DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (CD Y PB) EN MOLUSCOS BIVALVOS DE INTERÉS COMERCIAL DE CUATRO ESTEROS DEL GOLFO DE GUAYAQUIL

Determination of Heavy Metals (Cd and Pb) in Bivalve Molluscs Commercial Interest Four Estuaries of the Gulf of Guayaquil

Mariuxi Mero Valarezo[1]

Recibido el 18 de junio de 2010; recibido en forma revisada 22 de octubre 2010, aceptado 5 de diciembre 2010

Resumen

En el presente trabajo se ha empleado dos especies de moluscos bivalvos ***(Mytella strigata y Ostrea columbiensis)*** de gran importancia tanto para el comercio como para el consumo interno en las comunidades asentadas en el Golfo de Guayaquil, con la finalidad de establecer una línea base de las concentraciones de cadmio y plomo encontradas en estos organismos y confirmar su importancia como bioindicadores de contaminación por estos metales.

Dentro del marco del estudio la mayor concentración de plomo fue encontrada en los ostiones del estero Las Cruces con 5.03 ppm/peso seco, seguido de los ostiones del estero Chupadores Chico a los que se les cuantificó 1.96 ppm/peso seco. En los esteros Chupadores Grande y Las Loras, las mayores concentraciones de plomo se encontraron en mejillones con 1.98 y 1.75 ppm/peso seco, respectivamente. Los valores registrados en ppm de peso seco fueron transformados a peso húmedo para comparación con los límites máximos permitidos por la Comisión Europea (2006).

Las concentraciones de cadmio y plomo en agua se encontraron bajo los límites permisibles de la legislación ecuatoriana en los cuatro esteros muestreados, sin embargo en el sedimento existe diferencia entre las concentraciones de dichos elementos, en el caso del cadmio los valores van desde 0.82 a 1.82 ppm/peso seco y en el plomo los valores se encuentran desde 8.35 hasta l1.55 ppm/peso seco.

Palabras claves: Cadmio, plomo, ostiones, mejillones.

Abstract

In the present work two species of bivalve molluscs (Mytella strigata and Ostrea columbiensis) of great importance both for trade and domestic consumption in the communities located in the Gulf of Guayaquil were used in order to establish a baseline concentration of cadmium and lead found in these organisms and confirm their relevance as bioindicators of pollution by these metals.

Within the framework of the study the highest concentration of lead was found in oysters from the Las Cruces estuary with 5.03 ppm / dry weight, followed by oysters from Chupadores Chico estuary with 1.96 ppm / dry weight. In the Chupadores Grande and Las Loras estuaries, the highest concentrations of lead were found in mussels and

1.98 and 1.75 ppm / dry weight, respectively. The values recorded in ppm dry weight were transformed into wet weight for comparison with the maximum permitted by the European Commission (2006).

The concentrations of cadmium and lead were within the permissible limits of the Ecuadorian legislation in the four estuaries sampled, however in the sediment differences between the concentrations of these elements were found, in the case of cadmium the values ranging from 0.82 to 1.82 ppm / dry weight and lead values from 8.35 to l1.55 ppm / dry weight.

Keywords: Cadmium, lead, oysters, mussels.

[1] Bióloga, Tesis de Grado para la obtención del Título de Magíster en Ciencias con Énfasis en Manejo Sustentable de Recursos Bioacuáticos y el Medio Ambiente – Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales – sede Mapasingue.

1. Introducción

El desarrollo tecnológico, el crecimiento poblacional y la industrialización son factores que contribuyen a que ingresen al ambiente, de manera continua un gran número de sustancias tóxicas, dichos contaminantes tóxicos son aquellas formas de materia que exceden las concentraciones naturales en un sistema y causa impactos negativos en el medio ambiente (Albert, 1999), entre estos contaminantes tenemos los halógenos, pesticidas, aceites y grasas, y los metales pesados (Hart y Fuller, 1974).

