

En l'elaboració d'aquest capítol han participat:

Raquel Vaquer-Sunyer, Natalia Barrientos, Sergio Martino, Sebastià Albertí, Gabriel Martorell, Josep Pablo, Joan Cifre, José Francisco González, Maribel Cabra, Joan Miquel Cardona, Trinidad García, Esperança Tous i Marc Vidal.

# Concentració de contaminants en sediments

Els sediments acumulen una gran quantitat de contaminants que són perjudicials per al medi ambient i tòxics per als organismes marins i per a la salut humana. Alguns d'aquests contaminants són els **metalls pesants**, els **compostos bifenils policlorats (PCB)**, els **hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH)**, els **compostos orgànics volàtils (VOC)** i els **pesticides organoclorats**. Molts d'aquests compostos estan inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües. La legislació europea estableix la necessitat de controlar i eliminar els abocaments d'aquestes substàncies al medi aquàtic per evitar-ne la contaminació i la possible afectació del medi ambient i els organismes marins.

Els resultats que presentam aquí pertanyen a l'estudi elaborat per tècnics dels Serveis Científico-tècnics de la Universitat de les Illes Balears per a la Direcció General de Recursos Hídrics titulat «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Aquest estudi es va fer entre els mesos de gener i octubre de l'any 2009 i es varen prendre mostres de sediments marins d'un total de 44 indrets diferents de les Illes: 27 a Mallorca, 2 a Cabrera, 7 a Eivissa, 3 a Formentera i 5 a Menorca.<sup>1</sup>

s'estableix un marc d'acció comunitària per a la política del medi marí (Directiva marc sobre l'estratègia marina).

- Directiva 2008/105/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 16 de desembre de 2008, relativa a les normes de qualitat ambiental en l'àmbit de la política d'aigües, per la qual es modifiquen i deroguen ulteriorment les directives 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE i 86/280/CEE del Consell, i per la qual es modifica la Directiva 2000/60/CEE.

## NORMATIVA

- Decisió núm. 2455/2001/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 20 de novembre de 2001, per la qual s'aprova la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües, i per la qual es modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Decisió de la Comissió Europea, d'1 de setembre de 2010, sobre els criteris i les normes metodològiques aplicables al bon estat mediambiental de les aigües marines (2010/477/UE).
- Directiva 2008/56/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 17 de juny de 2008, per la qual

## 61. Concentració de metalls pesants en sediments

Els metalls pesants generalment es defineixen com a metalls amb densitats, pesos atòmics o nombres atòmics relativament alts.<sup>2</sup>

Les activitats humanes han incrementat la quantitat i la distribució de metalls pesants a l'atmosfera, sòls, rius, llacs i mars d'arreu del món. Aquesta contaminació generalitzada i a la vegada difusa ha causat preocupació sobre els seus possibles efectes en plantes, animals i éssers humans. Una gran proporció d'aquests metalls pesants s'acumula en els sediments.<sup>3</sup>

## QUÈ ÉS?

Els sediments acumulen una gran quantitat de contaminants que són perjudicials per al medi ambient i tòxics per als organismes marins i per a la salut humana.

Mostram resultats de concentracions de diversos contaminants en sediments:

- (61) metalls pesants,
- (62) compostos bifenils policlorats (PCB),
- (63) hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH),
- (64) compostos orgànics volàtils (VOC) i
- (65) pesticides organoclorats.

## METODOLOGIA

Els resultats pertanyen a l'estudi duit a terme l'any 2009 per tècnics dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de les Illes Balears per a la Direcció General de Recursos Hídrics titulat «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Es varen prendre mostres d'un total de 44 indrets diferents de les illes: 27 a Mallorca, 2 a Cabrera, 7 a Eivissa, 3 a Formentera i 5 a Menorca.

En el cas de tres metalls inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües, també es mostren resultats d'un estudi elaborat l'any 2005: «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005 - març 2007)».

No es disposa de valors de línies de base de concentracions de metalls pesants a les Balears que puguin servir per determinar si la concentració que presenten és natural o deguda a contaminació, i per això s'han d'emprar valors de tall basats en les concentracions mesurades (en aquest cas, la suma de la mitjana més la desviació estàndard).

## PER QUÈ?

L'activitat humana ha augmentat la quantitat i la distribució de contaminants a l'atmosfera, la terra, els rius, llacs i mars. Una gran proporció d'aquestes substàncies s'acumula als sediments. Aquests contaminants poden ser bioacumulats per organismes marins i entrar així a la cadena tròfica, de manera que els predadors en reben dosis més elevades, que poden arribar a tenir efectes nocius per als éssers humans.

Molts d'aquests compostos estan inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües. La legislació europea estableix la necessitat de controlar i eliminar els abocaments d'aquestes substàncies al medi aquàtic per evitar-ne la contaminació i la possible afectació del medi ambient i els organismes marins.

## LOCALITZACIÓ



## RESULTATS

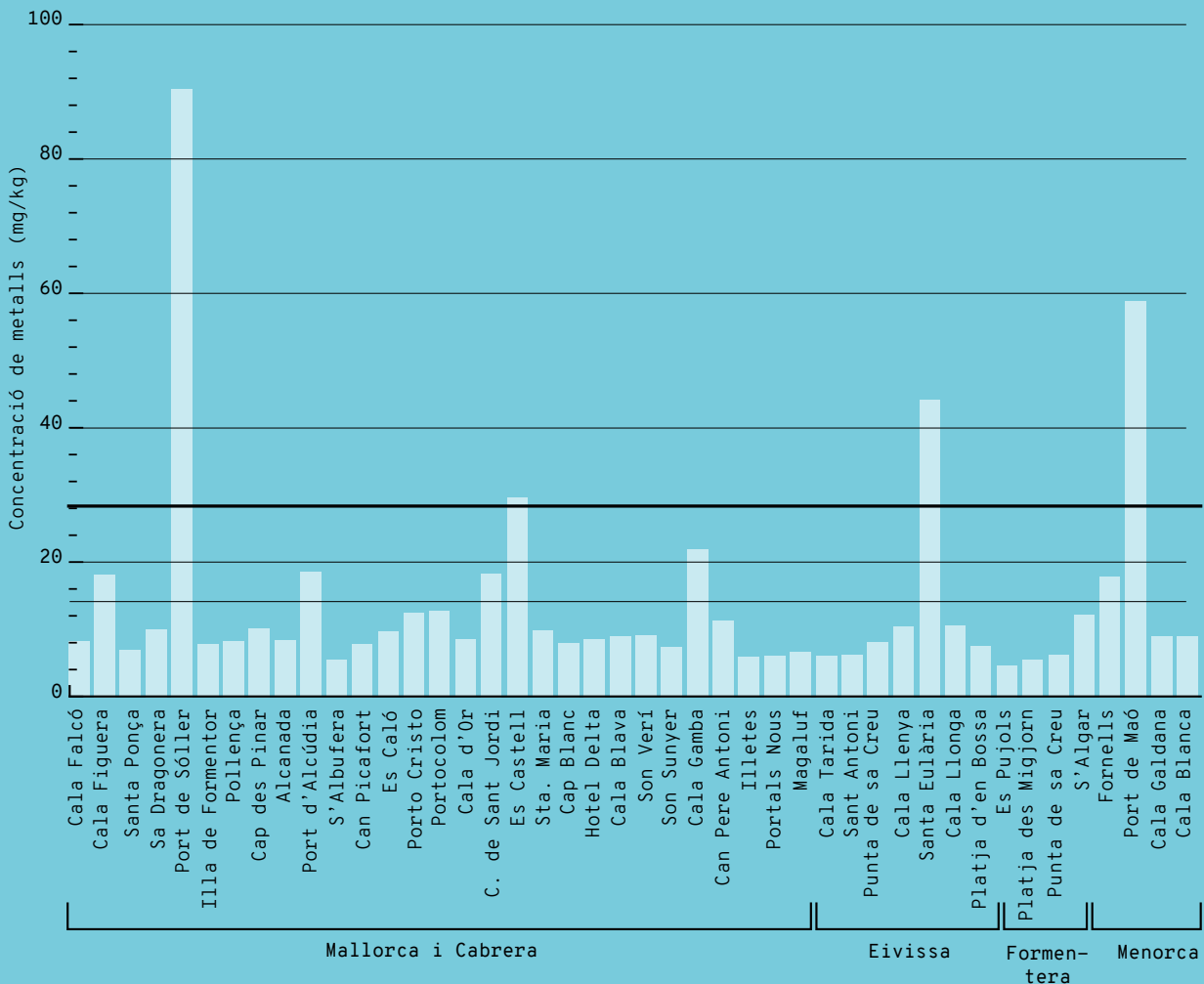
Les zones contaminades per metalls pesants en sediments segons l'estudi elaborat l'any 2009 són el port de Sóller (Mallorca) i el port de Maó (Menorca). Si també es consideren els resultats de l'estudi realitzat l'any 2005, la badia de Fornells (Menorca) i ses Roquetes (Eivissa) també s'han d'incloure a la llista de zones altament contaminades per metalls pesants.

Es va trobar contaminació per PCB a dos llocs d'estudi: Sant Antoni (Eivissa) i s'Algar (Menorca).

Hi ha tres llocs on s'ha detectat contaminació per hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH): cala Figuera, cala Gamba i el port de Maó. Es va trobar contaminació per compostos orgànics volàtils (VOC) a dos llocs: cala Figuera i el port d'Alcúdia.

Es va detectar contaminació per pesticides organoclorats a Sant Antoni (Eivissa), cala Blanca (Menorca), cala Gamba (Mallorca) i s'Algar (Menorca) quan es considera la suma de tots els pesticides organoclorats mesurats a l'estudi, i a cala Blanca quan només es consideren els compostos inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües.

Les dades que es tenen de contaminants en sediments a les Illes Balears provenen d'un únic estudi de l'any 2009 i, en el cas d'alguns metalls, d'un estudi addicional de l'any 2005, i poden haver variat amb el pas del temps. Seria recomanable actualitzar aquestes dades amb estudis nous per avaluar l'evolució de les concentracions de contaminants en sediments.



Suma de les concentracions dels metalls inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (cadmi, plom, mercuri i níquel) en mg de metall per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2009. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Albertí i col·laboradors.

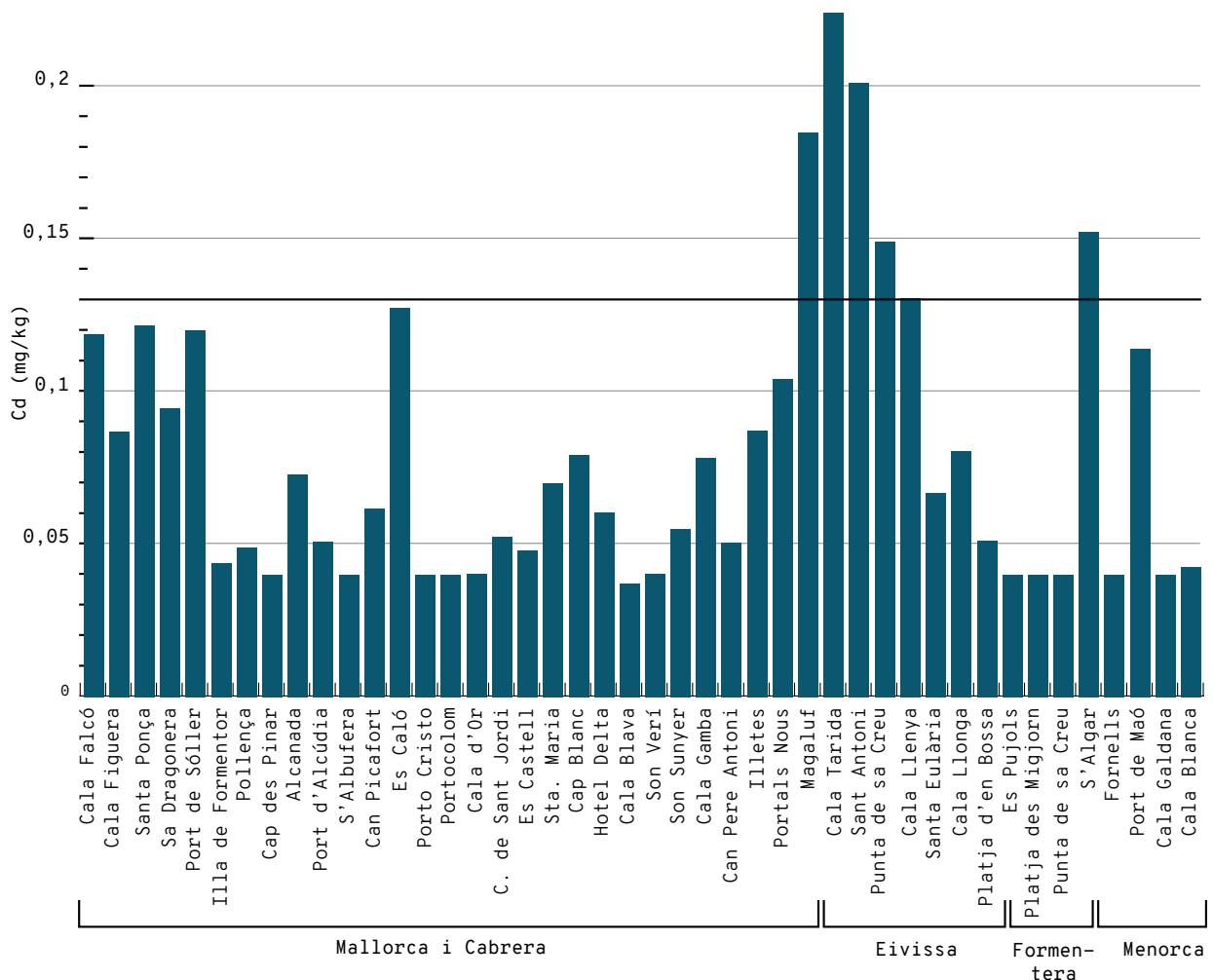


Figura 1. Concentració de cadmi (Cd) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2009. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

