

CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN AGUAS, SEDIMENTOS Y TRES ESPECIES ANIMALES (*Crassostrea angulata*, *Dicentrarchus labrax* y *Mugil auratus*) DE LOS ESTUARIOS DE LOS RIOS BARBATE Y GUADALQUIVIR

R. Cordón, F. Cabrera
y P. de Arambarri

Centro de Edafología y Biología Aplicada del
Cuarto. C.S.I.C. Apartado 1052.
1080 Sevilla

RESUMEN

Los niveles medios de Fe, Cu, Mn, Zn, Pb y Ni fueron muy similares en las aguas de ambos estuarios, mientras que en los sedimentos eran superiores en el del Guadalquivir.

En ostión (*Crassostrea angulata*), lubina (*Dicentrarchus labrax*) y lisa (*Mugil auratus*) las determinaciones de Fe, Cu, Mn y Zn mostraron que las concentraciones medias de Cu en ostiones e hígados de lubinas y lisas eran mayores en los especímenes del Guadalquivir. Diferencias en el mismo sentido se encontraron para el Zn en los ostiones y para el Fe y Zn en los hígados de lisas.

SUMMARY

Waters of both estuaries showed similar contents in Fe, Cu, Mn, Zn, Pb and Ni, but differences were found between the sediments, those from the Guadalquivir estuary being richer.

Determinations of Fe, Cu, Mn and Zn in oyster (*Crassostrea angulata*), european sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and grey mullet (*Mugil auratus*) showed that mean concentration of Cu in oysters and livers of both species were higher in those from the Guadalquivir estuary. The same trend was found for Zn in oysters and for Fe and Zn in liver of grey mullet.

INTRODUCCION

Desde hace años se conoce que en la franja costera comprendida entre la ría de Huelva y la Punta de Rota las concentraciones de Cu y Zn en moluscos

son mayores que entre Rota y la desembocadura del río Barbate, no habiéndose encontrado sin embargo en ninguna de las dos zonas niveles anormales de estos metales en las aguas (1). Se especula con la posibilidad de que la acumulación de estos metales por los moluscos se deba a la incidencia del río Guadalquivir y la ría de Huelva, provocada esta última por la deriva litoral.

Con objeto de estudiar la incidencia del río Guadalquivir sobre la contaminación por metales pesados en su desembocadura, en el presente trabajo se ha analizado el contenido en metales pesados de las aguas, los sedimentos y tres especies animales del estuario de dicho río que se encuentra afectado por importantes vertidos urbanos, mineros, agrícolas, etc. Los resultados se han comparado con los del estuario del Barbate, río solamente afectado por vertidos agrícolas y urbanos de poca importancia.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras de agua y sedimento se tomaron durante el otoño de 1983 y la primavera de 1984 en cuatro puntos de muestreo del estuario del Guadalquivir (1. Salinas de San Carlos, 2. Muelle de Bonanza, 3. La Jara y 4. Corral de Montijo) y en cinco del Barbate (1. Caño Boca Ancha, 2. Pozo Montano, 3. Playa Chica, 4. La Chanca y 5. Cañillo). En el primer muestreo se capturaron en el estuario del Barbate 20 ejemplares de ostión (*Crassostrea angulata*), 12 de lubina (*Dicentrarchus labrax*) y 13 de lisa (*Mugil auratus*), 22, 11 y 10 respectivamente en el del Guadalquivir. En el segundo muestreo se capturaron en el estuario del Barbate 17 ostiones, 16 lubinas y 19 lisas, y 20, 8 y 17 respectivamente en el del Guadalquivir. Las muestras de animales fueron suministradas por PEMARES, Cádiz.

Las muestras de agua se filtraron por filtros Millipore (0,45 μ m). Los metales disueltos y en suspensión se determinaron por absorción atómica en los filtrados y filtros respectivamente siguiendo la metodología de la U.S. EPA (2) que entraña la extracción de los metales con una solución de cloroformo y PDCA.

