

## Niveles de plomo y cadmio en agua marina y lapas (*Patella vulgata* L.) de la Ría de Vigo

Pérez-López M, Nóvoa MC, Alonso J, García Fernández MA y Melgar MJ\*

Área de Toxicología. Facultad de Veterinaria. Universidade de Santiago de Compostela. Estrada da Granxa s/n 27002 Lugo  
Tfno.: 982252231 ext. 22206. Fax: 00 34 982252195. e-mail: mjmegar@lugo.usc.es

Recibido 16 de Mayo de 2002 / Aceptado 21 de Agosto de 2002

**Resumen.** El empleo de seres vivos para monitorizar la contaminación por metales pesados en los ecosistemas acuáticos es de extremo interés en el campo de la ecotoxicología. En el presente estudio se han recogido muestras de agua marina y de lapas (*Patella vulgata* L.) de distintos puntos de la Ría de Vigo, con la intención de determinar en ellos los niveles de plomo y cadmio, por medio de una técnica de voltamperometría. Los resultados obtenidos mostraron una relación estrecha entre los niveles hallados en las muestras de agua, y los encontrados en los moluscos, sobre todo los correspondientes a los tejidos blandos de lapas, relacionándose directamente a un incremento en la contaminación medioambiental. La concentración fue más elevada en los tejidos blandos que en la valva, especialmente en el caso del Cd (incremento aproximado de 93.6 veces). Los niveles de contaminación metálica fueron mayores en los animales recogidos en la zona interior de la Ría, salvo en el caso del cadmio presente en los tejidos blandos, donde la concentración máxima (5.62 ppm) correspondió con muestras próximas al mar abierto.

**Palabras clave:** Lapa, metal pesado, agua marina, Ría de Vigo, tejido blando, valva.

**Abstract: Lead and cadmium levels in seawater and limpet (*Patella vulgata* L.) from the Vigo estuary.** The use of living beings to monitorize heavy metal contamination in aquatic environments is very important in ecotoxicologic studies. At the present work, seawater and limpets (*Patella vulgata* L.) were sampled at different points along the Vigo estuary, and lead and cadmium concentrations were quantified by differential pulse anodic stripping voltammetry. The results obtained showed a clear relationship between seawater and limpet heavy metal levels, especially those corresponding to limpet soft tissues, directly related to an increase in of environmental contamination. Heavy metal concentrations were usually higher in soft tissues than in shell, mainly for cadmium (increase of 93.6 folds). Heavy metal levels in animals sampled inside the estuary were higher, except for cadmium levels in soft tissues, where a maximum concentration (5.62 ppm) was quantified at sampling point, situated next to the open sea.

**Keywords:** Limpet, heavy metal, seawater, Vigo estuary, soft tissue, shell.

### Introducción

Los metales pesados se encuentran ampliamente distribuidos por todo el planeta, como consecuencia tanto de causas naturales como humanas [1], de tal forma que la actividad industrial ha liberado al medio ambiente concentraciones metálicas que pueden llegar a ser hasta 100-1000 veces superiores a las encontradas de forma natural en la corteza terrestre, lo que provoca que los organismos vivos estén expuestos a niveles extraordinariamente elevados [2]. Concretamente en los ecosistemas acuáticos, los metales pueden incorporarse a las aguas de estuarios a través de los cauces fluviales, o por descargas directas, para una vez allí ser acumulados en los sedimentos [3] o ser captados por los seres vivos. Una adecuada evaluación del grado de contaminación por metales en una zona requerirá por tanto una estimación de los niveles naturales de estos elementos en la biota y en el medio físico [4].

La Ría de Vigo es una de las mayores y seguramente mejor estudiadas de todas las Rías gallegas. Es un sistema que posee una relativamente pequeña red fluvial de descarga, a lo que se asocia la abundancia de vertidos procedentes de la ciudad de Vigo, que supera en la actualidad los 400.000 habitantes [5]. Además, abundan los astilleros y otras actividades portuarias, lo que contribuye a un alto grado de contaminación. Por otra parte, esta zona posee un elevado interés por su potencial como gran productora de productos relacionados con la pesca y el marisqueo, que son empleados para el consumo humano de una manera directa.