L'origen dels metalls en els ambients marins és tant natural com antropogènic. No són degradats per bacteris i, per tant, s'acumulen permanentment a la mar i als sediments.<sup>4,5</sup> Els metalls intervenen en diversos mecanismes biogeoquímics (en rutes metabòliques i processos geològics), tenen una alta mobilitat i es poden bioacumular en els organismes marins i amplificar-se a la cadena tròfica—d'aquesta manera, els predadors rebrien dosis més altes d'aquestes substàncies conservatives—,<sup>5</sup> cosa que pot tenir efectes nocius per a la salut humana (com en el cas del mercuri).<sup>4</sup>

Diversos estudis han demostrat que l'exposició a metalls pesants (tòxics) causa problemes de salut a llarg termini en les poblacions humanes. Aquests metalls són tòxics sistèmics coneguts per induir efectes adversos per a la salut en humans, entre els quals figuren malalties cardiovasculars, anormalitats del desenvolupament, trastorns neurològics, diabetis, pèrdua auditiva, trastorns hematològics i immunològics i diversos tipus de càncer. Tot i que es coneixen els efectes aguts i crònics que causen alguns metalls, es té molt poca informació de l'impacte sobre la salut de les mesclades d'elements tòxics i els seus efectes sinèrgics.<sup>6</sup>

## METODOLOGIA

La majoria dels resultats presentats aquí provenen de l'estudi d'Albertí i col·laboradors,<sup>1</sup> que varen emprar la metodologia següent.

Es varen mesurar els metalls següents en sediments: alumini (Al), coure (Cu), crom (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), arsènic (As), cadmi (Cd), plom (Pb), vanadi (V) i mercuri (Hg) fent servir les tècniques que es descriuen a continuació.

Per a l'anàlisi d'alumini (Al), coure (Cu), crom (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) i zinc (Zn), les mostres es varen tractar segons la norma UNE 77303, eixugant-les a 60 °C durant 48 hores. Es va tamisar i moldre la secció inferior a 2 mm. La submostra es va digerir segons la norma EPA 3051 i es va analitzar seguint la norma UNE-EN ISO 11885: 1998: espectrometria d'emissió atòmica mitjançant un plasma de radiofreqüència acoblat inductivament (ICP-OES). El mètode que es va utilitzar és el de la determinació d'elements dissolts.<sup>1</sup>

Per a l'anàlisi d'arsènic (As), cadmi (Cd), plom (Pb) i vanadi (V), les mostres es varen tractar segons la norma UNE 77303, eixugant-les a 60 °C durant 48

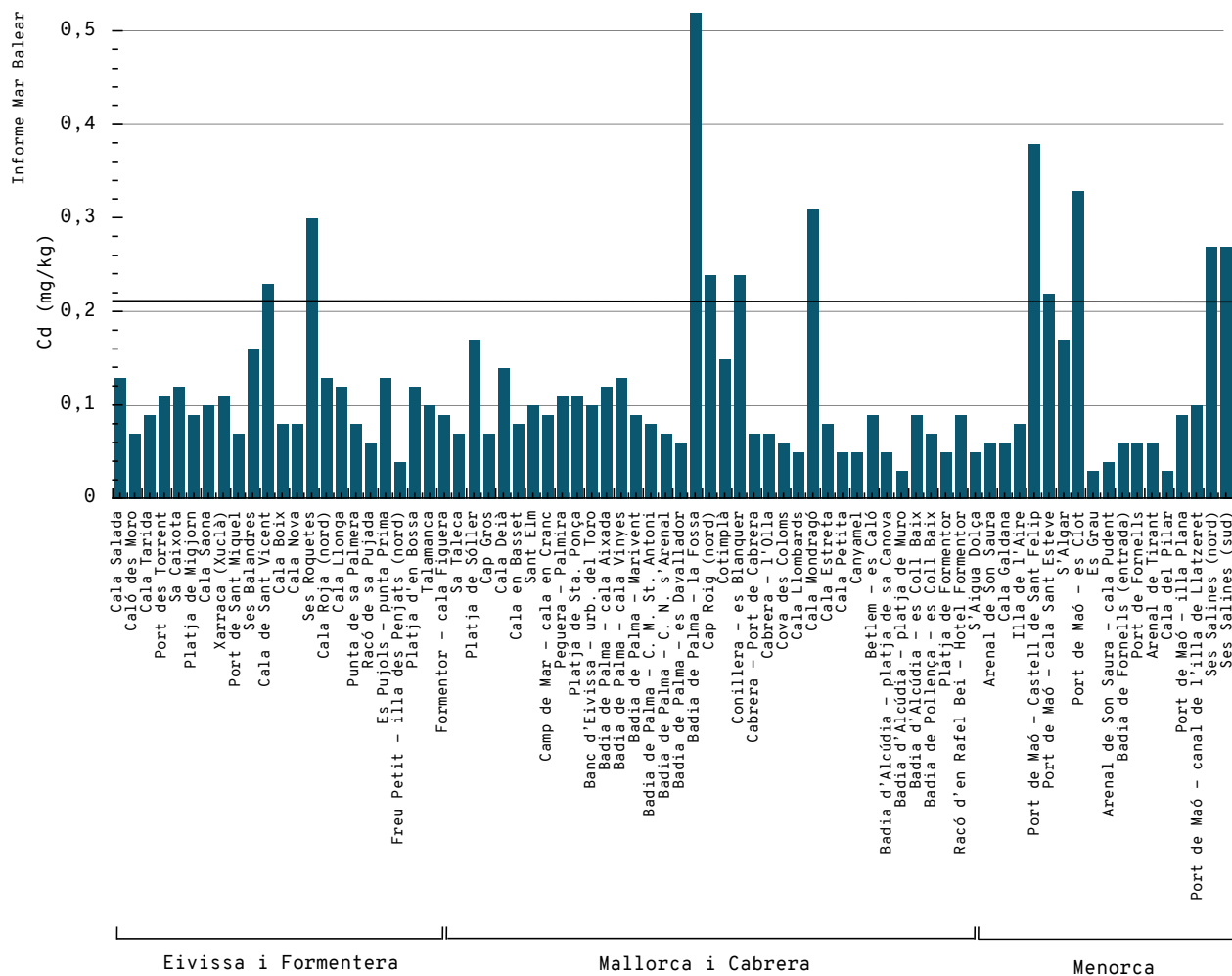


Figura 2. Concentració de cadmi (Cd) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2005. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Ballesteros i col·laboradors.<sup>7</sup>

hores. Es va tamisar i moldre la secció inferior a 2 mm. La submostra es va digerir segons la norma EPA 3051 i es va analitzar seguint la norma UNE-EN ISO 17294-1,2: espectrometria d'emissió atòmica mitjançant un plasma de radiofreqüència acoblat inductivament (ICP-MS). El mètode que es va utilitzar és el de la determinació d'elements dissolts.<sup>1</sup>

Per a l'anàlisi de mercuri (Hg), les mostres es varen tractar segons la norma UNE 77303, eixugant-les a 60 °C durant 48 hores. Es va tamisar i moldre la secció inferior a 2 mm. La submostra es va digerir segons la norma EPA 3051 i es va analitzar seguint la norma UNE-EN ISO 1483: 1998: espectrometria d'absorció atòmica (tècnica de vapor fred). El mètode que es va utilitzar és el de la determinació d'elements dissolts.<sup>1</sup>

Adicionalment, presentem uns resultats provinents de l'estudi elaborat entre els anys 2005 i 2007 «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005 - març 2007)», liderat per Enrique Ballesteros,<sup>7</sup> en el qual es varen analitzar les concentracions d'alguns metalls pesants (zinc [Zn], coure [Cu], plom [Pb], vanadi [V], cadmi [Cd], mercuri [Hg]

i alumini [Al]) en sediments de 76 localitzacions repartides per les Illes Balears (36 entre Mallorca i Cabrera, 18 a Menorca, 19 a Eivissa i 3 a Formentera).

En aquest estudi es va seguir la metodologia següent per a l'anàlisi de metalls: les mostres es varen descongelar i liofilitzar. Per a cada mostra es varen pesar quantitats de 0,1 g aproximadament de sediment liofilitzat i triturat, i es varen digerir en recipients de tefló en una solució d'àcid nítric concentrat i de peròxid d'hidrogen (reactius Suprapur Merck®) a l'estufa a 90 °C durant 24 hores. Aquest procés també es va fer en un total de 42 blancs. La solució de sediments digerida es va diluir amb aigua Mili-Q i es va guardar a la nevera en tubs de polietilè. La concentració de metalls a la solució es va determinar mitjançant un espectrofotòmetre d'inducció de plasma acoblat (ICP-MS) als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Els valors s'expressen en mil·ligrams de metall per quilogram de sediment (mg/kg).

No hi ha límits establerts per a les concentracions màximes aconsellables d'aquests metalls en sediments ni una línia de base de condicions prístines amb la qual poder comparar aquestes concentracions. Per tal d'establir un valor de tall per poder identificar les zones que presenten més contami-

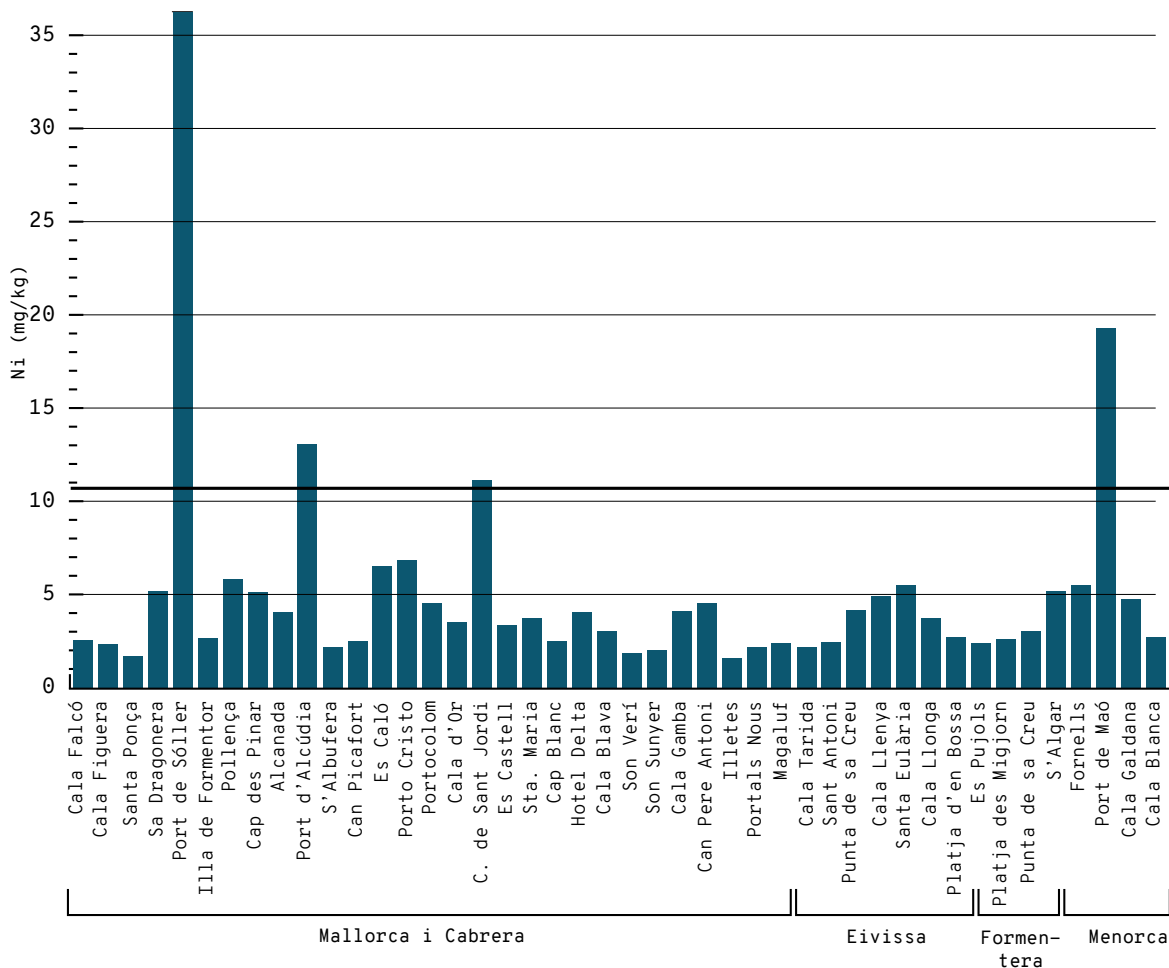


Figura 3. Concentració de níquel (Ni) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2009. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Alberti i col·laboradors.<sup>1</sup>

nació s'ha seleccionat la suma de la mitjana i de la desviació estàndard de tots els punts de mostratge per al paràmetre estudiat.<sup>1</sup>

## RESULTATS

Ens centrarem principalment en les concentracions de metalls pesants que estan inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: cadmi (Cd), níquel (Ni), plom (Pb) i mercuri (Hg) (figures 1-5).

