

## Contenido en cobre, hierro, manganeso y cinc de los ostiones (*Crassostrea angulata*) de las costas de Cádiz\*

por

RAFAEL ESTABLIER\*\*

El estudio de los oligoelementos existentes en los organismos marinos ha adquirido en los últimos años una gran importancia debido a que éstos intervienen directamente en los procesos bioquímicos y a que los productos pesqueros, especialmente los moluscos, pueden contribuir eficazmente a satisfacer las necesidades humanas de oligoelementos esenciales (KUHNAU, 1962).

Los tejidos de los lamelibranquios marinos almacenan relativamente grandes cantidades de varios metales que se encuentran sólo como trazas en el agua del mar. El cobre, hierro, manganeso y cinc son los metales pesados que se encuentran en mayor proporción en las ostras, teniendo también interés la facultad que tienen estos bivalvos de acumular éstos. De estos metales, según GALTISOFF (1941 y 1962), el manganeso se acumula principalmente en los ovarios de las ostras (*Crassostrea virginica*) y tiene probablemente una función catalítica durante el desarrollo de los ovocitos. El hierro, cobre y cinc es almacenado por estos moluscos en los tejidos y algunas células de la sangre, siendo eliminados los excesos lentamente. No obstante la función bioquímica de estos metales no está aún bien estudiada.

El grado de concentración de metales pesados en el cuerpo de las ostras parece ser que está relacionado directamente con el medio ambiente, así GALTISOFF (1962) indica que, en E.E. UU., las ostras proceden-

\* Recibido para su publicación el 16-VIII-68.

\*\* Laboratorio del Inst. de Inv. Pesqueras. Puerto Pesquero. — CÁDIZ.

tes de los Estados del Atlántico Norte tienen poca concentración de hierro y alta de cobre, siendo esta relación inversa en las ostras procedentes de los Estados del Atlántico Sur y del Golfo.

En un trabajo anterior (ESTABLIER, 1968) estudiamos el contenido en cobre de los ostiones (*Crassostrea angulata*) de distintos lugares de las costas de Cádiz, viéndose que existían fuertes fluctuaciones en la concentración de este metal entre ostiones procedentes de zonas relativamente cercanas. A la vista de la influencia que ejerce el medio ambiente en la acumulación de determinados metales por estos moluscos, es por lo que hemos considerado de interés el realizar un estudio sobre el contenido en Cu, Fe, Mn y Zn de los ostiones procedentes de todos los lugares de las costas de Cádiz, en donde se encuentran éstos con relativa abundancia. En estos estudios se ha confirmado las fuertes fluctuaciones existentes en el contenido en cobre y se ha puesto de manifiesto también que hay variaciones acusadas en el contenido en cinc y que la concentración de este metal en los ostiones está, al parecer, estrechamente relacionada con su contenido en cobre.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de ostiones se recolectaron en los lugares y fechas indicadas en la tabla I. La preparación de las muestras, calcinación y tratamiento de las cenizas se efectuó de idéntica manera a la señalada en un trabajo anterior (ESTABLIER, 1968).

Las determinaciones de Cu, Fe, Mn y Zn se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un aparato Perkin-Elmer, modelo 303, equipado con accesorio de registro y utilizando llama de aire-acetileno. Las determinaciones se hicieron siguiendo, con pequeñas modificaciones, las condiciones óptimas de trabajo dadas en el manual del aparato (1966).

Las soluciones de cenizas se diluyeron apropiadamente de forma que la concentración de Zn estuviera comprendida entre 0,2 y 2,0 ppm y las de Fe, Cu y Mn entre 0,5 y 10 ppm. Efectuadas estas diluciones, las determinaciones se efectuaron aspirando éstas directamente en el aparato.

Las soluciones standard (500 ppm) de Cu, Zn y Fe se obtuvieron disolviendo 0,500 g de los respectivos metales en ácido clorhídrico o nítrico y completando hasta 1000 ml con agua bidestilada. La solución standard de Mn (500 ppm) se preparó a partir de sulfato de manganeso, el cual se calentó a 150°C durante 2 horas y se calcinó suavemente. Se disolvieron 1,3745 g de este  $MnSO_4$  en 1000 ml de agua bidestilada.

