

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y CADMIO EN LA ZONA INTERMAREAL DE LA RÍA DE VIGO

TEMPORAL TRENDING OF LEAD AND CADMIUM CONTAMINATION IN THE VIGO ESTUARY INTERTIDAL AREA

M. Pérez López¹, M. Méndez García², J. Alonso Díaz² y M.J. Melgar Riol²

¹Área de Toxicología. Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura. ²Área de Toxicología. Facultad de Veterinaria, Universidade de Santiago de Compostela.

RESUMEN

En el presente trabajo se han recogido muestras de lapa (*Patella vulgata* L.) y alga verde (*Ulva lactuca*) en un mismo punto de muestreo de la ría de Vigo, con una periodicidad mensual, a lo largo de un año, analizándose por medio de voltamperometría de redisolución anódica la concentración en dos metales pesados con claras repercusiones toxicológicas, cadmio y plomo, en estas muestras, así como en el agua marina. Los resultados obtenidos mostraron la mayor concentración de ambos metales en los tejidos blandos de las lapas frente a las valvas de estos moluscos, con valores máximos en el caso del plomo próximos a 3 ppm (valva de lapa), mientras que para el cadmio se situó en torno a 1,1 ppm (alga verde). El estudio estadístico permitió poner en evidencia una clara correlación estadística entre los valores de cadmio y plomo cuantificados en las muestras de algas.

PALABRAS CLAVE: lapa, alga verde, metal pesado, agua marina, Ría de Vigo

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados constituyen uno de los grupos de xenobióticos que afectan más negativamente a las zonas costeras, hábitat de la mitad de los recursos pesqueros del Planeta, constituyendo por tanto un serio riesgo para la salud de todos los organismos vivos¹. En concreto, el ecosistema formado por la Ría de Vigo (Galicia, NO España) posee una elevada importancia como generador de productos relacionados con la pesca y el marisqueo, pero debido a sus peculiares características físicas (la red fluvial de descarga es pequeña), y sobre todo a la intensísima carga generada por la abundante y creciente población humana, es susceptible de presentar un alto grado de contaminación².

En este campo de la contaminación ambiental, el empleo de distintas especies de organismos vivos como bioindicadores, o la identificación de biomarcadores específicos que puedan servir en estudios de Ecotoxicología se presenta como una herramienta de primer orden

ABSTRACT

At the present work, limpet (*Patella vulgata* L.) and seaweed (*Ulva lactuca*) specimens have been monthly sampled at the same point from the Vigo estuary, during a year. Heavy metal (cadmium and lead) content has been determined by means of differential pulse anodic stripping voltammetry in both limpet and seaweed tissues, as well as in seawater. The obtained results have shown the main heavy metal content in limpet soft tissues with respect to shell, with maximum concentrations of 3 ppm (limpet shell) for lead, whereas the highest content for cadmium was identified in seaweed samples (1.1 ppm). The statistical study revealed the existence of a clear correlation between cadmium and lead concentrations in seaweed samples.

KEYWORDS: limpet, seaweed, heavy metal, seawater, Vigo estuary.

de cara a evaluar los efectos cuali y cuantitativos provocados por los más diversos agentes contaminantes³. Dentro de las especies consideradas más adecuadas como bioindicadoras en los ecosistemas marinos, son numerosos los estudios centrados en moluscos y en algas verdes o pardas^{4,7}, asociado a que estos seres parecen poseer ciertos mecanismos específicos de bioacumulación, observado tanto con los metales pesados como con otros compuestos químicos (PCBs, hidrocarburos,...)⁸.