### Cadmi (Cd)

El cadmi és un metall extremadament tòxic classificat com a cancerígen per als humans segons l'Agència Internacional de Recerca sobre el Càncer. S'empra per galvanitzar, en pintures industrials i en piles de níquel i cadmi.

En el cas del cadmi, el valor de tall que resulta de sumar la mitjana i la desviació estàndard de totes les mesures de l'estudi realitzat l'any 2009 és de 0,13 mg/kg (figura 1). Les zones que han presentat més contaminació, per damunt d'aquest valor de tall, han estat Magaluf, a Mallorca; cala Tarida, Sant Antoni i la punta de sa Creu, a Eivissa, i s'Algar, a Menorca. Hi ha dues estacions més on els valors freguen aquest valor de tall: es Caló, a Mallorca, i cala Llenya, a Eivissa (figura 1).

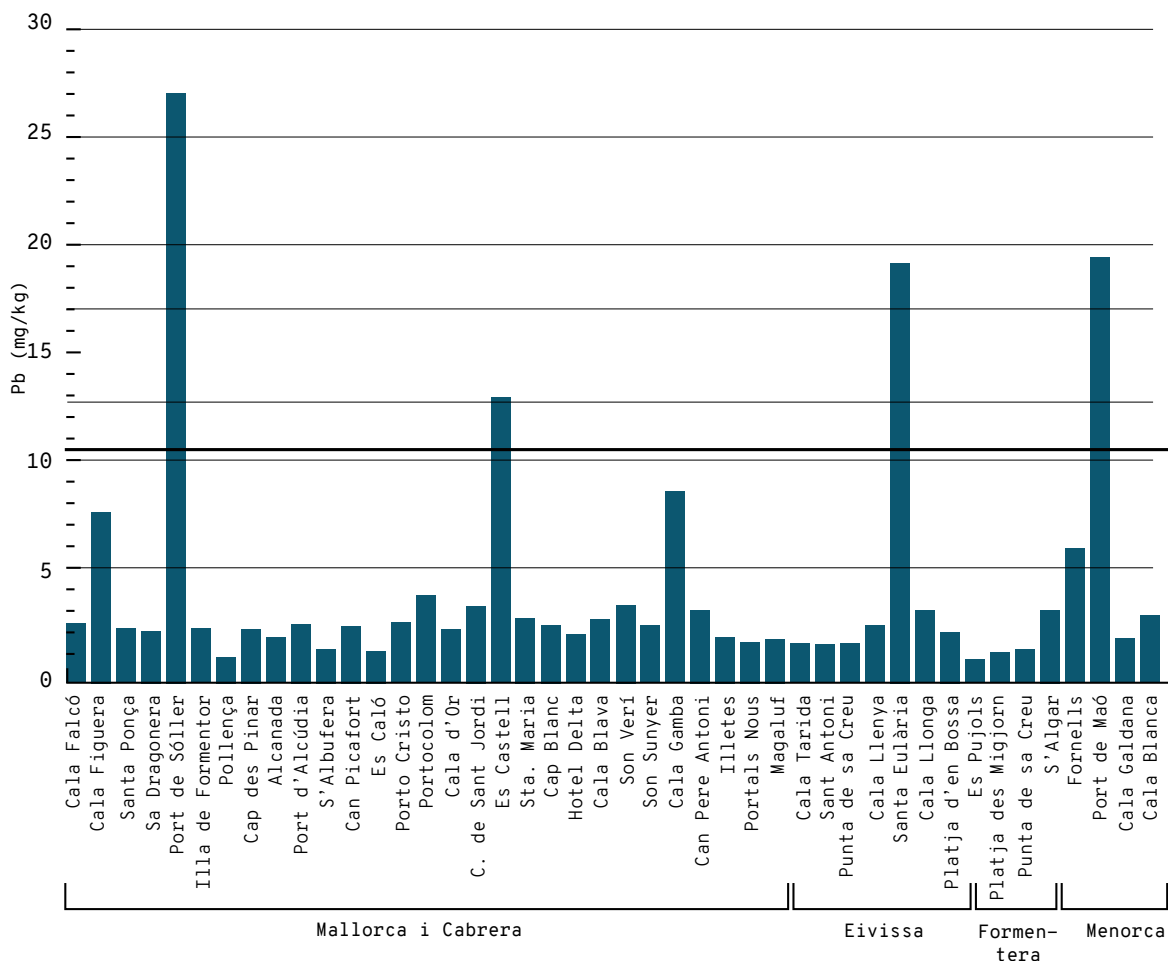
Segons aquest estudi, l'illa d'Eivissa presenta més llocs amb contaminació per cadmi en comparació amb la resta d'illes.

En el cas de les anàlisis fetes en sediments mostrejats l'any 2005, el valor de tall va ser de 0,21 mg/kg, més alt que el valor de tall estimat per a l'any 2009 (figura 2). Quan es va fer aquest estudi, 11 dels 76 punts de mostreig varen presentar valors per damunt d'aquest valor de tall: dos situats dins la badia de Fornells i tres dins del port de Maó, a Menorca; dos punts a Eivissa: cala de Sant Vicenç i ses Roquetes, i quatre punts a Mallorca: badia de Palma, cala Mondragó, el cap Roig i sa Conillera (figura 2).

Aquest estudi mostra resultats diferents dels de l'estudi de l'any 2009, segurament a causa de les diferències entre els punts de mostratge. L'any 2005, l'illa que va presentar més localitzacions contaminades per cadmi va ser Menorca, ja que hi ha diversos punts de mostratge dins la badia de Fornells i dins el port de Maó, que són els llocs que presenten concentracions més grans d'aquest metall.

### Níquel (Ni)

El níquel es troba de manera natural en sòls i aigües superficials, però certes activitats com la industrialització, les aigües residuals o l'ús de fertilitzants



**Figura 4.** Concentració de plom (Pb) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2009. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

artificials o pesticides n'augmenten la concentració al medi ambient.<sup>8</sup>

El valor de tall resultant de la suma de la mitjana de les concentracions de níquel als llocs d'estudi més la desviació estàndard va ser de 10,91 mg/kg (figura 3). Les zones de l'estudi amb concentracions més grans de níquel —per damunt d'aquest valor de tall— varen ser els ports de Sóller i d'Alcúdia i la Colònia de Sant Jordi a Mallorca, i el port de Maó a Menorca (figura 3).

## Plom (Pb)

El plom és un metall gris blavós que es presenta de forma natural a l'escorça terrestre. Tot i que es produeix de forma natural en el medi, algunes activitats antropogèniques com la crema de combustibles fòssils, la mineria i els processos industrials contribueixen a alliberar-ne concentracions elevades. El plom té diverses aplicacions industrials, agrícoles i domèstiques. Actualment s'utilitza en la producció de bateries de plom-àcid, municions, productes metàl·lics (soldadura i canonades) i dispositius per blindar els rajos X.<sup>6</sup> En els darrers anys, l'ús industrial del plom s'ha reduït significativament de les pintures i els productes ceràmics, els calafataments i la soldadura de canonades.<sup>6</sup>

Per a les persones, l'exposició al plom es produeix principalment mitjançant la inhalació de partícules de pols o aerosols contaminats amb plom

o la ingestió d'aliments, aigua o pintures contaminats amb plom.<sup>9</sup> En el cos humà, el percentatge més gran de plom s'acumula als ronyons, seguidament al fetge i en altres teixits tous com el cor i el cervell, però el plom que s'acumula a l'esquelet representa la fracció corporal més gran. El sistema nerviós és l'objectiu més vulnerable a la intoxicació per plom. Mal de cap, falta d'atenció, irritabilitat, pèrdua de memòria i somnolència són els primers símptomes dels efectes de l'exposició del sistema nerviós central al plom. L'exposició aguda al plom indueix danys cerebrals, danys renals i malalties gastrointestinals, mentre que l'exposició crònica pot causar efectes adversos sobre la sang, el sistema nerviós central, la pressió arterial, els ronyons i el metabolisme de la vitamina D.<sup>6</sup> Des de finals dels anys setanta del segle xx, l'exposició al plom ha disminuït significativament com a resultat de múltiples esforços, entre els quals figuren l'eliminació d'aquest metall de la benzina, pintures, llaunes de menjar i beure i canonades.<sup>6,9</sup>

Als llocs d'estudi analitzats l'any 2009, el valor de tall calculat va ser de 19,45 mg/kg. Aquest valor es va superar al port de Sóller, a Mallorca; as Castell, a Cabrera; a Santa Eulària, a Eivissa, i al Port de Maó, a Menorca. Hi va haver altres punts que en varen tenir altes concentracions, però sense superar el nivell de tall: cala Gamba i cala Figuera, totes dues a l'illa de Mallorca (figura 4).

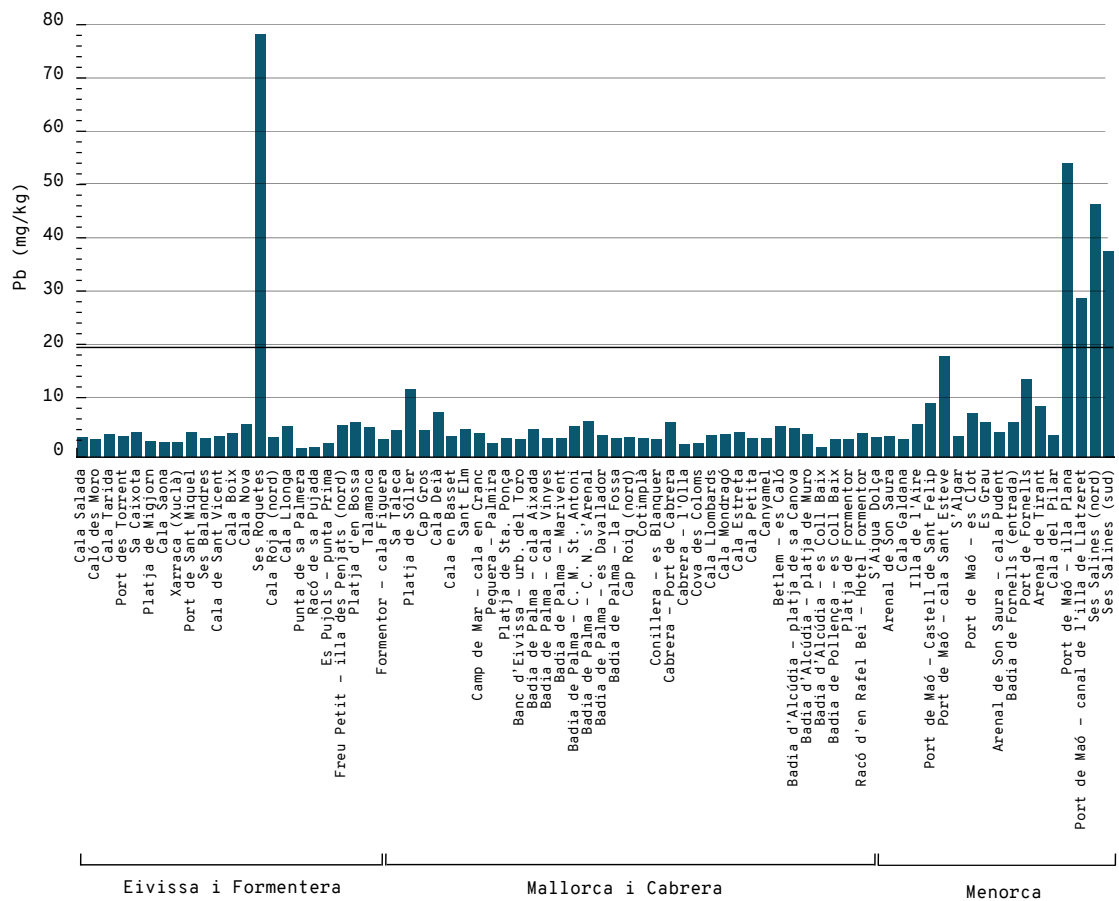


Figura 5. Concentració de plom (Pb) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2005. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Ballesteros i col·laboradors.<sup>7</sup>