## T A B L A I

Resultados de los análisis de Cu, Zn, Mn y Fe efectuados en ostiones de distintos lugares de las costas de Cádiz.

PROCEDENCIA	FECHA	Cu		Zn		Mn		Fe	
		mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr	
		FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO
Sanlúcar de Bda. . . . .	20-11-67	32,32	224,60	138,20	960,39	0,82	5,70	5,03	34,95
Zona Franca . . . . .	24-11-67	6,80	38,79	73,72	420,54	0,94	5,36	6,65	37,93
Pto. Sta. María . . . . .	20-11-67	9,32	57,64	81,13	501,73	0,78	4,82	6,56	40,57
Zona Franca . . . . .	15- 2-68	6,05	33,76	105,30	587,61	1,08	6,03	5,47	30,52
Rota . . . . .	18- 2-68	26,54	179,56	163,32	1105,27	0,35	2,37	6,53	44,18
Sanlúcar de Bda. . . . .	18- 2-68	23,56	157,27	100,96	673,96	0,50	3,34	4,84	32,31
Chipiona . . . . .	18- 2-68	26,95	191,67	136,42	970,27	0,46	3,27	5,06	35,99
Río San Pedro . . . . .	23- 2-68	6,03	32,45	45,09	242,68	1,07	5,76	5,41	29,15
Zona Franca . . . . .	28- 2-68	6,60	40,89	99,95	619,26	0,83	5,14	5,22	32,34
Sanlúcar de Bda. . . . .	29- 2-68	46,32	327,58	172,04	1216,69	0,50	3,54	5,58	39,46
Barbate . . . . .	3- 3-68	3,65	25,12	51,53	354,65	0,69	4,75	4,11	28,29
Sancti-Petri . . . . .	5- 3-68	3,42	15,87	62,36	289,37	0,71	3,29	4,87	22,60
Sanlúcar de Bda. . . . .	10- 3-68	21,82	150,20	104,64	720,66	0,60	4,13	4,21	28,99
Zona Franca . . . . .	14- 3-68	8,93	49,44	74,86	414,50	1,25	6,92	5,68	31,45
Zona Franca . . . . .	28- 3-68	13,21	61,24	145,04	672,41	1,12	5,19	5,56	25,77
Sanlúcar de Bda. . . . .	29- 3-68	21,06	117,98	89,19	499,66	0,72	4,03	5,27	29,52
Chipiona . . . . .	29- 3-68	35,14	210,04	190,19	1136,82	0,60	3,58	5,39	32,21
Zona Franca . . . . .	17- 4-68	9,98	49,33	126,41	622,70	1,12	5,54	4,97	24,56
Sanlúcar de Bda. . . . .	17- 4-68	21,04	106,58	97,27	492,75	0,96	4,86	5,51	27,91
Sancti-Petri . . . . .	22- 4-68	3,81	18,15	71,71	341,63	0,54	2,57	5,12	24,39
Río San Pedro . . . . .	30- 4-68	5,31	21,57	53,03	215,47	1,16	4,71	4,37	17,76