Las muestras de sedimento se tomaron con tubos de PVC (\varnothing 6 cm), se congelaron a -12°C y se separaron en ellas dos fracciones (0-5 cm y 5-10 cm de profundidad respectivamente). El contenido de metales en los sedimentos se determinó mediante el método de Ritter y col. (3).

El contenido de metales pesados en ostiones e hígados y músculos de lisas y lubinas se determinó por absorción atómica (3, 4, 5).

RESULTADOS

En general en ambos estuarios se observó una disminución de las concentraciones de metales disueltos y en suspensión en las aguas con la salinidad.

Los valores medios de las concentraciones de metales disueltos fueron del mismo orden en ambos estuarios, aunque por lo general algo mayores en el del

Barbate. En cambio los valores medios de las concentraciones de metales en suspensión fueron muy similares en los dos estuarios (Tabla I).

TABLA I
Concentraciones medias de metales pesados disueltos y en suspensión.

		Fe	Cu	Mn mg/l	Zn	Pb	Ni
		Disuelto					
Guadalquivir	Media	0,089	0,011	0,013	0,023	0,006	0,009
	Min.	0,023	0,003	0,005	0,010	0,002	0,007
	Max.	0,250	0,040	0,030	0,035	0,013	0,015
Barbate	Media	0,174	0,009	0,029	0,033	0,008	0,009
	Min.	0,38	0,003	0,004	0,012	0,002	0,005
	Max.	0,444	0,018	0,065	0,049	0,016	0,024
		Suspensión					
Guadalquivir	Media	11,24	0,030	0,223	0,096	0,33	0,033
	Min.	0,22	0,006	0,014	0,012	0,008	0,006
	Max.	48,65	0,113	0,870	0,325	0,087	0,100
Barbate	Media	10,76	0,033	0,227	0,062	0,030	0,035
	Min.	0,44	0,011	0,032	0,022	0,005	0,017
	Max.	43,50	0,071	0,873	0,160	0,086	0,095

No se encontraron grandes diferencias entre los contenidos en metales de los sedimentos tomados en los diferentes puntos de muestreo de cada estuario, si se exceptúan aquellos con textura arenosa cuyas concentraciones de metales eran inferiores a los restantes. Las concentraciones de metales en las dos capas de sedimento estudiadas es bastante homogénea.

Los valores medios de las concentraciones de Cu, Mn, Zn, Pb y Ni en los sedimentos (0-10 cm) del estuario del Guadalquivir son mayores que los correspondientes del Barbate, mientras que la concentración media de Fe es algo mayor en este último (Tabla II). Aplicando el criterio «t», se encontró que las diferencias entre dichos valores son significativas para el Cu ($P < 0,001$), Mn ($P < 0,001$), Zn ($P < 0,01$) y Pb ($P < 0,001$), pero no para el Fe y Ni.

En ninguna de las dos zonas estudiadas se encontraron diferencias claras entre los contenidos de Fe, Cu, Mn y Zn en los especímenes capturados en otoño y primavera.

Habida cuenta de que los individuos capturados en ambas zonas se encontraban en intervalos de peso muy diferentes, se optó por comparar sólo aquellos comprendidos en intervalos comunes de peso.

Comparando ostiones de peso ≤ 10 g se observó que los valores medios de las concentraciones de Fe, Cu, Mn y Zn eran mayores en el estuario del Guadalquivir que en el del Barbate (Tabla III). Estas diferencias son significativas ($P < 0,001$) en los casos del Cu y Zn. Cabe destacar que todos los valores de concentración de Cu en ostiones procedentes del estuario del Guadalquivir están por encima del límite considerado como admisible para el consumo humano ($150 \mu\text{gCu/g}$ peso húmedo, equivalente a unos $1.000 \mu\text{gCu/g}$ peso seco) y que sólo uno de los 37 individuos capturados en el del Barbate supera ese límite.

TABLA II

Concentraciones medias (\bar{X}) y desviaciones típicas (s) de metales pesados en sedimentos 10-10 cm.

		Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Ni
		$\mu\text{ g/g}$					
Guadalquivir	\bar{X}	27385	63,2	481	126	65,0	40,1
	s	1562	4,9	84	12	2,2	3,3
Barbate	\bar{X}	28859	36,6	293	83,7	33,1	36,2
	s	8367	8,9	47	23,5	4,1	11,7

Los valores medios de las concentraciones de Fe, Mn y Zn en hígados de lubinas con peso total ≤ 500 g, son similares en ambas zonas. En cambio, el valor medio de Cu en los hígados de los especímenes del Guadalquivir es tres veces superior ($P < 0,01$) al de los del Barbate (Tabla III). En cuanto a las concentraciones medias de metales en tejido de musculatura dorsal de lubina, sólo se han encontrado diferencias significativas entre los individuos de ambas zonas en el caso del Cu ($P < 0,001$) y del Zn ($P < 0,05$), que resultaron ser 1,7 y 1,2 veces mayores respectivamente en los individuos del Barbate (Tabla III).

Las concentraciones medias de Fe, Cu y Zn en los hígados de lisas con peso total ≤ 700 g, procedentes del estuario del Guadalquivir, son mayores que los correspondientes a especímenes capturados en el del Barbate ($P < 0,001$), mientras que los valores medios de Mn son muy similares en ambas zonas (Tabla III). En el tejido de musculatura dorsal las concentraciones medias de Fe, Cu, Mn y Zn de las lisas procedentes del estuario del Guadalquivir son mayores que los correspondientes de las del Barbate, siendo significativas las diferencias encontradas en los casos del Fe ($P < 0,001$), Mn ($< 0,05$) y Zn ($P < 0,001$) (Tabla III).

En ambos estuarios los valores medios de metales pesados tanto en hígado como en músculos son mayores en las lisas que en las lubinas, a excepción del valor medio de Cu en músculo de lubinas del Barbate, que resultó algo superior que el correspondiente a lisas.

TABLA III

Valores de Fe, Cu, Mn y Zn en *Crassostrea angulata*, *Dicentrarchus labrax* y *Mugil auratus*.

	Fe		Cu		Mn		Zn	
	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate
<i>Crassostrea angulata</i> ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	741	681	2979	545	44,3	43,1	9729	4457
Min.	342	257	1034	302	19,5	27,7	24	2895
Max.	2082	1600	5952	1520	85,0	76,1	20742	8333
<i>Dicentrarchus labrax</i>								
hígado ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	919	1036	291	96,0	9,5	10,3	164	166
Min.	410	206	84,1	14,5	4,7	0,0	116	97,2
Max.	1949	2664	634	920	12,2	25,0	259	310
músculo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	23,6	19,7	4,84	8,15	0,88	0,82	23,5	28,1
Min.	9,2	6,2	3,88	2,89	0,00	0,00	18,6	12,7
Max.	35,7	32,9	6,40	23,77	1,55	1,35	32,6	51,5
relación hígado / músculo								
	38,9	52,6	60,1	11,8	10,8	12,6	7,0	5,9
<i>Mugil auratus</i>								
hígado ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	2277	1313	6234	275	14,3	14,4	321	205
Min.	1282	445	726	22,5	1,7	4,4	132	125
Max.	3820	3181	19444	1078	43,3	47,2	588	307
músculo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	54,5	31,3	8,55	6,78	1,64	0,85	40,5	31,8
Min.	16,5	12,5	4,50	3,72	0,46	0,00	22,2	22,3
Max.	124	86,1	17,10	19,50	3,85	4,08	71,5	50,0
relación hígado músculo								
	41,9	41,8	729,1	40,6	8,7	15,2	7,9	6,4

La Tabla III muestra también que en ambas especies se observa acumulación de metales en los hígados respecto a los músculos. Para cada uno de los metales Fe, Mn y Zn dicha acumulación, medida por la relación de las concentraciones en hígado y músculo, es muy similar, para cada una de las especies, en los dos estuarios considerados. Sin embargo, la acumulación de Cu en los hígados es mucho mayor en los individuos del Guadalquivir, y mayor en las lisas que en las lubinas.