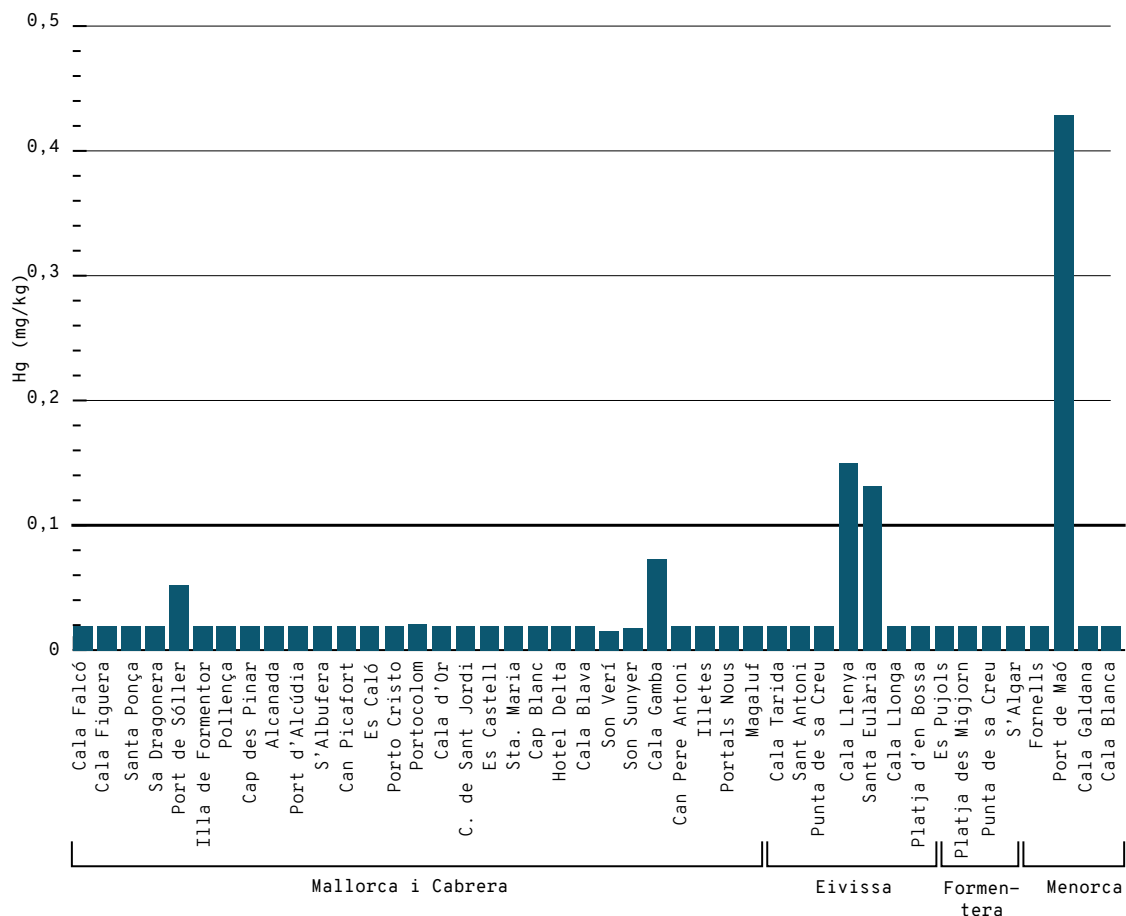


Figura 6. Concentració de mercuri (Hg) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2009. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>



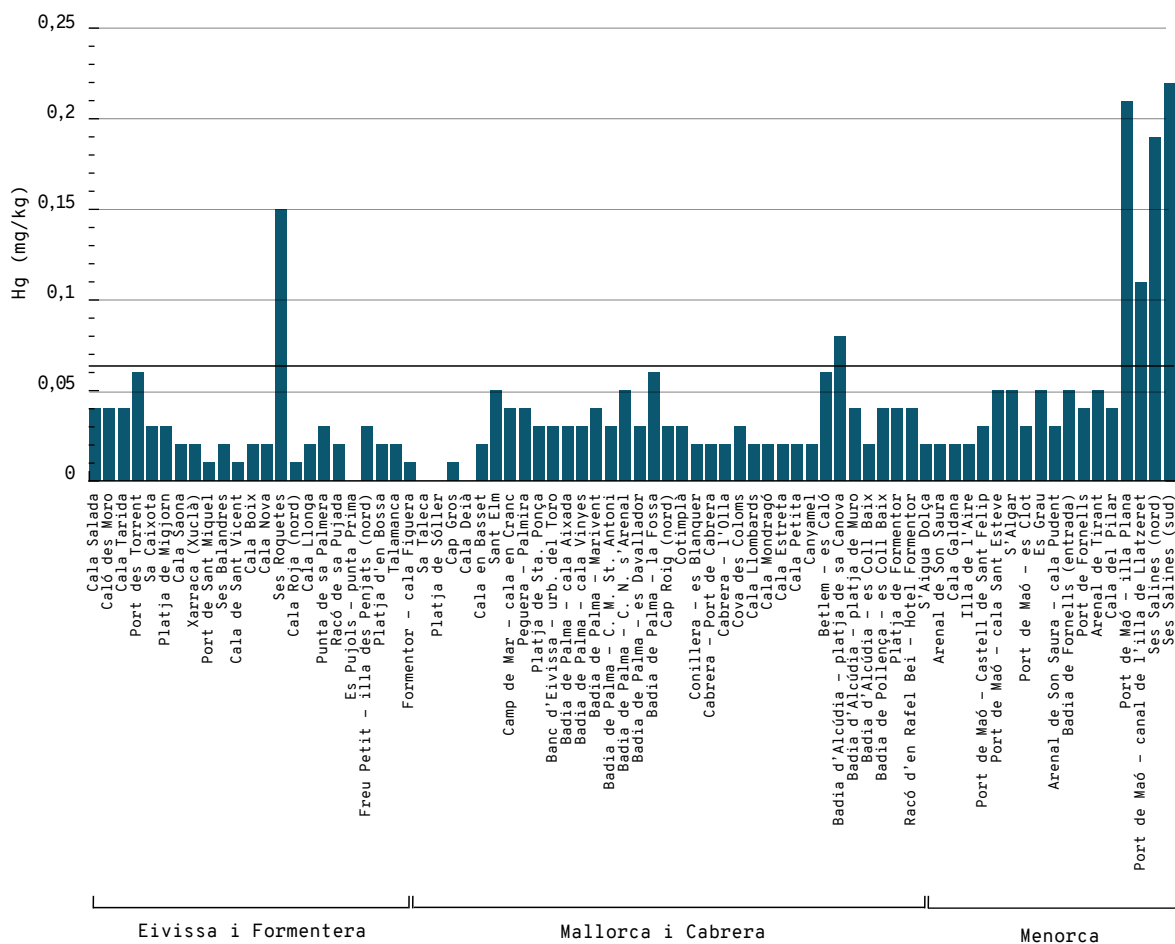


Figura 7. Concentració de mercuri (Hg) en mg per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar l'any 2005. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Ballesteros i col·laboradors.<sup>7</sup>

L'estudi elaborat l'any 2005 va presentar un valor de tall per al plom de 19,71 mg/kg, molt semblant al de 19,45 mg/kg resultant de l'estudi de l'any 2009 (figura 5). Cinc punts de mostratge varen superar aquest valor de tall: quatre a Menorca i un a Eivissa. Els punts de Menorca amb una contaminació més gran per plom es varen trobar a la badia de Fornells (2) i al port de Maó (2). La contaminació més gran per plom es va detectar a Eivissa, a ses Roquetes, amb una concentració de 77,01 mg/kg.

## Mercuri (Hg)

El mercuri és un metall tòxic i perillós que es troba de forma natural a l'escorça terrestre. Les principals fonts de mercuri en el medi ambient són processos naturals com l'erosió i les erupcions volcàniques, i algunes activitats antropogèniques com la fosa, la producció i l'ús industrial de metalls.<sup>10</sup>

El mercuri és molt perniciosos per a la salut humana. El consum d'aquest metall a través d'aliments ha provocat brots catastròfics de malalties.<sup>10</sup> Té una neurotoxicitat elevada, amb efectes particularment devastadors en els sistemes nerviosos centrals i perifèrics dels infants.<sup>10</sup>

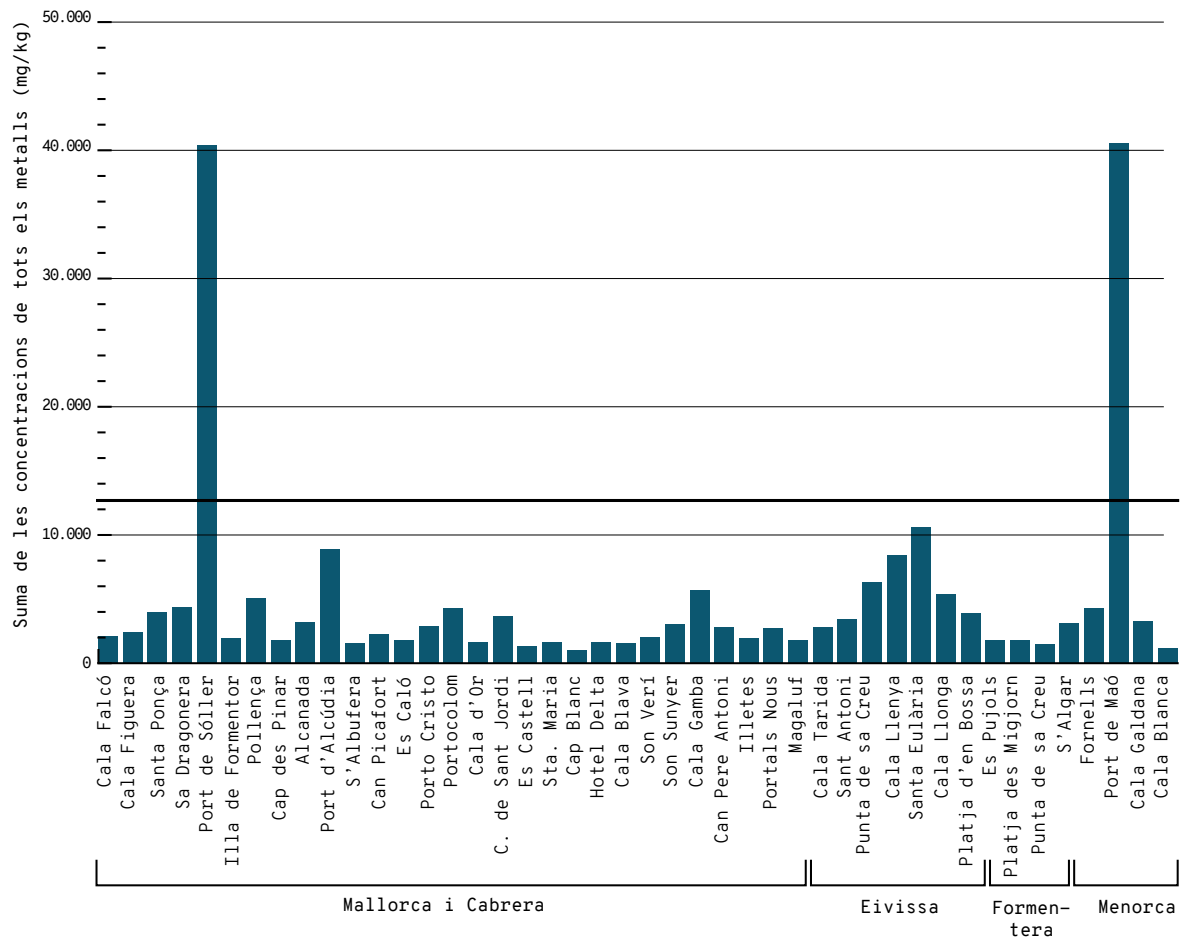
La suma de la mitjana de les concentracions de mercuri a tots els llocs mesurats més la seva des-

viació estàndard ha donat com a resultat un valor de tall de 0,10 mg de Hg per kg de sediment (figura 6). Aquest valor es va superar al port de Maó, a Menorca, i a cala Llenya i a Santa Eulària, a Eivissa. Els valors de mercuri han estat particularment alts al port de Maó, amb unes concentracions de 0,43 mg/kg (figura 6).