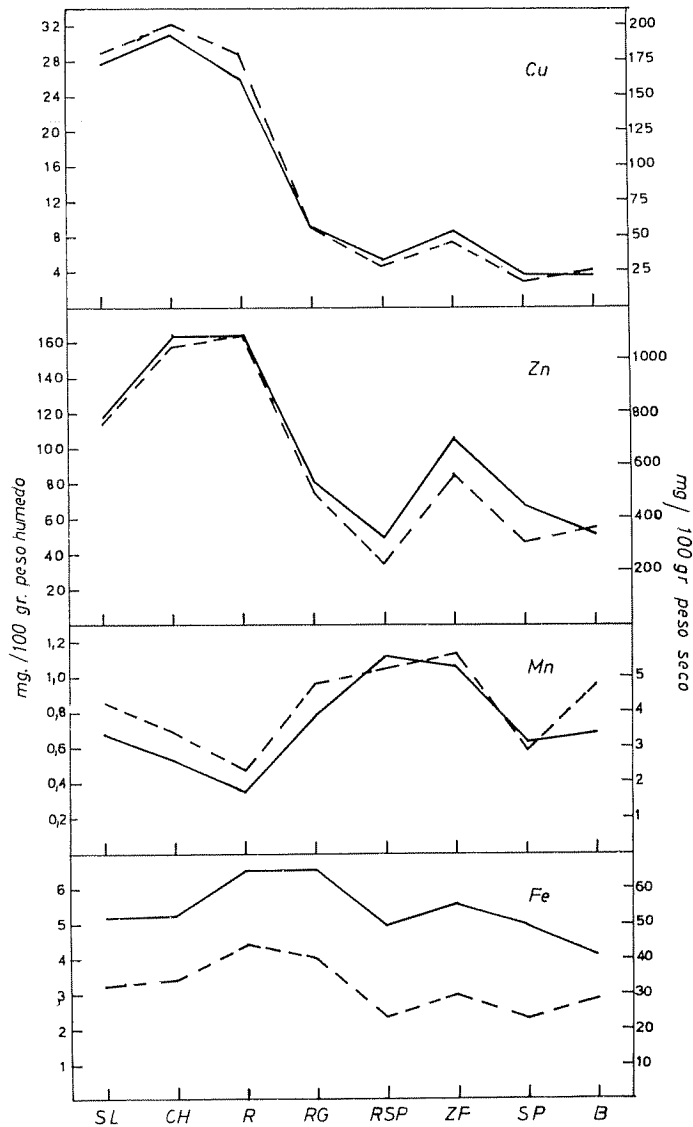


FIG. 1.—Distribución geográfica de los Ostiones atendiendo a su contenido en Cu, Fe, Mn y Zn. Las gráficas indican la relación entre las concentraciones de estos metales y las zonas geográficas estudiadas. Las líneas continuas representan concentraciones referidas a peso húmedo y las de trazos a peso seco. SL=Sanlúcar de Barrameda, CH=Chipiona, R=Rota, RG=río Guadalete, RSP=río San Pedro, ZF=Zona Franca, SP=Sancti-Petri y B=Barbate.

A partir de estas soluciones standard, por dilución se prepararon soluciones de Zn con una concentración de 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 ppm y de Cu, Fe y Mn de 2,0, 5,0 y 10,0 ppm. Por aspiración directa en el aparato de estas soluciones patrón se trazaron las correspondientes curvas de calibrado para cada uno de estos metales.

En las determinaciones efectuadas de estos metales en las cenizas de los ostiones no se han encontrado interferencias apreciables en las condiciones de trabajo que hemos empleado, ya que los resultados obtenidos en el procedimiento de rutina han sido prácticamente iguales a los que hemos encontrado por el de adición y efectuando la extracción con metilisobutilcetona del complejo formado por estos metales con ditiocarbamato de amonio y pirrolidina. Asimismo se añadieron a soluciones de cenizas de ostiones cantidades conocidas de Cu, Fe, Mn y Zn y se analizaron al objeto de determinar las cantidades de estos metales que se recuperaban. Estas, en todos los casos, fueron del orden del 99 % o superiores. También se obtuvieron resultados muy similares a los obtenidos por absorción atómica, en las determinaciones colorimétricas que se realizaron de Cu, Fe y Zn.

## 2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la tabla I se dan los resultados de todos los análisis de Cu, Fe, Mn y Zn efectuados sobre muestras de ostiones de distintos lugares de las costas de Cádiz y en la tabla II están reseñados los valores medios de los datos indicados en la tabla I. En estas tablas se aprecia, como ya se puso de manifiesto en un trabajo anterior (ESTABLIER, 1968), que en la zona Sanlúcar de Bda.-Chipiona-Rota los ostiones se encuentran cobreados (contenido en Cu superior a 15 mg/100 g p. fresco) mientras que en los demás lugares estudiados el contenido en este metal es inferior a los 15 mg, siendo Sancti-Petri y Barbate los sitios en donde estos moluscos tienen un contenido en cobre más pequeño.

Con respecto al contenido en Zn, se ve que los valores máximos se alcanzan con los ostiones procedentes de Chipiona y Rota y los mínimos, al igual que ocurría con el cobre, con los procedentes de Sancti-Petri, Barbate y río San Pedro. Las concentraciones más altas de manganeso se obtienen en los ostiones procedentes del río San Pedro y la Zona Franca de Cádiz y las más elevadas de hierro en Rota y río Guadalete (Puerto de Santa María).