En estudios de ecotoxicología, para determinar la contaminación por metales pesados, se han empleado ciertos invertebrados como bioindicadores, lográndose determinar que las concentraciones de metal en estos seres son directamente proporcionales a los niveles medioambientales [6]. Entre estos animales, los bivalvos y otros moluscos parecen ser adecuados indicadores de estos agentes tóxicos en los ecosistemas acuáticos [7], siendo empleados con frecuencia distintas especies de lapas, debido a que constituyen una especie ampliamente distribuida (abundan en casi todos los ecosistemas rocosos) y concentran activamente metales [8].

El presente trabajo ha tenido como objetivo investigar el contenido en plomo y cadmio de agua marina y lapas recogidas en distintos puntos de la Ría de Vigo. Si bien las concentraciones

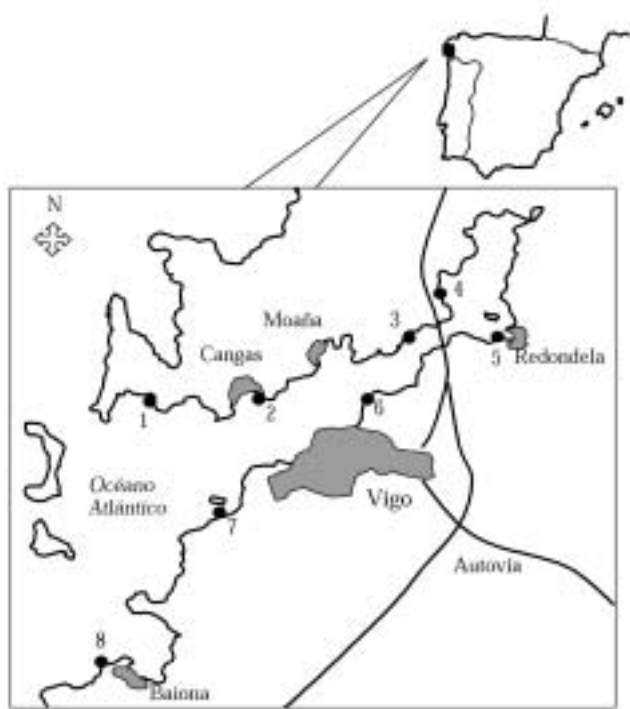
de metales en muestras biológicas son mayores que en el medio ambiente, el interés del trabajo radicó en determinar la existencia de una clara relación entre los dos lechos estudiados.

## Material y Métodos

### Muestreo

Las muestras de lapas, *Patella vulgata* L., y agua se recogieron simultáneamente durante un sólo día (mayo del 2001) en la Ría de Vigo (figura 1). Se muestrearon 9 animales en cada punto, en la zona intertidal y durante la marea baja, distribuyéndose aleatoriamente en tres muestras, para evitar variación individual, escogiéndose además de tallas similares. Los especímenes se recogieron directamente de rocas en la zona media eulitoral, procurando que los animales estuvieran sumergidos periodos de tiempo similares a los que pasaban al descubierto. En botellas de polietileno de 250 ml se tomaron muestras de agua a 15-25 cm de la superficie. Todas las muestras se transportaron al laboratorio a 4 °C, y los moluscos se mantuvieron vivos durante 48 horas en agua del estuario, para que purgaran sus sistemas digestivos, y así medir sólo los niveles de metales depositados biológicamente [9].

La preparación de las muestras se realizó según el método de García y col. [10], dividiendo los animales en tejidos blandos y valva. Tras homogeneizado y secado a 105 °C durante 6 horas, una alícuota de 2 g de peso seco fue transformada en cenizas en horno a 425 °C (15-40 horas). Las cenizas fueron pesadas y transferidas a matraces de 25 ml enrasando con HCl 0.1 N.