L'estudi realitzat l'any 2005 va presentar un valor de tall per al mercuri de 0,08 mg/kg, molt semblant però inferior al de 0,10 mg/kg resultant de l'estudi de l'any 2009 (figures 6 i 7). L'any 2005 es va mesurar la concentració més gran de mercuri dins la badia de Fornells, a l'estació de ses Salines sud, on es varen detectar 0,22 mg/kg de mercuri, un valor molt inferior al mesurat dins el port de Maó l'any 2009, de 0,43 mg/kg. A l'estudi de l'any 2005 també es varen detectar cinc punts de mostratge amb valors superiors al valor de tall: dos dins la badia de Fornells, dos dins el port de Maó i un a ses Roquetes (Eivissa) (figura 7).

## SUMA DE LES CONCENTRACIONS DE CADMI, NÍQUEL, PLOM I MERCURI

L'estudi realitzat l'any 2005 per Ballesteros i col·laboradors<sup>7</sup> no va analitzar les concentracions de níquel, per la qual cosa no es pot incloure en aquest apartat.



**Figura 8.** Suma de les concentracions de tots els metalls mesurats (alumini, coure, crom, ferro, níquel, zinc, arsènic, cadmi, plom, vanadi i mercuri) en mg de metall per kg de sediment per als diferents llocs on es va mesurar. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

La suma de les concentracions dels metalls pesants inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Cd, Ni, Pb i Hg) ha tengut un valor de tall de 29,53 mg/kg (figura de la fitxa). Els llocs d'estudi que han superat aquest valor han estat el port de Sóller (Mallorca), el port de Maó (Menorca), Santa Eulària (Eivissa) i es Castell (Cabrera) (figura de la fitxa).

Els llocs on la suma de les concentracions d'aquests metalls pesants tòxics està per damunt del valor de tall són ports i/o badies tancades. En aquests indrets, la contaminació per metalls s'ha anat acumulant al llarg del temps, i s'han convertit així en els llocs amb més contaminació de les Balears dels que s'han estudiat.

El port de Sóller mostra el valor més elevat de la suma de concentracions de metalls pesants inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües, amb un valor de 90,62 mg/kg: 61,09 mg/kg per damunt del valor de tall. Aquest fet mostra que és la zona més contaminada per aquests metalls pesants. També està per damunt dels valors de tall de concentracions de níquel i plom.

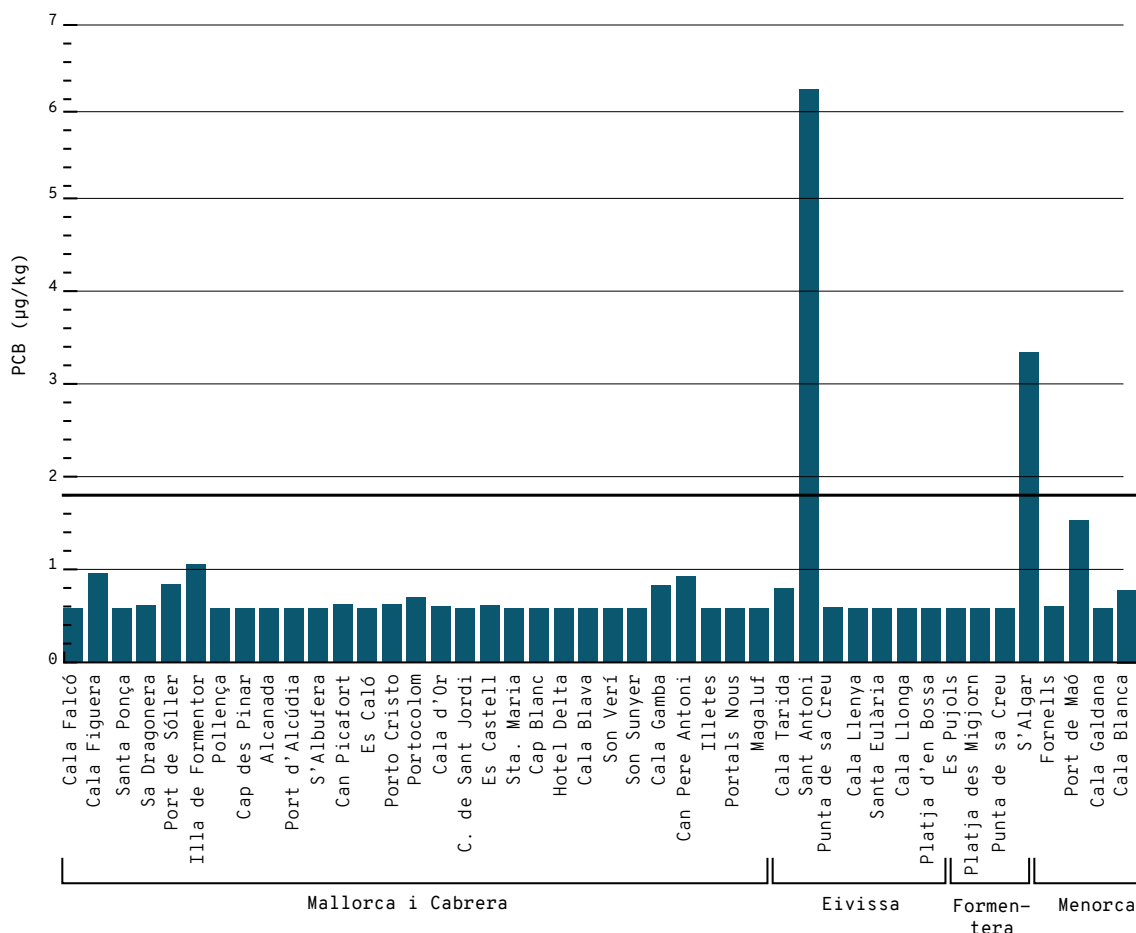
Al port de Maó la suma de les concentracions de metalls pesants inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües ha estat

de 58,98 mg/kg. Aquest lloc ha superat els valors de tall per níquel, plom i mercuri. El port de Maó és una zona contaminada per metalls pesants tòxics.

#### SUMA DE LES CONCENTRACIONS DE TOTS ELS METALLS MESURATS: ALUMINI, COURE, CROM, FERRO, NÍQUEL, ZINC, ARSÈNIC, CADMI, PLOM, VANADI I MERCURI

Ens referirem només als resultats obtinguts l'any 2009 a l'estudi d'Albertí i col·laboradors,<sup>1</sup> ja que a l'estudi de l'any 2005 no es varen mesurar tants de metalls pensants com en aquest, cosa que no ens permet comparar-ne els resultats.

Si consideram tots els metalls d'estudi (alumini, coure, crom, ferro, níquel, zinc, arsènic, cadmi, plom, vanadi i mercuri), el valor de tall, resultant de sumar la mitjana i la desviació estàndard de totes les mesures, ha estat de 13.087,6 mg/kg. Dues localitzacions han superat aquest valor de tall: el port de Sóller i el port de Maó. Aquestes dues localitzacions són les que tenen més contaminació per metalls pesants a les Illes Balears de totes les zones incloses a l'estudi d'Albertí i col·laboradors. La possible causa d'aquestes elevades concentracions de metalls és el passat industrial d'aquests ports (figura 8).



**Figura 9.** Suma de les concentracions de tots els compostos bifenils policlorats (PCB) en µg per kg de sediment per als diferents llocs on es varen mesurar. La línia negra representa la mitjana més la desviació estàndard de totes les mesures (valor de tall). FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

## 62. Concentració de bifenils policlorats (PCB) en sediments

Els bifenils policlorats (PCB en les seves sigles en anglès) són compostos aromàtics organoclorats sintètics (és a dir, compostos químics de forma plana formats per clor, carboni i hidrogen sintetitzats artificialment) i constitueixen una sèrie de 209 compostos, els quals es formen mitjançant la cloració del bifenil. La seva fórmula empírica és  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , en què  $n$  pot variar entre 1 i 10. Estan molt relacionats amb els pesticides organoclorats.<sup>11-13</sup>

Els PCB són considerats contaminants orgànics persistents. Tenen una alta estabilitat química, per la qual cosa persisteixen en l'ambient i es bioacumulen als teixits animals (sobretot a la llet i derivats, el teixit adipós, el cervell i el fetge). Són tòxics per als animals i els humans. Gairebé totes les persones estan exposades a l'entrada d'aquests compostos al seu organisme malgrat les restriccions legals pel que fa a producció industrial, ús i emmagatzematge que s'hi han posat (es varen prohibir en els anys setanta i vuitanta). La companyia Monsanto va produir més del 50 % de tots els PCB produïts mundialment entre els anys 1930 i 1977.<sup>13</sup>

Els PCB es varen incloure l'any 2008 a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Directiva 2008/105/CE).

### METODOLOGIA

Es varen mesurar els bifenils policlorats (PCB) següents: PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-149, PCB-153, PCB-180 i PCB-194. La metodologia que es va seguir va ser: les mostres es varen liofilitzar durant 48 hores. Es va fer una extracció sòlid-líquid mitjançant Soxhlet amb una mescla d'acetona i hexà (1:1) durant 48 hores. Es va purificar la mostra amb Florisil® PR i cuire pirogènica. Les mostres es varen analitzar mitjançant cromatografia de gasos (GC) acoblada a un detector de tipus ECD. Posteriorment es varen confirmar els compostos per cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS).

### RESULTATS

La suma de la mitjana i la desviació estàndard de les concentracions de tots els PCB mesurats en aquest estudi va donar com a resultat un valor de tall d'1,82 µg/kg. Hi ha dues localitzacions on es va superar aquest valor de tall: Sant Antoni, a Eivissa, amb una concentració total de PCB de 6,30 µg/kg, i s'Algar, a Menorca, amb una concentració de 3,41 µg/kg (figura 9). Cal destacar que encara que no supera el valor de tall, el punt corresponent al port de Maó, a Menorca, va presentar un valor pròxim a aquest.

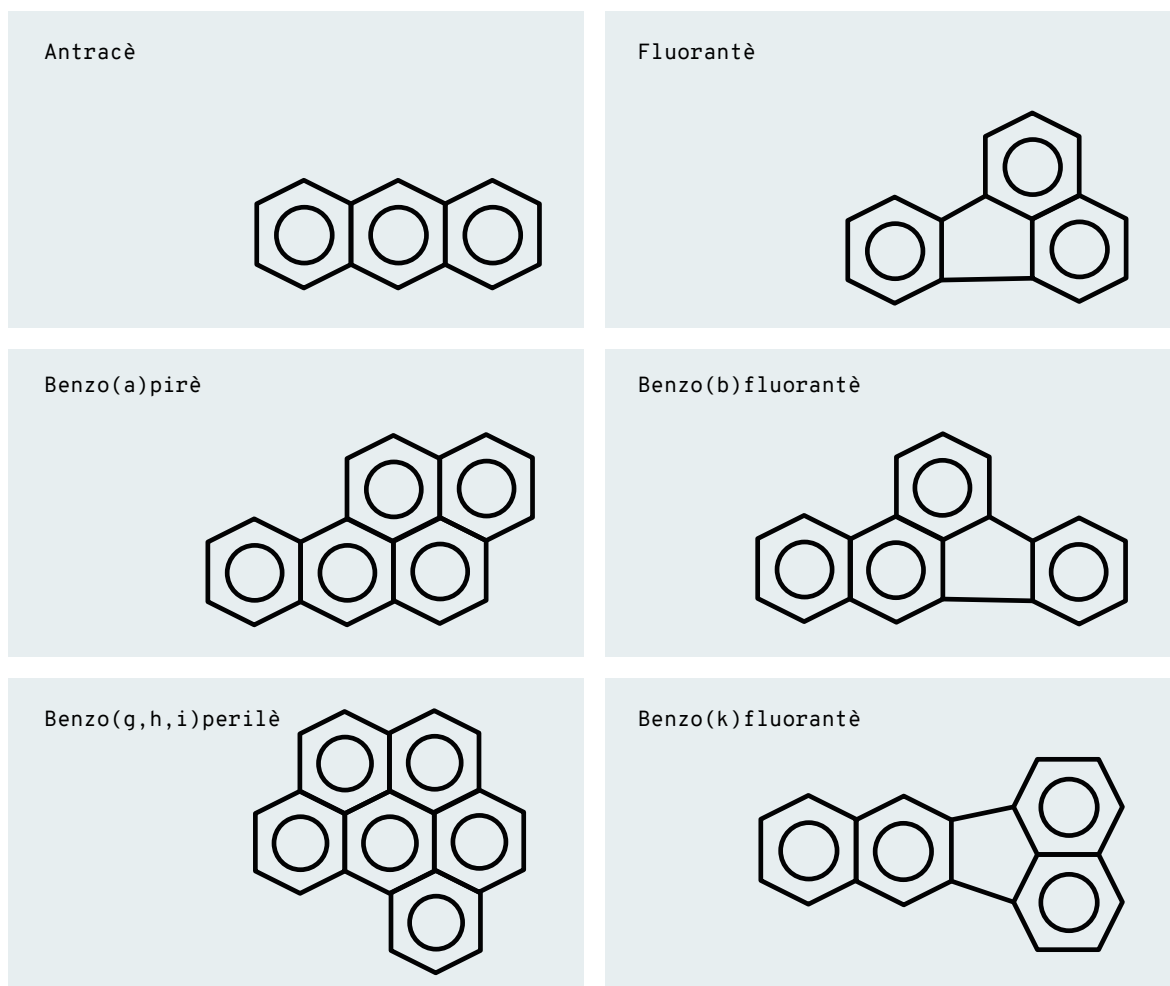


Figura 10. Estructura química dels sis hidrocarburs aromàtics policíclics inclosos a la llista de substàncies prioritàries.