De estos contaminantes los metales pesados son elementos químicos que el hombre no crea ni destruye, son constituyentes naturales de la corteza terrestre, de rocas, suelos, sedimentos, erupciones volcánicas y del agua. Sin embargo el papel que el hombre ha desempeñado en la presencia ambiental de metales es por una parte, introducir en el medio ambiente estos elementos como consecuencia de las distintas actividades humanas y, por otra, alterar la forma química o bioquímica en que se encuentran (Moreno M. 2003).

Moluscos como bioindicadores

Phillips y Rainbow (1993), mencionan que un bioindicador ideal es aquel que satisface varios requisitos: Ser sedentario, abundantes, fácil de identificar y muestrear durante todo el año, manejable y fácilmente aclimatable a condiciones experimentales, características que cumplen los moluscos bivalvos.

Además de su utilidad como bioindicadores, el estudio en los bivalvos también ha permitido evaluar los posibles riesgos para la salud, derivados del consumo de ellos, particularmente cuando han sido expuestos a altas concentraciones de metales pesados que puede llevar a la muerte de los consumidores, así como sus efectos a largo plazo cuando la exposición ha sido a concentraciones muy bajas en periodos prolongados.

Los organismos centinelas elegidos para esta investigación (Mejillón y Ostión)

Metales pesados: Origen, toxicidad y bioacumulación

En los sistemas acuáticos los metales son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Es así que el origen natural depende de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo (Adriano D, 1986). Mientras que el origen antropogénico procede de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados.

Las aguas residuales de origen doméstico también son portadoras de metales pesados mediante las excretas humanas, restos de alimentos, agua de lavado, entre otras.

Los metales, en cantidades mínimas o trazas, pueden ejercer efectos positivos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones, siempre menores al 0,01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre (Wittmann G., 1981; Carson B. *et. al.*, 1986; Brown P. *et. al*., 1987; Anderson R., 1989).

La temperatura influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va a depender la respuesta frente al tóxico (Rosas H, 2001). Como regla general, las altas *temperaturas* y la baja *salinidad* actúan de forma sinérgica con los metales para aumentar la toxicidad (McLusky *et. al*., 1986). La alta toxicidad de metales como Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, y Zn a bajas salinidades es atribuida normalmente a una acumulación más rápida de estos metales siendo de mayor importancia en los estuarios.

La bioacumulación consiste en la capacidad de los organismos de acumular selectivamente contaminantes en sus tejidos, respecto de las concentraciones existentes en el medio en que habitan (The Royal Society, 1979; International program on Chemical Safety (IPCS), 1998). La acumulación de metales pesados por organismos

marinos es un proceso complejo donde intervienen una serie de mecanismos internos y externos que juegan un papel determinante, tales como: la talla de los organismos (Cossa D., *et al.*, 1979), la composición bioquímica y factores genéticos (Frazier J., *et al.*, 1985), los ciclos de desove que afectan la condición y el peso (Lobel P. y D. Wright, 1982), la biodisponibilidad del metal, la temperatura y la salinidad del medio acuático.

Metales pesados objetos de estudio: Cadmio y Plomo

En el presente trabajo se han estudiado dos metales pesados: cadmio (Cd) y plomo (Pb), los cuales son de gran interés debido a su alta toxicidad, a continuación se describen ciertas características y aplicaciones de cada elemento.

Justificación

En el presente trabajo se ha empleado dos especies de bivalvo (***Mytella strigata y Ostrea columbiensis)*** de gran importancia tanto para el comercio como para el consumo interno en las comunidades asentadas en el Golfo de Guayaquil, con la finalidad de dar a conocer la importancia como bioindicadores de contaminación por metales pesados y el potencial riesgo a la salud humana que podría generar el consumo de estos organismos.

Objetivos General

1. Determinar la concentración de metales pesados (Cd y Pb) en moluscos bivalvos de interés comercial de cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.

Específicos

1. Cuantificar la concentración de metales pesados en moluscos bivalvos, agua y sedimentos colectados en cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.
2. Realizar un análisis comparativo de las concentraciones de metales pesados en los moluscos bivalvos de interés comercial de los cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.
3. Realizar un análisis comparativo espacial de las concentraciones de metales pesados de los cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.