**Fig. 1.** Distribución geográfica de las zonas de muestreo en la Ría de Vigo.

### Análisis

La concentración de metales se determinó por voltamperometría de redisolución anódica (equipo Metrohm VA 693 processor acoplado a un electrodo VA 694), empleando soluciones patrón de 1000 mg/l y tampón acetato, con CH<sub>3</sub>COOH 2mol/l y NH<sub>3</sub> 1mol/l, pH 4.6 (Suprapur Grade Merck). El rango de voltaje osciló entre -850 mV a -250 mV, con un flujo de 20 mV/s y una amplitud de pulso de 50 mV. Los límites de determinación fueron de 0.1 µg/l (0.1 ppb). La precisión y reproducibilidad del método se obtuvo analizando 10 replicados de una muestra, y calculando el coeficiente de variación, que resultó de 3.20 %. El liquen *Evernia prunastri* (L) Ach. (IAEA-336) fue empleado como material de referencia y la cuantificación tuvo lugar mediante adiciones estándar (dos adiciones por medida).

## Resultados y discusión

Los resultados correspondientes a las concentraciones de metales en las muestras de agua se presentan en la tabla 1. Se obtuvieron en general concentraciones crecientes de metales a medida que el punto de muestreo se situaba más interiormente en el estuario, correspondiendo los máximos a los puntos 4 y 5 (Fig. 1). Hay que resaltar que en el caso del cadmio la muestra de agua del punto 8, próxima al mar abierto, correspondió al valor máximo (0.05 ppb), pero se descartó una posible contaminación puntual de la muestra, debido a la elevada concentración de este metal también cuantificada en los tejidos de lapa de este mismo punto. De acuerdo con estos resultados, la distribución de metales en agua se asoció con la zona de muestreo, siendo la mayor concentración la correspondiente al interior del estuario, indicando un claro efecto de la actividad humana, obteniéndose valores similares a los de otras zonas costeras [11, 12].

En la figura 2A se observa que las concentraciones de cadmio fueron bastante similares en todas las muestras de valvas de lapa, con un mínimo en el punto 1 (0.04 ppm) y un máximo en el punto 8 (0.22 ppm). Por el contrario, cuando se determinó en tejidos blandos, la concentración mayor se obtuvo en el punto 5 (4.92 ppm). Hay que considerar que en este caso, el punto 8 representó la segunda mayor concentración (3.47 ppm). Para este metal, el factor de concentración con respecto al agua de mar fue de aproximadamente 80 veces.

Las concentraciones de plomo en valva y tejidos blandos (figura 2B) mostraron una distribución irregular respecto al punto de

**Tabla 1.** Concentraciones de Cd y Pb en las muestras de agua marina, expresados en ppb (µg/l).

	Cd	Pb
1	0.01	0.17
2	0.01	0.33
3	0.01	0.96
Zonas de muestreo 4	0.03	1.51
5	0.02	2.05
6	0.01	1.06
7	0.01	0.98
8	0.05	0.75