### 63. Concentració d'hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH) en sediments

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) són un grup de més de cent compostos orgànics diferents formats durant la crema incompleta de carbó, petroli i gas, residus orgànics o altres substàncies orgàniques com el tabac o la carn, i que tenen dos anells de benzè o més. Poden ser d'origen natural o causats per activitats humanes.<sup>14</sup> Els PAH solen trobar-se com una mescla de dos d'aquests compostos o més.

Tot i que els efectes sobre la salut humana dels PAH individuals no són exactament els mateixos, alguns s'han identificat com a tòxics, mutàgens i cancerígens.<sup>14</sup>

#### METODOLOGIA

Es varen mesurar els següents PAH en sediments: acenaftilè, acenaftè, fluorè, fenantrè, antracè, fluorantè, pirè, benzo(a)antracè, crisè, benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, benzo(a)pirè, dibenzo(a,h)antracè, benzo(ghi)perilè i indè(1,2,3-cd)pirè fent servir les tècniques següents: les mostres es varen liofilitzar durant 48 hores. Es va fer una extracció sòlid-líquid mitjançant Soxhlet amb una mescla d'acetona i hexà (1:1) durant 48 hores. Es va purifi-

car la mostra amb Florisil® PR i coure pirogènic. Es va analitzar mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) acoblada a un fluorímetre i a un detector de tipus PDA.

Tal com passa amb la resta de contaminants inclosos aquí, no hi ha límits establits per a les concentracions màximes aconsellables d'aquests compostos en sediments, ni una línia de base de condicions prístines amb la qual poder comparar aquestes concentracions. Per tal d'establir un valor de tall per poder identificar les zones que en presenten més contaminació, s'ha seleccionat la suma de la mitjana i de la desviació estàndard de tots els punts de mostreig per al paràmetre estudiat.<sup>1</sup>

#### RESULTATS

Hi ha sis hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: antracè, fluorantè, benzo(a)pirè, benzo(b)fluorantè, benzo(ghi)perilè i benzo(k)fluorantè (figura 10), tots analitzats en aquest estudi. Els PAH en general també s'inclouen en aquesta llista.

La suma de les concentracions dels PAH inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües mostra tres estacions amb con-

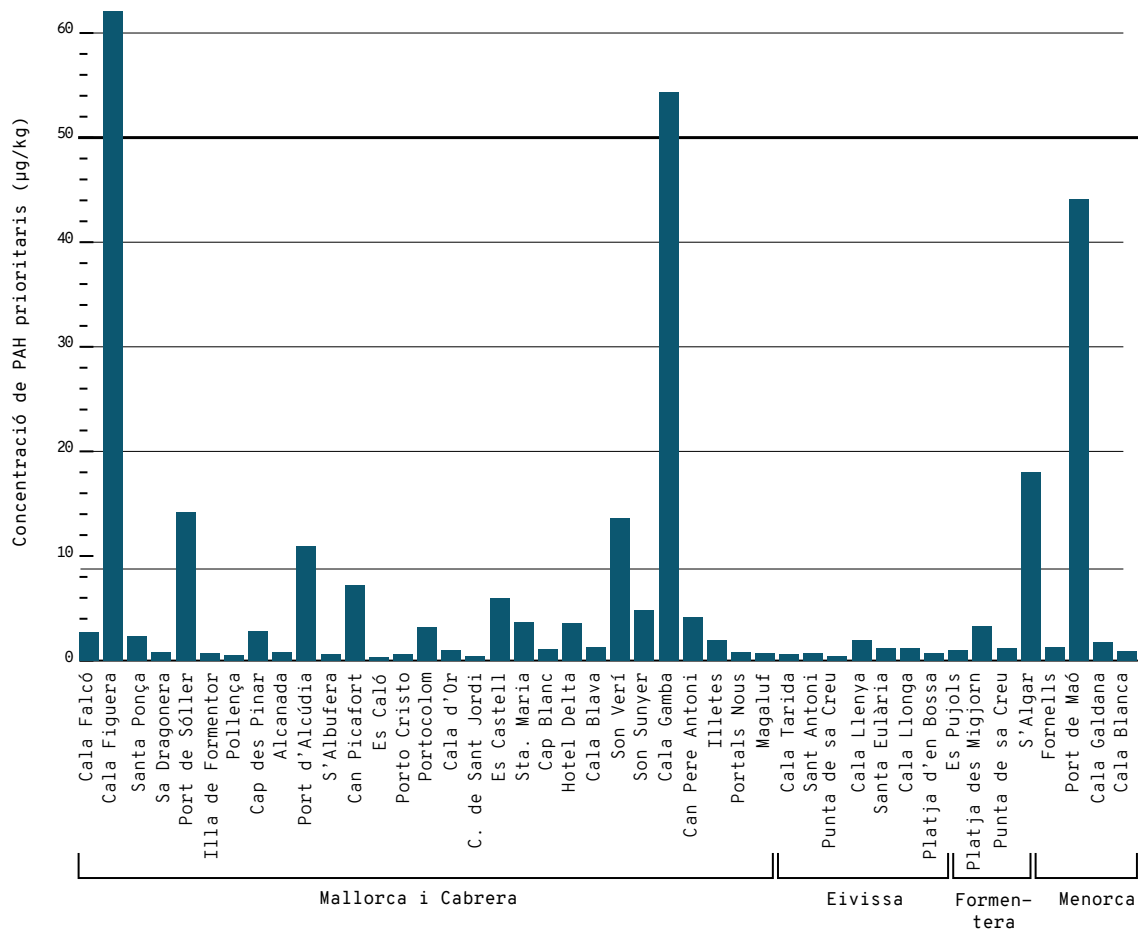


Figura 11. Suma de les concentracions d'hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH) inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (antracè, fluorantè, benzo(a)pirè, benzo(b)fluorantè, benzo(ghi)perilè i benzo(k)fluorantè) en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

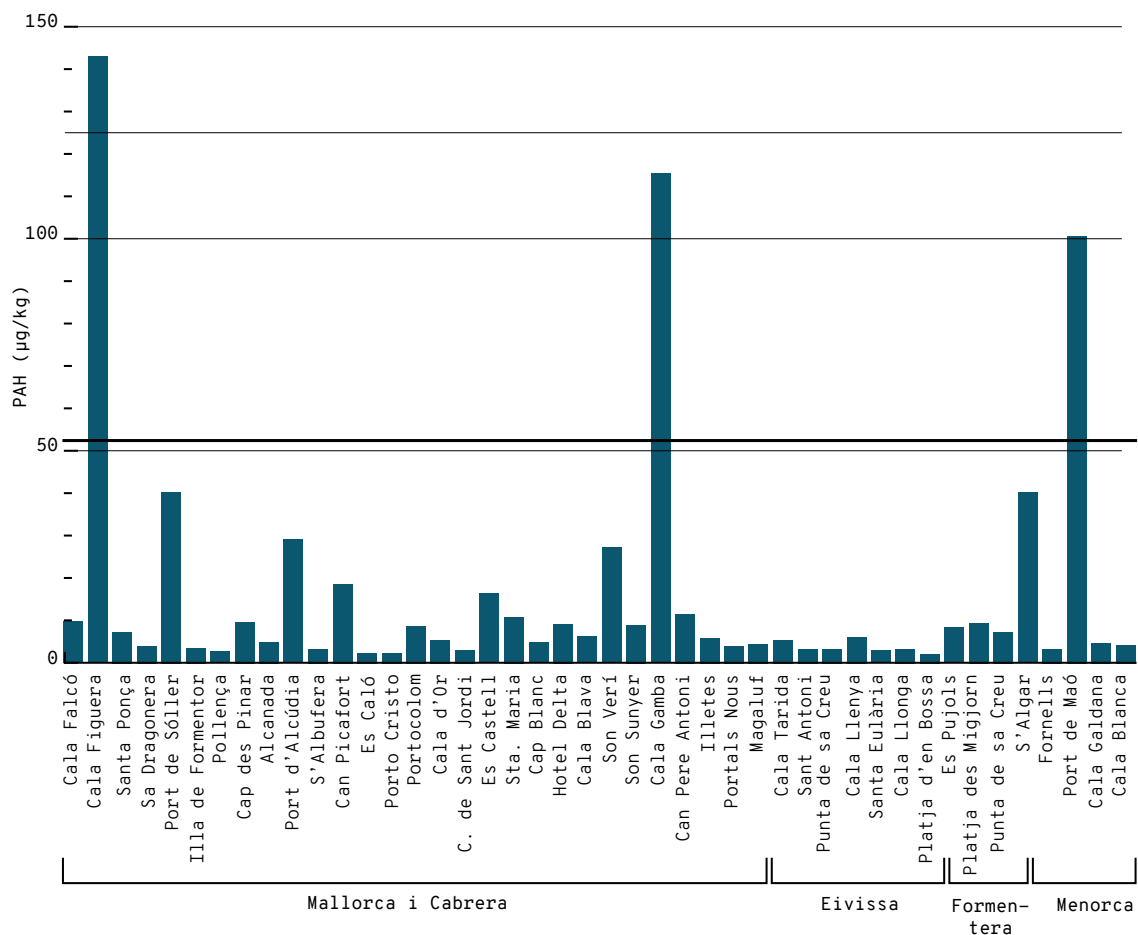
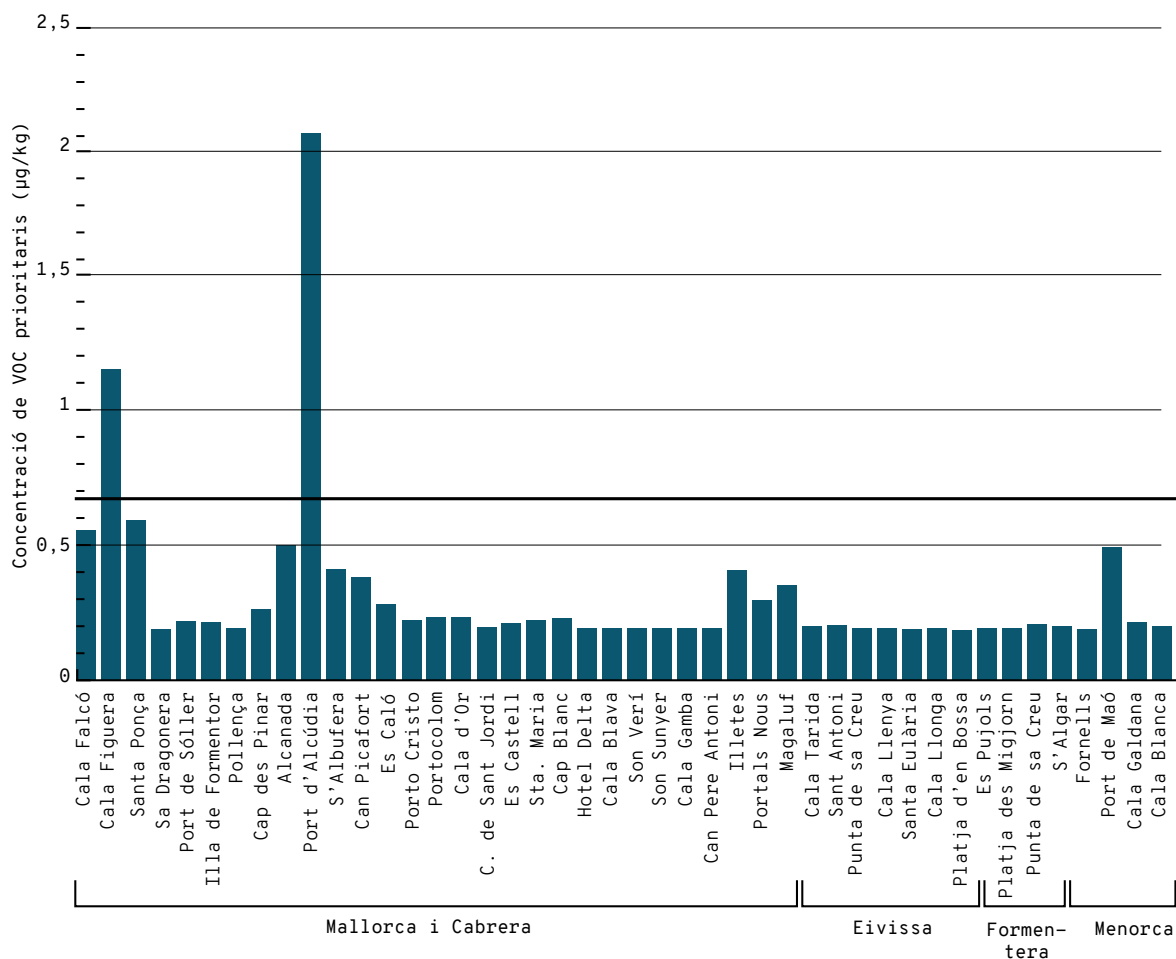


Figura 12. Suma de les concentracions de tots els hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH) mesurats en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>



**Figura 13.** Suma de les concentracions de compostos orgànics volàtils (VOC) inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (benzè, 1,2-dicloroetà, naftalè, 1,2,4-triclorobenzè i cloroform) en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

concentracions superiors al valor de tall, que ha estat de 20,13 µg/kg: cala Figuera, a Mallorca, amb una concentració de 62,18 µg/kg, seguida de cala Gamba, on se'n varen detectar 54,37 µg/kg, i del port de Maó, on se'n varen trobar 44,15 µg/kg (figura 11).