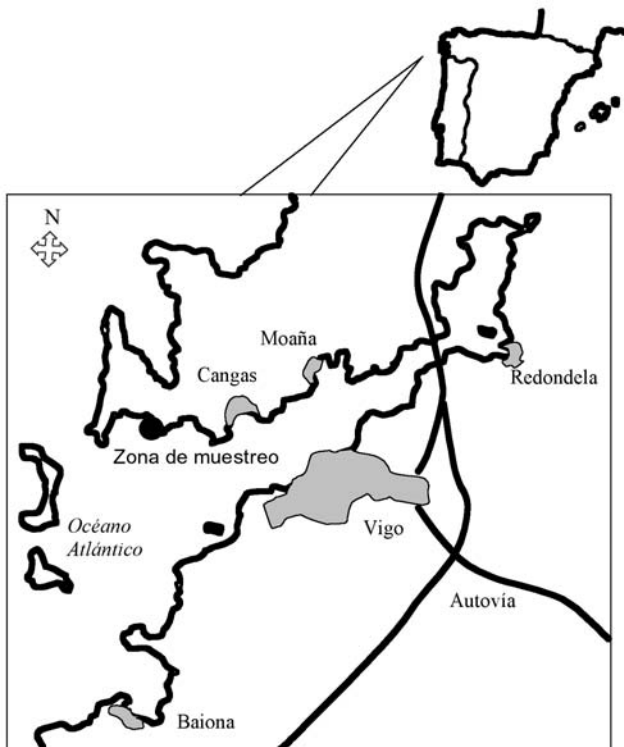
El desarrollo de estudios de Ecotoxicología en un ecosistema tan importante económica y ecológicamente como la Ría de Vigo posee una enorme repercusión, aún más desde la reciente tragedia que han sufrido las costas del Norte de la Península Ibérica con el hundimiento del petrolero "Prestige". Por ello, el objetivo del presente estudio ha sido determinar la evolución anual de los niveles de dos metales pesados (cadmio y plomo) en alga verde y en distintos tejidos de lapa, así como en agua marina muestreados en esta zona geográfica.

Correspondencia: Marcos Pérez López. Área de Toxicología. Facultad de Veterinaria. Av. de la Universidad, s/n. 10071 Cáceres. E-mail: marcosp@unex.es

MATERIAL Y MÉTODOS

Para realizar el presente estudio se recogieron por quintuplicado muestras de lapas (*Patella vulgata* L.) y de algas verdes (*Ulva lactuca*) en la zona intermareal de la Ría de Vigo a lo largo de un año, con una periodicidad mensual, desde abril de 2001 a marzo de 2002. Simultáneamente en botellas de polietileno de 250 ml se tomaron muestras de agua a 15-25 cm de la superficie. En total, se recogieron 60 muestras de lapas, 60 de algas, y 12 de agua marina. En la Figura 1 queda reflejada la zona geográfica de recogida.

Figura 1. Situación geográfica de la zona de muestreo en la Ría de Vigo.



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 biológicamente⁹. En el caso concreto de las lapas, los animales se dividieron 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 transferidas a matraces de 25 ml enrasando con HCl 0,1 N.

La determinación tuvo lugar por medio de voltamperometría de redisolución anódica, empleando soluciones patrón de 1000 mg/l y tampón acetato, con CH₃COOH 2 mol/l y NH₃ 1 mol/l, pH 4,6 (Suprapur Grade Merck). El rango de voltaje osciló de -850 mV a -250 mV, con un flujo de 20 mV/s y una amplitud de pulso de 50 mV. El límite de determinación fue de 0,1 mg/l (0,1 ppb). La precisión y reproducibilidad del método se obtuvo analizando 12 replicados de una muestra, y calculando el coeficiente de variación, que resultó de 3,20 %. El líquen *Evernia prunastri* (L.) Ach. (IAEA-336) fue empleado como material de referencia y la cuantificación tuvo lugar mediante adiciones

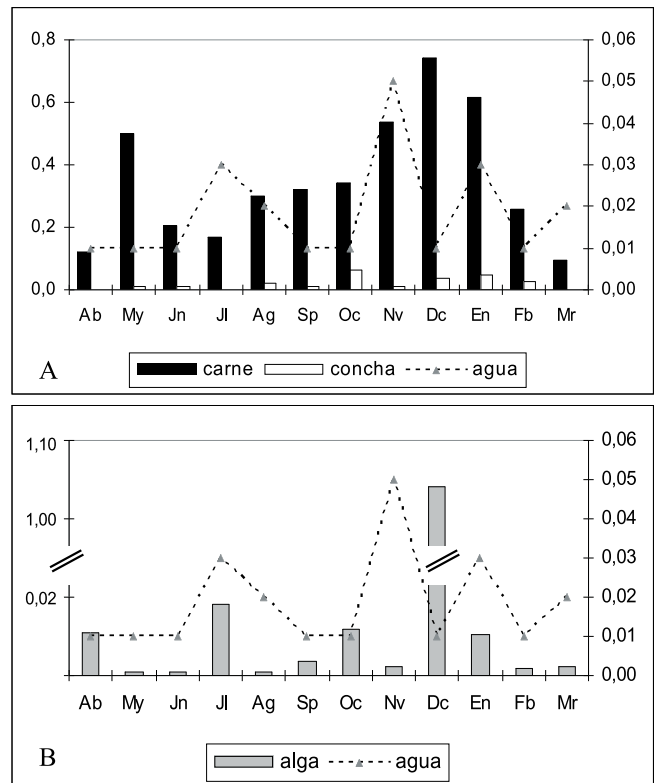
estándar (dos adiciones por medida) de disoluciones patrones conocidas.