En la figura 1 están representados gráficamente los valores medios de las concentraciones de Cu, Fe, Mn y Zn (tabla II) en relación con los lugares donde se obtuvieron las muestras de ostiones. Estas localidades se encuentran situadas geográficamente en el mapa de la figura 2 de un trabajo anterior (ESTABLIER, 1968). En estas gráficas se aprecia

que las correspondientes a los contenidos en Cu y Zn se comportan de una manera muy similar viéndose también que, al parecer, existe una cierta correspondencia entre las concentraciones de Cu y Zn, apreciándose que los más altos contenidos en Zn corresponden a ostiones procedentes de zonas cobreadas. En la gráfica correspondiente a las variaciones del Mn se ve que los ostiones con más alto contenido en este metal son los procedentes de la bahía de Cádiz, es decir, los del río

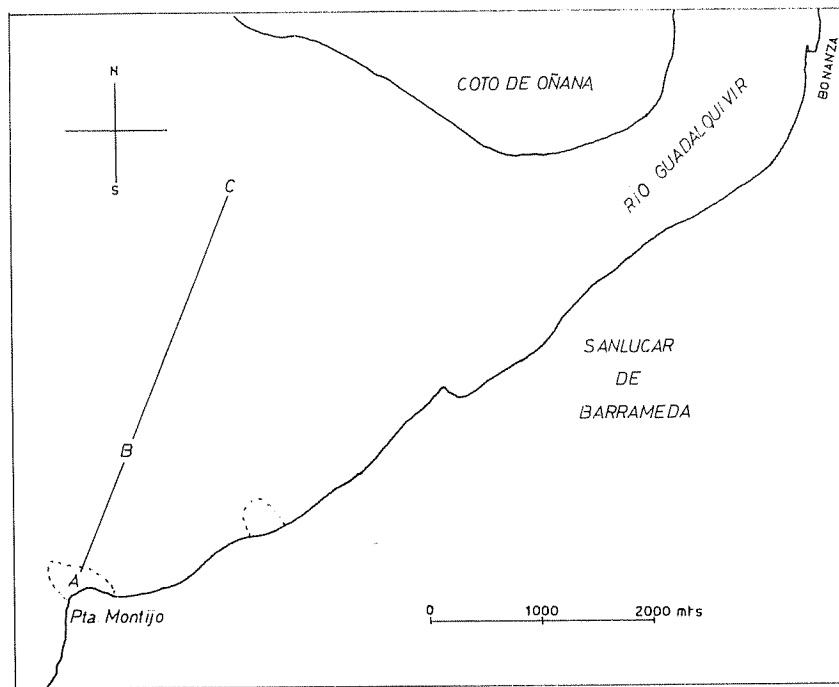


FIG. 2. — Situación de las estaciones (A, B y C) efectuadas en la desembocadura del río Guadalquivir, donde se tomaron muestras de ostiones.

Guadalete, río San Pedro y Zona Franca de Cádiz. No obstante, como se indicó anteriormente, parece ser que existe una acumulación de este metal durante la maduración sexual, existiendo, por lo tanto, la posibilidad de que los ostiones de estas zonas estuvieran en un estado más avanzado de desarrollo sexual que los de las restantes estaciones. Al objeto de comprobar estas cuestiones se está realizando, en la actualidad, un estudio sobre las fluctuaciones de la concentración de Mn, Cu, Fe y Zn a lo largo de un ciclo anual. En cuanto al contenido en hierro, no se aprecian variaciones importantes en la concentración de este metal en los lugares estudiados, viéndose, no obstante, que los contenidos

I

T A B L A II

Valores medios de los contenidos en Cu, Zn, Mn y Fe de las determinaciones efectuadas en ostiones de distintos lugares de las costas de Cádiz.