Hipótesis

Hipótesis general

- Existen concentraciones altas de metales pesados (Cd y Pb) en los moluscos bivalvos de interés comercial colectados en cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.

Hipótesis particulares

- Las concentraciones de metales pesados en los sedimentos son más altas que en los organismos.
- Existe diferencia en las concentraciones de metales pesados (Cd y Pb) entre los moluscos bivalvos de interés comercial de los cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.
- Existe diferencia entre las concentraciones de metales pesados (Cd y Pb) en los sedimentos y agua de los cuatro esteros del Golfo de Guayaquil.

2. Materiales y Métodos

Área de Estudio

El área de estudio se ubica en la región costera del Ecuador, en la Provincia del Guayas.

Según la CAAM3 (1996) el Golfo de Guayaquil es una región que incluye una masa de agua e islas con una extensión de 13.701 km2 (11.711 km2 de superficie de agua y 1.990 km2 de islas e islotes), constituye el rasgo geomorfológico más singular de todo el perfil litoral ecuatoriano, se localiza entre las latitudes 2º0‘y 3º23’S, la longitud 81º00’W y el límite continental y es la prominencia más occidental de la costa pacífica sudamericana.

Se divide en dos zonas: estuario interior, que comprende el área al este de la línea entre Boca de Capones y Punta del Morro, y estuario exterior que comprende el área del meridiano 81º00’30’’W y el paralelo 03º 23’ S; y, la línea costera entre la puntilla de Santa Elena y Punta del Morro. A su vez el estuario interior está formado por dos canales, el canal del Estero Salado y el del Río Guayas, cada uno con sus rasgos singulares.

Cabe destacar que los cuatro esteros son de gran importancia socioeconómica para las poblaciones asentadas en este sector, debido a las actividades extractoras de moluscos bivalvos (ostiones y mejillones), de cangrejos y jaibas para el consumo interno y la venta en la ciudad de Guayaquil. (Tabla 1; Fig. 3).

Tabla 1.- Estaciones de muestreo

Estero	Coordenadas
Chupadores Chico	2º34'18,79''S 79º55'11,90''W
Chupadores Grande	2º35'02,23''S 79º56'12,83''W
Las Cruces	2º37'03,65''S 79º52'49,05''W
Las Loras	2º36'50,54''S 79º50'05,23''W

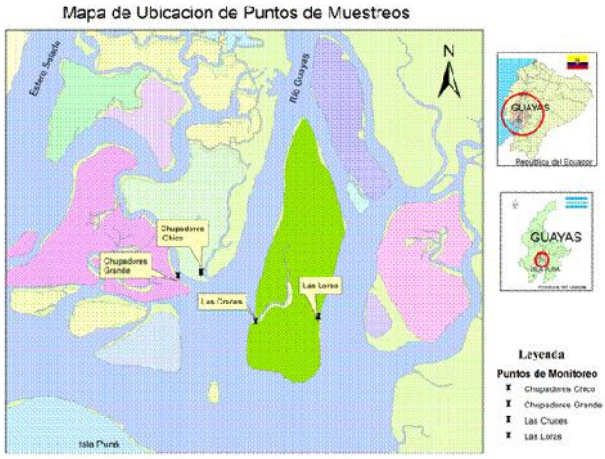

Figura. 3. Área de estudio

Monitoreo, colecta y conservación

Se realizaron cuatro muestreos en los esteros Chupadores Grande, Chupadores Chico, Las Loras y Las Cruces, en cada uno se colectaron moluscos bivalvos durante los meses de octubre a diciembre del 2009, y adicionalmente en el mes de noviembre se realizó una colecta de agua y sedimento superficial (0 a 10 cm de profundidad).