Empleando el programa informático SPSS 11.0 se ha realizado el estudio de las correlaciones bivariadas, en que se determinó el coeficiente de correlación de Pearson para comprobar si el grado de asociación lineal de cada variable de binomios dependientes resultaba estadísticamente significativo. Asimismo, se aplicó el estadístico de Levene para realizar un estudio de la estacionalidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

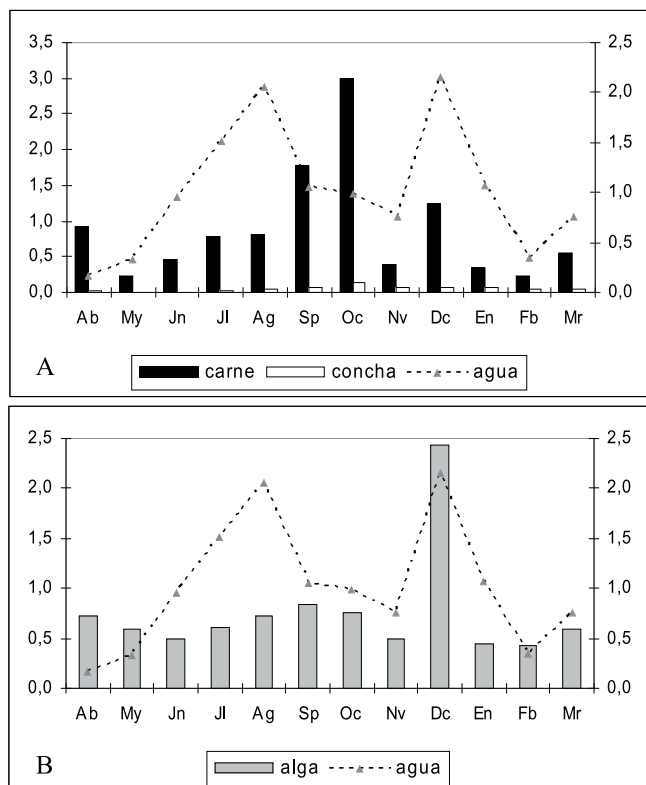
En la Figura 2 se presentan los resultados correspondientes a la determinación de cadmio en los dos tejidos aislados de lapa, así como en el alga verde y agua marina, expresados en µg/g (ppm) en peso seco. Tanto para las muestras correspondientes a carne de lapa como para las algas verdes, el valor más elevado de concentración se obtuvo en el mes de diciembre. También resalta la baja concentración de cadmio cuantificada en la concha de lapas, con valores máximos que no superaron en ningún mes las 0,07 ppm, e incluso por debajo del límite de detección durante 3 meses del estudio. Coincidente con estos resultados, hay que destacar los valores obtenidos para el análisis de agua marina, en el que es posible observar un pico de concentración en el mes de noviembre, pero situándose siempre los valores por debajo de las 0,06 ppm.

Figura 2. Evolución temporal de los niveles de cadmio en las diversas muestras de agua, así como de lapas (A) y algas (B) muestreadas en el presente estudio.



De manera similar, se presentan en la Figura 3 los resultados correspondientes a la determinación de plomo tanto en agua marina como en los dos tejidos aislados de lapa y en alga verde, expresados en ppm (peso seco).

Figura 3. Evolución temporal de los niveles de plomo en las diversas muestras de agua, así como de lapas (A) y algas (B) muestreadas en el presente estudio.