DISCUSION

Las concentraciones medias de metales disueltos y en suspensión en ambos estuarios no son indicativas de la existencia de contaminación metálica en las aguas. Sin embargo, las concentraciones medias de Cu y Pb en los sedimentos del Guadalquivir están dentro de las consideradas por Boyer (6) como indicativas de altos niveles de contaminación ($> 50 \mu\text{g Cu/g}$, $> 60 \mu\text{g Pb/g}$), mientras que el valor medio de Zn corresponde al nivel intermedio ($90\text{-}200 \mu\text{g Zn/g}$).

En el estuario del Barbate la concentración media de Cu en sedimentos está dentro del intervalo de contaminación intermedia ($25\text{-}50 \mu\text{g Cu/g}$), y las de Zn y Pb ($< 90 \mu\text{g Zn/g}$, $< 40 \mu\text{g Pb/g}$) son indicativas de bajos niveles de contaminación.

En los dos estuarios las concentraciones medias de Ni caen dentro del intervalo indicativo de nivel intermedio de contaminación.

Los resultados obtenidos en *C. angulata* coinciden con los de Establier (1,7) que también puso de manifiesto la mayor concentración de Cu y Zn en los individuos recolectados en las proximidades de Sanlúcar de Barrameda respecto a los de Barbate, existiendo en ambas zonas concentraciones de Cu disuelto en las aguas muy similares. Los ostiones y ostras pueden capturar partículas entre $1 \mu\text{m}$ y 1mm , por lo que los que se desarrollan en hábitats donde los sedimentos contienen altas concentraciones de metales pesados, pueden reflejar en su composición esta circunstancia(8).

Las mayores concentraciones de metales en lisas que en lubinas puede explicarse por los diferentes regímenes alimentarios de estas especies, que en lubinas consiste en presas vivas (crustáceos, peces, gusanos, etc.), mientras que en lisas el mayor porcentaje de la dieta está constituida por fango del que aprovechan la materia orgánica. Durante la disección se observó que los aparatos digestivos de las lisas contenían fundamentalmente restos de sedimento y los de las lubinas crustáceos y peces de pequeño tamaño.

La mayor concentración de metales pesados en los sedimentos del Guadalquivir parece reflejarse también en las lisas capturadas en ese estuario. El caso más espectacular es el del Cu, cuya concentración media en los hígados de lisas del Guadalquivir es 22,7 veces mayor que en las del Barbate.

Los resultados encontrados en lubinas son más difíciles de explicar, ya que si bien en los hígados la concentración media de Cu en los especímenes del Guadalquivir es 3,0 veces mayor que en los del Barbate, en los músculos las concentraciones medias de Cu y Zn son algo superiores (1,7 y 1,2 veces respectivamente) en las del Barbate.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ESTABLIER, E. (1977). Estudio de la contaminación marina por metales pesados y sus efectos biológicos. Inf. Técn. Inst. Inv. Pesq. 47, 3-36.
- (2) U.S. EPA (1979). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Cincinnati.
- (3) RITTER, C.J. BERGMAN, S.C. COTHERN, C.R. y ZAMIEROWSKI, E.E. (1978). Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sewage sludge and soil. At. Absorpt. News., 17, 70-72.
- (4) KATZ, S.A. JENNISS, S.W. TOUT, R.E. y CHATT, A. (1981). Comparison of sample preparation methods for the determination of metals in sewage sludges by flame atomic absorption spectrometry. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9, 209-220.
- (5) LYTI E, T. F. y LYTLE, J.S. (1982). Heavy metals in oysters and clams of St. Louis Bay, Mississippi, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 29, 50-57.
- (6) BOYER, H.A. (1984). Trace metals in the water, sediments, and fish of the Upper Mississippi river. Twin Cities Metropolitan Area. En: Contamination in the Upper Mississippi River., Proc. Annu. Meet. River Res. Consortium. (ed.; J. G. Wiener, R. V. Anderson y D. R. McConville) pp. 195-230. Butterworth, Boston.
- (7) ESTABLIER, R. (1969). Contenido en cobre, hierro, manganeso y cinc de los ostiones (*Crassostrea angulata*) de las costas de Cádiz. Inv. Pesq. 33, 335-343.
- (8) LUOMA, S.N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. Sci. Total Environ., 28, 1-22.