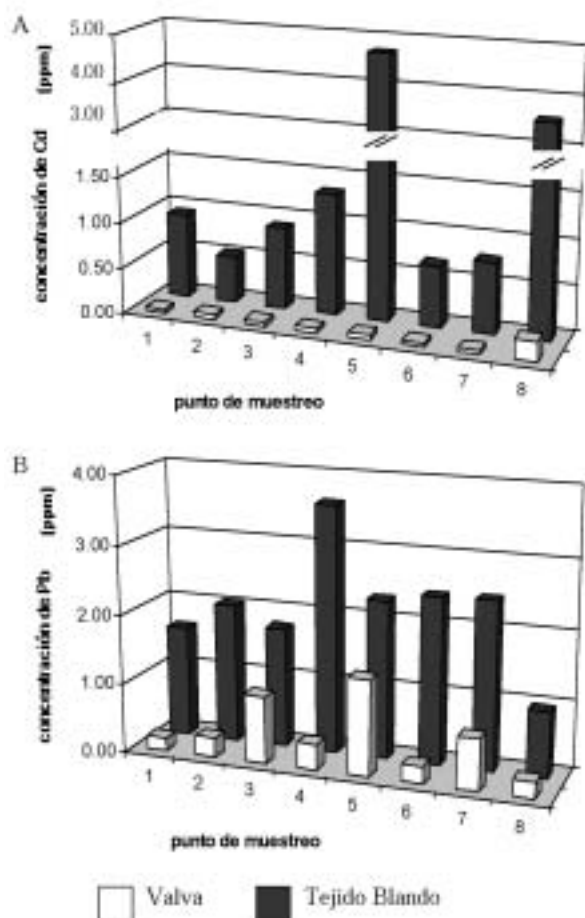


Fig. 2. Niveles de cadmio (A) y plomo (B) en tejidos blandos y valva de lapa, *Patella vulgata* L. Los resultados están expresados en ppm sobre peso seco.

muestreo. El máximo contenido en valvas correspondió a zonas situadas en el interior del estuario (3 y 5), decreciendo hacia el mar abierto. Los puntos 4 y 6, presentaron niveles anormalmente bajos comparados con los valores en agua. La concentración de plomo en tejido blando fue mayor en el punto 4 (> 3 ppm), con un mínimo en el punto 8 (0.95 ppm). La fuente de esta contaminación local por plomo podría ser la liberación de este metal procedente de la combustión de gasolinas de coches y especialmente embarcaciones acuáticas, así como alguna descarga local de tipo industrial (en las proximidades de los puntos 4, 5 y 6 existen instalaciones de astilleros).

Estudios similares han mostrado que las mayores concentraciones de metales se suelen cuantificar en tejidos blandos de lapa, comparados con los de valvas [13]. Esta diferencia fue en el presente estudio especialmente patente para el punto 5. Sin embargo, en estudios sobre mejillones, *Mytilus edulis*, se observó que al monitorizar el Pb, la medida en las valvas podía ser de interés particular, pues esta concentración era mayor que en tejidos blandos, algo que no pasaba con los restantes elementos analizados [14].

En la especie *Littorina brevicula* se observó que los niveles de Cd en tejidos blandos estaban directamente correlacionados con los niveles circundantes [12]. Por el contrario, Langston y Zhou [15] determinaron la incapacidad de la especie *Littorina littorea*

para ser empleada como bioindicador de la contaminación por metales, debido a la capacidad de los moluscos de regular los niveles celulares de estos contaminantes. El interés en estudios comparativos entre especies parece por tanto relativo, pues la acumulación es diferente en cada especie, y la ausencia de diferencias debe ser atribuida a características individuales más que a similitudes en la acumulación [11], como se observa al analizar el contenido en plomo en moluscos comestibles de la Ría de Pontedeume [16]: 8.00  $\mu\text{g/g}$  peso seco en tejidos blandos de *Cerastoderma edule*, 74.00 en *Mytilus edulis*, y 81.80 en *Venerupis decusata*, siempre dentro de la misma zona de muestreo.

Hay que considerar que las variaciones en el contenido de metales en distintos moluscos puede atribuirse a factores tales como el momento del muestreo, o distintas actividades biológicas [17]. Se han demostrado variaciones estacionales más marcadas en animales de zonas costeras bajo una gran influencia humana frente a otros de zonas menos afectadas [18], pudiendo constituir un parámetro de primer orden, que influenciaría la concentración de contaminantes. Por otra parte, la comparación debería realizarse con moderación, por la variabilidad en la calidad de los datos analíticos: zonas de muestreo, edad, talla, etc., que podrían influenciar los resultados finales [19]. Este hecho es particularmente interesante al considerar factores como la salinidad, pH o dureza, que afectan la abundancia de la especie química [20]. El presente artículo muestra los resultados preliminares de un estudio espacial para evaluar el estado de contaminación del estuario, pero la variación temporal, de acuerdo con los factores ya establecidos, debe ser evaluada, para obtener conclusiones a largo plazo en estudios ecotoxicológicos.

## Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Xunta de Galicia, que a través del proyecto PGIDT02TAL26101PR ayudó a la realización del presente trabajo.

## Bibliografía

- Fan AM (1996) An introduction to monitoring and environmental and human risk assessment of metal. En: Magos L, Suzuki T. Toxicology of Metals, Lewis Publishers, Boca Raton, 5-9.
- Carral E, Puente X, Villares R, Carballeira A (1995) Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis. Sci. Tot. Environ. 172, 175-188.
- Wright P, Mason CF (1999) Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. Sci. Total Environ. 226, 139-156.
- Bryan, G.W., Langston, W.J., Hummerstone, L.G., Burt, G.R. (1985) A guide to the assessment of heavy metal contamination in the estuaries using biological indicators. Mar. Biol. Assoc. U.K. Occasional Publication 4, 1-92.
- Belzunce MJ, Bacon JR, Prego R, Wilson MJ (1997) Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón Inlet, Ría de Vigo, Galicia. J. Environ. Sci. Health. A 32 (5), 1271-1292.
- Rainbow PS, Phillips DJH (1993) Cosmopolitan biomonitors of trace metals. Mar. Poll. Bull. 26, 593-601.

7. Gunther AJ, Davis JA, Hardin DD, Gold J, Bell D, Crick J, Scelfo GM, Sericano J, Stephenson M (1999) Long-term bioaccumulation monitoring with transplanted bivalves in the San Francisco estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 38(3), 170-181.
8. Marchán S, Davies MS, Fleming S, Jones HD (1999) Effects of copper and zinc on the heart rate of the limpet *Patella vulgata* L. *Comp. Biochem. Physiol. A* 123, 89-93.
9. Phillips DJH (1980) Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Applied Science Publishers Ltd, Londres.
10. García MA, Alonso J, Fernández MI, Melgar MJ (1998) Lead content in edible wild mushrooms in northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 330-335.
11. Tarazona JV, Muñoz MJ, Carbonell G, Carballo M, Ortiz JA, Castaño A (1991) A toxicological assessment of water pollution and its relationship to aquaculture in Algeciras Bay, Cádiz, Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 20, 480-487.
12. Paek SM, Chung S, Lee IS (1999) Level of heavy metals in the Oasan Bay in Korea and involvement of metal binding protein in the accumulation of cadmium in *Littorina brevicula*. *Korean J. Ecol.* 22(2), 95-100.
13. Puente X, Villares R, Carral E, Carballeira A (1996) Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW Spain). *Sci. Tot. Environ.* 183, 205-211.
14. Gobert S, Daemers-Lambert C, Bouquegneau JM (1992) État physiologique et contamination en métaux lourds des moules *Mytilus edulis* sur la côte belge. *Bull. Soc. Royale Sci. Liège* 61(1/2), 177-194.
15. Langston WJ, Zhou M (1986) Evaluation of the significance of metal-binding proteins in the gastropod, *Littorina littorea*. *Mar. Biol.* 92, 505-515.
16. Barreiro R, Carballeira A, Real C (1989) Metales pesados en bivalvos comerciales de cinco Rías gallegas. *Thalassas* 7, 49-52.
17. Ostapezuk P, Schladot JD, Emons H, Oxynos K, Schramm KW, Grimmer G, Jacob J (1997) Environmental monitoring and banking of marine pollutants by using common mussels. *Chemosphere* 34(9/10), 2143-2151.
18. Fowler SW, Oregioni B (1976) Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* 7(2), 26-29.
19. Schuhmacher M, Domingo JL (1996) Concentrations of selected elements in oysters (*Crassostrea angulata*) from the spanish coast. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 106-113.
20. Roesijadi G, Robinson WE (1994) Metal Regulation in aquatic animals: mechanisms of uptake, accumulation, and release. En: Malins DC, Ostrander GK. *Aquatic toxicology: molecular, biochemical, and cellular perspective*. Lewis publishers, Boca Raton, 387-420.