J. M., Jangoux, M., & Dubois, P. (1998). Distribution of heavy metals in the echinoid *Paracentrotus lividus* from the Mediterranean *Posidonia oceanica* ecosystem: Seasonal and geographical variations. *Journal of Sea Research*, *39*(3–4), 267–280. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(97\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(97)00064-6)
- Warnau, M., Ledent, G., Temara, A., Bouqueneau, J. M., Jangoux, M., & Dubois, P. (1995). Heavy metals in *Posidonia oceanica* and *Paracentrotus lividus* from seagrass beds of the north-western Mediterranean. *Science of the Total Environment*, *171*(1–3), 95–99. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04721-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04721-8)
- Zhang, L., & Wong, M. H. (2007). Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environment International*, *33*(1), 108–121. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.06.022>