En lapas el valor máximo para este metal se obtuvo en la muestra de carne del mes de octubre. Si bien en general las concentraciones de plomo en las valvas fueron bajas durante toda la experiencia (inferiores a 0,1 ppm), destaca también el pico de concentración alcanzado en octubre, lo que indicaría un patrón de acumulación similar entre ambas porciones aisladas en lapa. Conviene señalar que esta distribución parece repetirse ligeramente en el caso de las muestras de algas. Salvedad hecha de la muestra de algas verdes recogida en el mes de diciembre (nivel máximo de concentración próximo a 2,5 ppm), en el resto del periodo de estudio hay una pequeña oscilación, destacando levemente la elevación de las concentraciones alrededor del inicio del otoño (mes de septiembre y octubre), similar a lo observado en lapas.

Por otra parte, el estudio estadístico de correlaciones bivariadas (Tabla 1) permitió establecer que tan sólo existe una correlación moderada entre el plomo y el cadmio cuantificados en las muestras de algas, con un valor de significación de 0,975, no existiendo este índice de correlación cuando el ensayo se realizó en los otros pares de variables definidos tanto en lapas como en agua marina.

TABLA 1. Correlaciones bivariadas para las variables definidas en lapas (A), algas (B) y agua marina (C).

A		Cd-lapa	Pb-lapa
Cd-lapa	Correlación de Pearson	1	
	Sig. (bilateral)	.	
	N	12	
Pb-lapa	Correlación de Pearson	-0,093	1
	Sig. (bilateral)	0,774	.
	N	12	12

B		Cd-alga	Pb-alga
Cd-alga	Correlación de Pearson	1	
	Sig. (bilateral)	.	
	N	12	
Pb-alga	Correlación de Pearson	0,975*	1
	Sig. (bilateral)		.
	N	12	12

*: La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

C		Cd-agua	Pb-agua
Cd-agua	Correlación de Pearson	1	
	Sig. (bilateral)	.	
	N	12	
Pb-agua	Correlación de Pearson	0,098	1
	Sig. (bilateral)	0,762	.
	N	12	12

Los niveles de metales pesados cuantificados en algas son inferiores a los obtenidos en distintos estudios desarrollados en zonas costeras próximas, como por ejemplo la costa de Oporto (Portugal), en este caso trabajando con el género de alga *Enteromorpha*, siendo similares a los obtenidos en el género *Porphyra*¹⁰. Otros estudios desarrollados con la misma especie empleada en el presente trabajo, *Ulva lactuca*, y llevados a cabo tanto en la laguna de Venecia⁵ como en el río St. Lawrence (USA)¹¹ obtuvieron unos niveles medios de ambos metales (0,6- 1,0 ppm para el cadmio, 0,5-0,8 ppm para el plomo) superiores a los cuantificados en el presente trabajo, indicando niveles de contaminación ambiental más importantes.

Conviene tener en consideración que diversos autores han señalado que las fluctuaciones estacionales o mensuales en los niveles de metales pesados en muestras procedentes de algas se observan frecuentemente, y suelen estar relacionadas con las variaciones estacionales en el crecimiento del vegetal⁴. Por ejemplo, en *Ulva lactuca* se ha podido observar que los niveles de zinc y cobre alcanzan un mínimo durante los meses de verano austral (noviembre, diciembre y enero), lo que coincidiría con los meses de invierno del hemisferio norte. De acuerdo a estos resultados, se ha podido establecer que las especies del género *Ulva* pueden ser adecuados bioindicadores de metales disueltos en el agua, asociado a su distribución cosmopolita, su morfología sencilla, y su tolerancia a los metales^{5,12}.

Por lo que respecta a las lapas, O'Leary y col.¹³, tras medir los niveles de zinc y cobre en ejemplares muestreados en la costa de Irlanda concluyeron la idoneidad de esa especie como bioindicador de la contaminación por

cobre, pero moderadamente para otros elementos (como por ejemplo el zinc), debido a la alta variabilidad individual obtenida. Distintos estudios han mostrado que las mayores concentraciones de metales se suelen cuantificar en tejidos blandos de lapa, comparados con los valores en las valvas¹⁴. Paek y col.⁷ estudiaron la especie de molusco *Littorina brevicula*, observando que los niveles de cadmio en tejidos blandos estaban en relación directa con los niveles circulantes, si bien otros autores han indicado la no idoneidad de esta especie como buena bioindicador de la contaminación por metales por su capacidad para regular los niveles celulares de estos xenobióticos¹⁵.