El lloc on es va mesurar més contaminació per hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH) en sediments va ser cala Figuera, a Mallorca, amb una concentració de 143,15 µg/kg, seguida de cala Gamba, on se'n varen detectar 115,61 µg/kg, i del port de Maó, on se'n varen trobar 100,78 µg/kg. Aquests tres llocs de mostreig varen superar el valor de tall establert en 46,67 µg/kg (figura 12).

## 64. Concentració de compostos orgànics volàtils (VOC) en sediments

Els compostos orgànics volàtils (VOC en les seves sigles en anglès) són compostos orgànics que presenten una alta pressió de vapor a temperatura ambient ordinària. Els VOC són nombrosos, variats i omnipresents. Inclouen compostos químics naturals i també originats per activitats humanes. Alguns VOC són perillosos per a la salut humana o causen danys al medi ambient. Com que les

concentracions solen ser baixes i els símptomes es desenvolupen lentament, és difícil investigar els VOC i els seus efectes.

### METODOLOGIA

Es varen mesurar els compostos orgànics volàtils següents en sediments: cloroform, 1,2-dicloroetà, benzè, tetraclorur de carboni, tricloroetilè, toluè, tetracloroetilè, clorobenzè, etilbenzè, p-xilè i m-xilè, o-xilè; 1,3-diclorobenzè, 1,4-diclorobenzè, 1,2-diclorobenzè, 1,3,5-triclorobenzè, 1,2,4-triclorobenzè, 1,2,3-triclorobenzè i naftalè fent servir les següents tècniques: les mostres es varen analitzar directament amb contacte amb aigua marina mitjançant un automostrejador aigua-sòlid acoblat a un cromatògraf de gasos amb detector de masses.

### RESULTATS

Cinc dels compostos orgànics volàtils (VOC) analitzats estan inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: benzè, 1,2-dicloroetà, naftalè, 1,2,4-triclorobenzè i cloroform. El valor de tall per a la suma d'aquests compostos ha estat de 0,66 µg/kg.

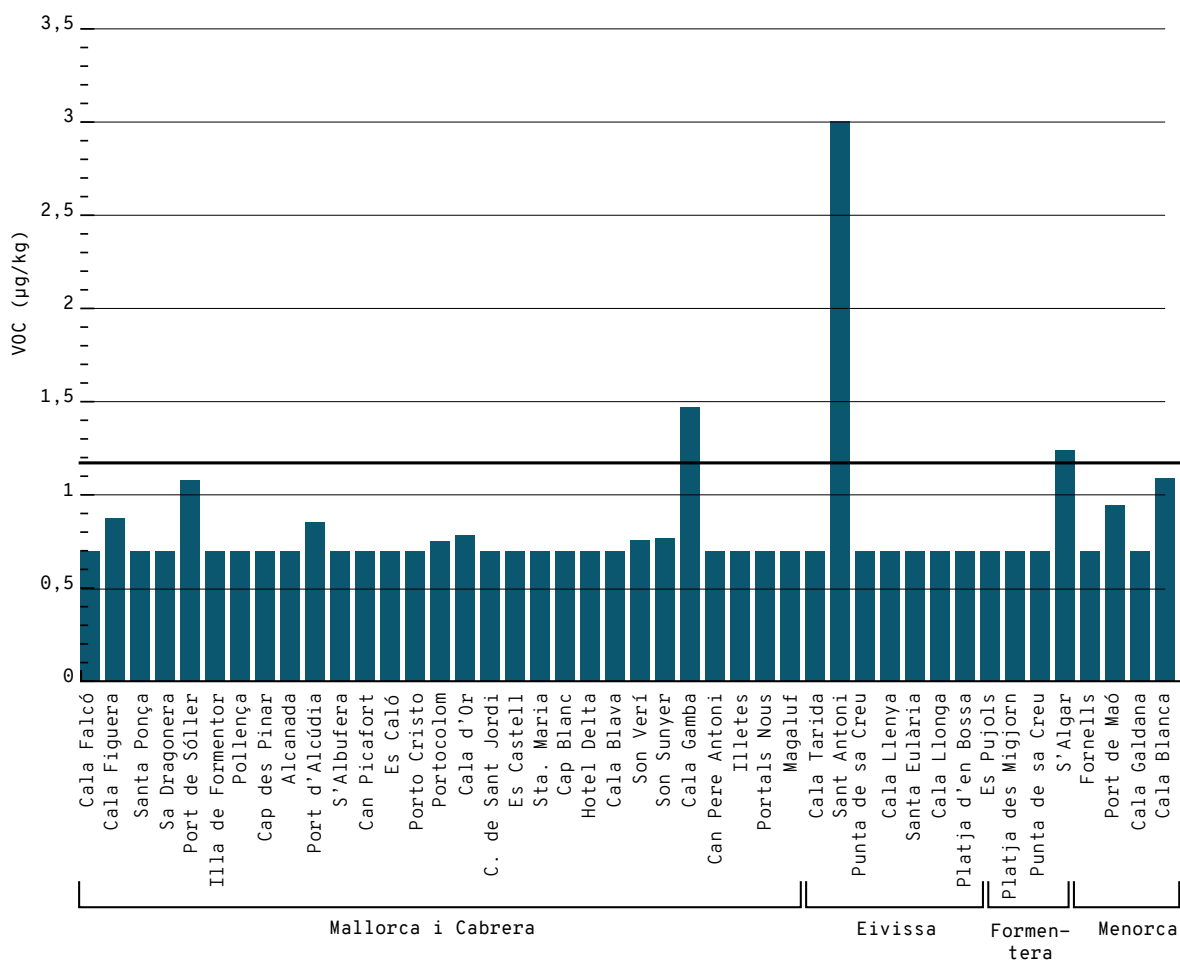


Figura 14. Suma de les concentracions de tots els compostos orgànics volàtils (VOC) mesurats en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

Dos dels llocs de mostratge varen tenir concentracions d'aquests VOC superiors al valor de tall: el port d'Alcúdia, amb una concentració de 2,10 µg/kg, i cala Figuera, on es varen mesurar 1,19 µg/kg de VOC inclosos a la llista de substàncies prioritàries (figura 13).

La suma de tots els VOC mesurats durant l'estudi va tenir un valor de tall de 3,34 µg/kg. Els llocs de mostratge que varen presentar contaminació per VOC amb valors superiors al valor de tall varen ser els mateixos que en varen presentar per la suma dels VOC inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: cala Figuera, amb una concentració total de 10,94 µg/kg, i el port d'Alcúdia, amb 9,27 µg/kg (figura 14).

## 65. Concentració de pesticides organoclorats en sediments

Els pesticides organoclorats són uns plaguicides que varen ser àmpliament emprats en l'agricultura (com per exemple el DDT). Pertanyen a una família de compostos orgànics que contenen com a mínim un àtom de clor. Normalment són més densos que l'aigua, raó per la qual s'acumulen als sediments.

El seu ús ha estat dràsticament eliminat a la Unió Europea a causa de la seva elevada persistència en

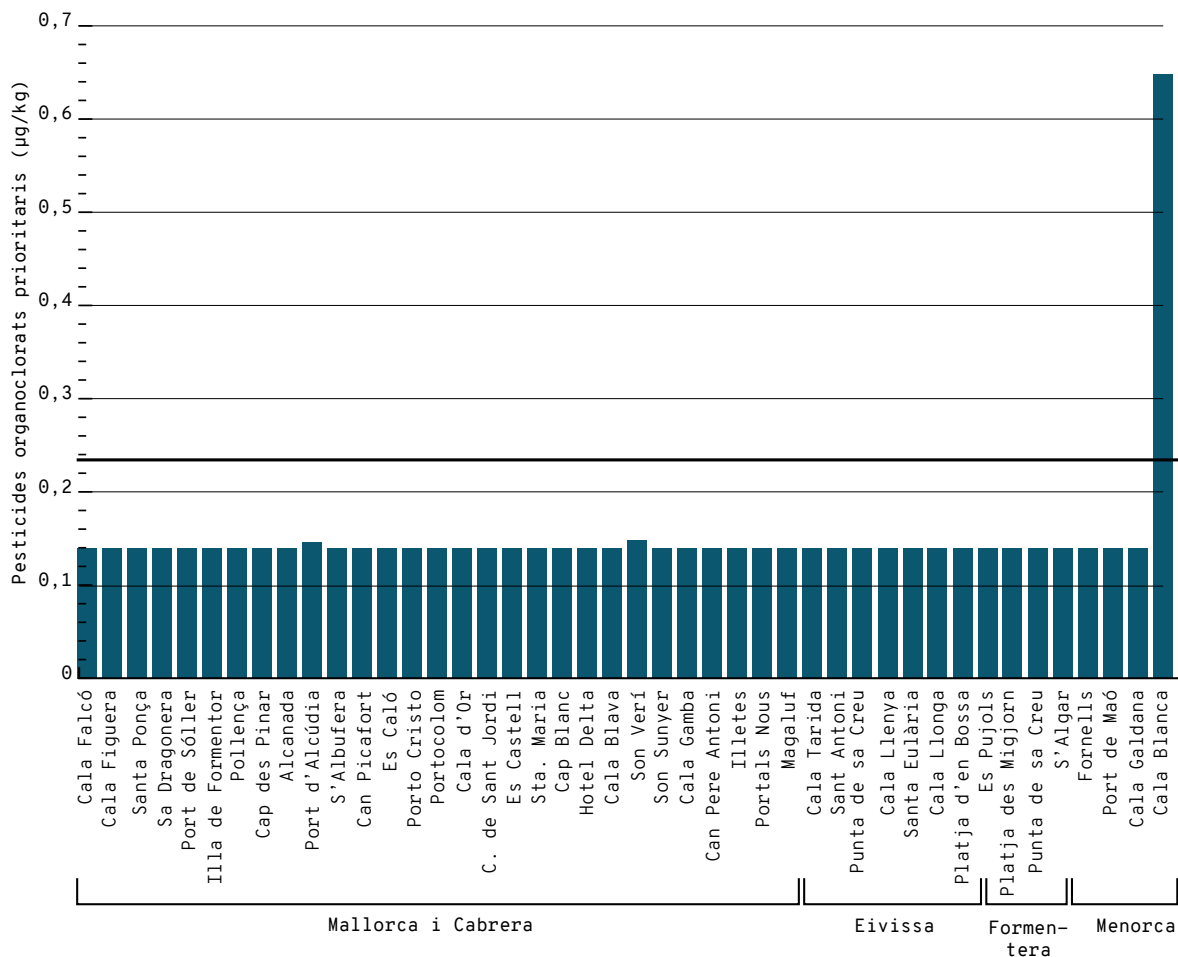
el medi ambient i pel fet que són bioacumulables en el greix dels animals.

### METODOLOGIA

Es varen mesurar els pesticides organoclorats següents: hexaclorobutadiè, hexaclorobenzè, lindà, alaclor, aldrín, isodrín, 2,4-DDE, 4,4-DDE, dieldrina, 2,4-DDD, 4,4-DDD, 2,4-DDT i 4,4-DDT. Es varen fer servir les tècniques següents: les mostres es varen liofilitzar durant 48 hores. Es va fer una extracció sòlid-líquid mitjançant Soxhlet amb una mescla d'acetona i hexà (1:1) durant 48 hores. Es va purificar la mostra amb Florisil® PR i coure pirogènic. Les mostres es varen analitzar mitjançant cromatografia de gasos (GC) acoblada a un detector de tipus ECD. Posteriorment es varen confirmar els compostos per cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS).