LOCALIDAD	Cu		Zn		Mn		Fe		N.º DE MUESTRAS ANALIZADAS
	mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr		
	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	
Sanlúcar de Bda. . . . .	27,68	180,70	117,05	760,68	0,68	4,27	5,12	32,19	6
Chipiona . . . . .	31,05	200,86	163,31	1053,55	0,53	3,43	5,23	34,10	2
Rota . . . . .	26,54	179,56	163,32	1105,27	0,35	2,37	6,53	44,18	1
Pto. Sta. María . . . . .	9,32	57,64	81,13	501,73	0,78	4,82	6,56	40,57	1
Río San Pedro . . . . .	5,67	29,01	49,07	229,08	1,12	5,24	4,98	23,46	2
Zona Franca . . . . .	8,60	45,58	104,21	556,17	1,06	5,70	5,59	30,43	6
Sancti-Petri . . . . .	3,62	17,01	67,54	315,50	0,63	2,93	5,00	23,50	2
Barbate . . . . .	3,65	25,12	51,53	354,65	0,69	4,75	4,11	28,29	1

T A B L A III

Resultados de los análisis efectuados el 29-5-68 en ostiones procedentes de la estación A (Corral de Montijo), B (Lagunaza de Montijo) y C (Bajos de Juan Pul).

ESTACIÓN	TALLA	Cu		Fe		Mn		Zn	
		mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr		mg/100 gr	
		FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO	FRESCO	SECO
A	75-85	18,02	82,47	5,95	27,23	1,10	5,03	79,88	365,56
B	85-95	39,00	213,11	7,29	39,83	0,80	4,37	158,39	865,51
C	80-85	41,25	225,40	5,70	31,14	0,40	2,18	135,00	737,70

más altos se alcanzan con las muestras procedentes de Rota y del río Guadalete y las más pequeñas en Barbate.

En los estudios que realizamos sobre la variación estacional del contenido en cobre en un trabajo anterior, se indicaba la importancia de la toma de muestras ya que podían existir, aún dentro de una misma zona, fuertes fluctuaciones en la concentración de este metal. Al objeto de ver las posibles variaciones en los contenidos en Cu, Fe, Mn y Zn de los ostiones de la desembocadura del río Guadalquivir (Sanlúcar de Barrameda) se tomaron muestras el mismo día del Corral de Montijo (estación A) y de los bajos sumergidos denominados «Lagunazas de Montijo» (estación B) y «Bajos de Juan Pul» (estación C). Estas estaciones se encuentran situadas en el mapa correspondiente a la figura 2. En la tabla III se dan los resultados obtenidos en los análisis de Cu, Fe, Mn y Zn de los ostiones procedentes de estas 3 estaciones. En esta tabla se aprecia que los contenidos en Cu y Zn de los moluscos procedentes de las estaciones B y C son casi dos veces superiores a los de la estación A, es decir, que los procedentes de los bancos sumergidos tienen una concentración mucho más elevada de estos metales que los que se recolectaron en la estación A que se encuentra en la zona de mareas, aunque la distancia entre estas estaciones sea relativamente corta (entre la estación A y la B, inferior a los 1300 metros).

En cuanto al contenido en hierro se ve que en las estaciones A y C se alcanzan valores muy similares (5,95 y 5,70 mg/100 gr p. fresco) mientras que en los ostiones de la estación B se obtienen concentraciones algo más elevadas de este metal (7,29 mg/100 g). Las concentraciones de Mn son decrecientes desde la estación A a la C, habiéndose observado que los ostiones procedentes de las estaciones A y B se encontraban con las gonadas en distintos estados de maduración, mientras que los de la estación C se encontraban con las gonadas muy poco desarrolladas.



## SUMMARY

The copper, zinc, manganese and iron content of Oysters (*Crassostrea angulata*) along the Cádiz coasts is studied.

The Oysters collected in the area around Sanlúcar de Bda. have a high concentration of copper and zinc and those from the Cádiz Bay, Sancti-Petri and Barbate contained less copper and zinc than the others.

Table II summarizes the result of average concentration of Cu, Fe, Mn and Zn in the Oysters of localities studied.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANÓNIMO. — 1966. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. U.S.A.
- ESTABLIER, R. — 1968. Estudios del contenido en cobre del agua del mar y ostiones (*Crassostrea angulata*) de las Costas de Cádiz. *Inv. Pesq.*, 33: 69-86.
- GALTSOFF, P. S. — 1941. Storage and distribution of manganese in *Ostrea virginica*. *The Collecting Net*, vol. XVI.
- 1964. The American Oyster *Crassostrea virginica* Gmelin. *U.S. Fish and Wildlife Service. Fishery Bulletin*, vol. 64.
- KUHNAU, J. — 1962. Importance of minor elements in food, specially in fish. *Fish in Nutrition* F.A.O., pág. 298.