Sobre la variación estacional a lo largo del año, Hägerhäll¹⁶ considera que ésta puede deberse tanto a las fluctuaciones en los niveles circundantes de elementos metálicos como a cambios fisiológicos en las vías metabólicas, que afectan a la acumulación de iones activos. Además, la acumulación es distinta en cada especie dependiendo de otros factores tanto abióticos como bióticos^{6,17}. En este sentido, conviene señalar que se han podido constatar marcadas variaciones estacionales en organismos que habitan zonas costeras bajo intensa influencia humana frente a otros de zonas menos afectadas¹⁸. En nuestro estudio no se percibe una estacionalidad, ni en algas ni en lapas, ya que no hay una variación estadísticamente significativa a lo largo del año de muestreo. Todos estos hechos muestran el enorme interés de trabajos como el presente, en que se puedan evaluar las variaciones a lo largo de largos periodos de tiempo, en los niveles de contaminantes ambientales en organismos vivos y en el medio, de cara a validar su empleo en futuros estudios de Ecotoxicología.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Gunter AJ, Davis JA, Hardin DD, Gold J, Bell D, Crack J, Scelfo GM, Sericano J, Stephenson M. Long term bioaccumulation monitoring with transplanted bivalves in the San Francisco estuary. *Mar Pollut Bull* 1999; 38(3): 170-181.
- 2.-Belzunce MJ, Bacon JR, Prego R, Wilson MJ. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón Inlet, Ría de Vigo, Galicia. *J Environ Sci Health A* 1997; 32 (5): 1271-1292.
- 3.-Rainbow PS, Phillips DJH. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Mar Poll Bull* 1993; 26: 593-601.
- 4.-Brown MT, Hodgkinson WM, Hurd CL. Spatial and temporal variations in the copper and zinc concentrations of two green seaweeds from Otago Harbour, New Zealand. *Mar Environ Res* 1998; 47: 175-184.
- 5.-Favero N, Cattalini F, Berttagia D, Albergoni V. Metal accumulation in a biological indicator (*Ulva rigida*) from the Lagoon of Venice (Italy). *Arch Environ Contam Toxicol* 1996; 31: 9-18.
- 6.-Ostapezuk P, Schladot JD, Emons H, Oxynos K, Schramm KW, Grimmer G, Jacob J. Environmental monitoring and banking of marine pollutants by using common mussels. *Chemosphere* 1997; 34(9/10): 2143-2151.
- 7.-Paek SM, Chung S, Lee IS. 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* 1999; 22(2): 95-100.
- 8.-Corbella R, Montelongo F. Levels of polychlorinated biphenyls in *Patella piperata* from the coast of Fuerteventura (Canary Islands, Spain). *Chemosphere* 1999; 38(10): 2303-2313.
- 9.-Phillips DJH. Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Londres: Applied Science Publishers Ltd; 1980.
- 10.-Leal MCF, Vasconcelos MT, Sousa Pinto I, Cabral JPS. Biomonitoring with benthic macroalgae and direct assay of heavy metals in seawater of the Oporto Coast. *Mar Poll Bull* 1997; 34(12): 1006-1015.
- 11.-Phaneuf D, Côté I, Dumas P, Ferron LA, Leblanc A. Evaluation of the contamination of marine algae (seaweed) from the St Lawrence river and likely to be consumed by humans. *Environ Res A* 1999; 80: 175-182.
- 12.-Ho YB. Metals in *Ulva lactuca* in Hong Kong intertidal waters. *Bull Mar Sci* 1990; 47: 79-85.
- 13.-O'Leary C, Breen J. Metal levels in seven species of molluscs and in seaweeds from the Shannon estuary. *Biol Environ* 1997; 97B: 121-132.
- 14.-Puente X, Villares R, Carral E, Carballeira A. Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW Spain). *Sci Tot Environ* 1996; 183: 205-211.
- 15.-Langston WJ, Zhou M. Evaluation of the significance of metal-binding proteins in the gastropod, *Littorina littorea*. *Mar Biol* 1986; 92: 505-515.
- 16.-Hägerhäll B. Marine botanical-hydrographical trace element studies in the Öresund area. *Bot Mar* 1973; 16: 53-64.
- 17.-Luten BJ, Bouquet W, Burggraaf MM, Rauchbaer A, Rus J. Trace metals in mussels (*Mytilus edulis*) from the Waddenze coastal north sea and the estuaries of Ems western. *Bull Environ Contam Toxicol* 1986; 36: 770-777.
- 18.-Fowler SW, Oregioni B. Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar Pollut Bull* 1976; 7(2): 26-29.