### RESULTATS

Tres dels pesticides organoclorats avaluats en aquest estudi estan inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: alaclor, hexaclorobenzè i hexaclorobutadiè. El valor de tall per a aquestes substàncies prioritàries va ser de 0,24 µg/kg. Una única localització ha superat aquest



**Figura 15.** Suma de les concentracions de pesticides organoclorats inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (alaclor, hexaclorobenzè i hexaclorobutadiè) en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

valor de tall: cala Blanca, a Menorca, on se'n va mesurar una concentració de 0,70 µg/kg (figura 15).

Si es consideren tots els compostos de pesticides organoclorats mesurats a l'estudi, el valor de tall és d'1,17 µg/kg. La concentració més elevada de pesticides organoclorats es va mesurar a Sant Antoni (Eivissa), on se'n va estimar una concentració de 2,96 µg/kg, seguit de cala Blanca (Menorca), amb 1,59 µg/kg i, finalment, de s'Algar (Menorca), amb 1,19 µg/kg (figura 16). Aquests tres llocs de mostreig varen superar el valor de tall i es poden considerar contaminats per pesticides organoclorats.

## CONCLUSIONS

- Els metalls pesants tendeixen a acumular-se als sediments marins i es poden bioacumular i amplificar a la cadena tròfica. D'aquesta manera, els predadors en reben dosis més grans, que poden ser perjudicials per a la salut humana.
- Hi ha quatre metalls pesants inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües: cadmi (Cd), níquel (Ni), plom (Pb) i mercuri (Hg), pels seus possibles efectes negatius sobre els organismes marins i la salut humana.

→ Tant els metalls pesants com altres contaminants orgànics ocorren de forma natural en el medi ambient i calen valors de línia de base per poder determinar si la seva concentració és natural o deguda a activitats humanes. No disposam d'aquestes línies de base a les Balears, per això s'han d'emprar valors de tall basats en les concentracions mesurades. Aquí empram la suma de la mitjana més la desviació estàndard com a valor de tall.

→ El valor de tall del cadmi l'any 2009 va ser de 0,13 mg/kg, mentre que l'any 2005 va ser molt superior: va arribar a 0,21 mg/kg. Les zones que en varen presentar més contaminació l'any 2009 varen ser Magaluf, a Mallorca; cala Tarida, Sant Antoni i la punta de sa Creu, a Eivissa, i s'Algar, a Menorca. L'any 2005, 11 dels 76 punts de mostreig varen mostrar contaminació per cadmi: 4 a Mallorca, 5 a Menorca (2 dins la badia de Fornells i 3 dins el port de Maó) i 2 a Eivissa: a cala de Sant Vicenç i a ses Roquetes.

→ El valor de tall del níquel als llocs d'estudi va ser de 10,91 mg/kg. Les zones amb més concentració de níquel varen ser els ports de Sóller i d'Alcúdia i la Colònia de Sant Jordi a Mallorca, i el port de Maó a Menorca.



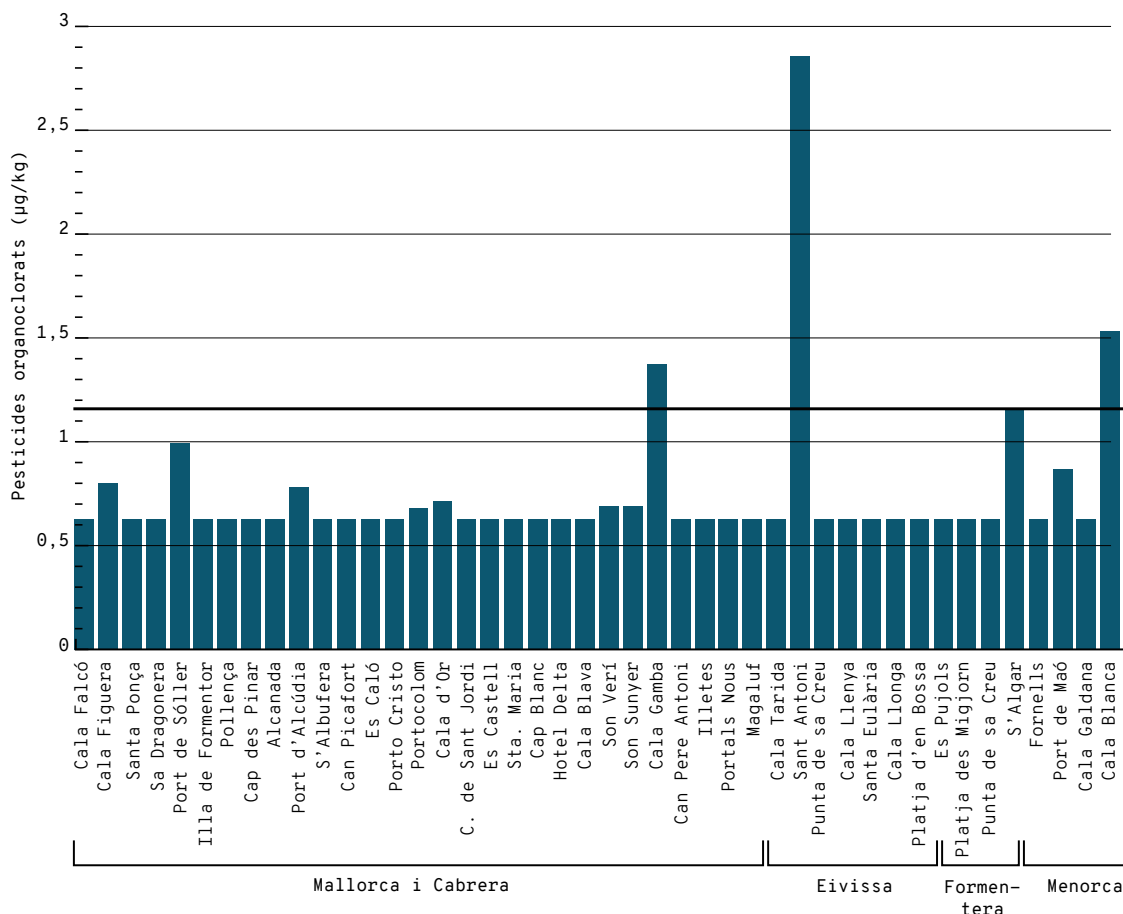


Figura 16. Suma de les concentracions de tots els pesticides organoclorats mesurats en sediments. FONT: Albertí i col·laboradors.<sup>1</sup>

- El plom és un metall molt tòxic per a la salut humana. El valor de tall trobat als llocs d'estudi l'any 2009 va ser de 19,45 mg/kg, mentre que l'any 2005 va ser de 19,71 mg/kg. Les zones amb més contaminació per plom l'any 2009 varen ser el port de Sóller, es Castell (Cabrera), Santa Eulària i el port de Maó. L'any 2005, les zones més contaminades per plom varen ser la badia de Fornells i el port de Maó, a Menorca, i ses Roquetes a Eivissa.
- El mercuri també té efectes nocius sobre la salut humana. El valor de tall per a les mostres analitzades l'any 2009 va ser de 0,10 mg/kg, mentre que l'any 2005 va ser de 0,08 mg/kg. On es va trobar més contaminació per mercuri l'any 2009 va ser al port de Maó, amb valors de 0,43 mg/kg. També se'n va superar el valor de tall a cala Llenya i a Santa Eulària, a Eivissa. L'any 2005, 5 dels 76 punts de mostratge varen mostrar contaminació per mercuri: 2 dins la badia de Fornells i 2 dins el port de Maó, a Menorca i 1 a Eivissa, a ses Roquetes.
- La suma de les concentracions dels quatre metalls pesants inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Cd, Ni, Pb i Hg) ha tengut un valor de tall de 29,53 mg/kg. Els llocs més contaminats, que superen aquest valor, han estat els ports de Sóller i de Maó, Santa Eulària i es Castell (Cabrera).
- La suma de les concentracions de tots els metalls mesurats (alumini [Al], coure [Cu], crom [Cr], ferro [Fe], níquel [Ni], zinc [Zn], arsènic [As], cadmi [Cd], plom [Pb], vanadi [V] i mercuri [Hg]) ha resultat en un valor de tall de 13.087,6 mg/kg. Dues localitzacions han superat aquest valor de tall: els ports de Sóller i de Maó, cosa que mostra que són les zones més contaminades per metalls pesants.
- Si només es tenen en compte els resultats provinents de l'estudi elaborat l'any 2009, les zones més contaminades per metalls pesants són els ports de Sóller i de Maó. Quan també es consideren els resultats de l'estudi de l'any 2005, es veu que la badia de Fornells i ses Roquetes també estan altament contaminades per metalls pesants.
- A dos dels llocs d'estudi es varen trobar concentracions de PCB més grans que el valor de tall: Sant Antoni (Eivissa) i s'Algar (Menorca).
- Hi ha tres llocs on s'ha detectat contaminació per hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH), tant per la suma de les concentracions dels PAH inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües com per la suma de tots els PAH analitzats: cala Figuera, cala Gamba i el port de Maó.
- Dos dels punts de mostreig varen mostrar contaminació per compostos orgànics volàtils

- (VOC): cala Figuera i el port d'Alcúdia, tots dos a Mallorca.
- Es detecta contaminació per pesticides organoclorats a Sant Antoni (Eivissa), cala Blanca (Menorca), cala Gamba (Mallorca) i s'Algar (Menorca) quan es considera la suma de tots els pesticides organoclorats mesurats a l'estudi; i al port d'Alcúdia quan només es consideren els compostos inclosos a la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües.
- Les dades que es tenen de contaminants en sediments a les Illes Balears provenen d'un únic estudi realitzat l'any 2009 i, en el cas d'alguns dels metalls, d'un estudi addicional de l'any 2005 i poden haver variat amb el pas del temps. Seria recomanable actualitzar aquestes dades amb estudis nous per avaluar l'evolució de les concentracions de contaminants en sediments.

## REFERÈNCIES

- <sup>1</sup> ALBERTÍ, S. *et al.* (2010). «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Palma: Direcció General de Recursos Hídrics. Agència Balear de l'Aigua i de la Qualitat Ambiental.
- <sup>2</sup> FERGUSSON, J. E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press.
- <sup>3</sup> WARREN, L. J. (1981). «Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: A review». *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 2, 401-436.
- <sup>4</sup> TRANCHINA, L. *et al.* (2008). «Distribution of Heavy Metals in Marine Sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy)». *Water Air and Soil Pollution*, 191, 245-256. DOI: 10.1007/s11270-008-9621-3.
- <sup>5</sup> CLARK, R. B. (2001). *Marine Pollution*. 5a ed. Oxford: Oxford University Press.
- <sup>6</sup> TCHOUNWOU, P. B. *et al.* (2012). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Volum 3, Environmental Toxicology*. Berlín: Andreas Luch; Springer Basel AG, 133-164.
- <sup>7</sup> BALLESTEROS, E. *et al.* (2007). «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005 - març 2007)». Palma: Govern de les Illes Balears. Conselleria de Medi Ambient.
- <sup>8</sup> RATHOR, G.; CHOPRA, N.; ADHIKAR, T. (2014). «Nickel as a Pollutant and its Management». *International Research Journal of Environment Sciences*, 3, 94-98.
- <sup>9</sup> AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) (1999). «Toxicological profile for Lead. (Draft for Public Comment)». Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- <sup>10</sup> TCHOUNWOU, P. B. *et al.* (2003). «Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health». *Environmental Toxicology*, 18, 149-175. DOI: 10.1002/tox.10116.
- <sup>11</sup> BREIVIK, K. *et al.* (2016). «Tracking the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants Accounting for E-Waste Exports to Developing Regions». *Environmental Science & Technology*, 50, 798-805. DOI: 10.1021/acs.est.5b04226.
- <sup>12</sup> BREIVIK, K. *et al.* (2002). «Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 1. Global production and consumption». *Science of the Total Environment*, 290, 181-198. DOI: 10.1016/s0048-9697(01)01075-0.
- <sup>13</sup> BREIVIK, K. *et al.* (2007). «Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 3. An update». *Science of the Total Environment*, 377, 296-307. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.02.026.
- <sup>14</sup> HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. (2009). «Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review». *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.137.

## CITAR COM

Vaquer-Sunyer, R.; Barrientos, N.; Martino, S.; Albertí, S.; Martorell, G.; Pablo, J.; Cifre, J.; González, J. F.; Cabra, M.; Cardona, J. M.; García, T.; Tous, E.; Vidal, M. (2020) «Contaminants a sediments». A: Vaquer-Sunyer, R.; Barrientos, N. (ed.). *Informe Mar Balear 2020* <<https://www.informemarbalea.org/ca/pressions/imb-contaminants-sediments-cat.pdf>>.