Las muestras de organismos se colectaron de manera manual con ayuda de material plástico para evitar la contaminación cruzada (Fig. 4). En cada una de las estaciones y en cada muestreo se colectaron aproximadamente 50 organismos de cada especie de tallas entre 3 y 8 cm de longitud, estos fueron conservados en fundas plásticas y dentro de una hielera a una temperatura aproximada de 10 ºC durante dos horas, hasta su llegada al Laboratorio de Espectrofotometría del Instituto de Investigaciones de Recursos Naturales (IIRN) de la Facultad de Ciencias Naturales (FCCNN) de la Universidad de Guayaquil (UG)

Las muestras de agua superficial se las colectó en envases de polietileno previamente tratadas con NO3H diluido y las de sedimento se las colectó en fundas ziploc (Fig. 5 y 6), se las mantuvo a aproximadamente 10 ºC hasta su ingreso en el Laboratorio de Espectrofotometría del IIRN.

Una vez en el laboratorio se procede a lavar las muestras de organismos con agua bidestilada, eliminando todo el material adherido a las conchas, se separó el tejido blando de las conchas y se lo colocó en capsulas de porcelana. Se procedió a la eliminación de humedad en estufa a temperatura de 60 a 80ºC , hasta obtener peso constante, por un periodo de 24 a 48 horas, luego se procedió a pulverizar las muestras y se las guardó en frascos plásticos hasta su respectivo análisis químico (Fig. 7).

Las muestras de agua se estabilizaron con 1 ml de ácido nítrico concentrado y luego se filtraron para eliminación de sólidos suspendidos (Fig. 8).

Las muestras de sedimentos fueron secadas a temperatura ambiente durante 96 horas, luego fueron molidas y tamizadas por malla de 63 m (Fig. 9), posteriormente se las guardó en envases plásticos, protegidos de la luz y el polvo hasta su análisis.

Análisis químico

Para la determinación de Cadmio y Plomo en agua, sedimentos y organismos se utilizaron procedimientos internos del laboratorio de Espectrofotometría del IIRN, los mismos que se basan en los métodos descritos en el Standard Methods for wáter and wastewater Ed. 21, en el

Manual Perkin Elmer "Analytical Methods. Atomic Absorption Spectroscopy" y en el Boletín Científico y Técnico Vol. VII, No. 1 "Instrumentación y Análisis Químico de Agentes Contaminantes en el Mar", del Instituto Nacional de Pesca, Ecuador.

Preparación de modificador de matriz (Lantano al 1%)

Se pesó 10g de Oxido de Lantano en un beacker de 250ml, en la sorbona se agregó ácido clorhídrico concentrado poco a poco con agitación constante, hasta lograr disolución y enrasarlo al volumen antes mencionado, luego se lo trasvasó a un matraz de 1000 ml y se enrasó con agua bidestilada y se lo homogenizó.

Preparación de curvas (soluciones estándar)

De las soluciones estándar patrón de concentración de 1000 mg/l para Absorción Atómica, se prepararon las diferentes concentraciones de la curva del elemento de interés.

Preparación de las soluciones de trabajo de 100 ppm (Cd y Pb)

Se colocó 10ml de solución de cadmio de la solución stock de 1000 mg/l a un matraz volumétrico de 100 ml previamente rotulado, se enrasó con agua bidestilada y se homogenizó, se realizó el mismo procedimiento con la solución de plomo.

Preparación de las soluciones estándares de cadmio y de plomo

Se determinaron las curvas de calibración para cada elemento, en el caso del cadmio la concentración de los estándares fueron de 0,03; 0,06; 0,1 y 0,3 mg/l y en el caso del plomo 0,2; 0,6 y 1,2 mg/l.

Se procedió a pipetear los valores determinados en cada curva por separado en matraces volumétricos 100ml, se les colocó 1 ml de ácido nítrico y en el caso de los estándares para las muestras de sedimentos se colocó 1 ml del modificador de matriz (La al 1%) a cada uno, luego se las enrasó con agua bidestilada y se homogenizó (Fig. 10).

Preparación de las muestras para análisis

Organismos

Los tejidos fueron sometidos a digestión ácida, adicionando 5ml de ácido nítrico (HNO3), a 1 gramo del tejido seco pulverizado en un vaso de precipitación tapado con un vidrio reloj, por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de digestión, las muestras fueron sometidas a calor hasta eliminación de humos marrones y disminución del líquido (ácido).

El extracto se filtró en papel Whatman No. 40 y se enrasó a un volumen de 50 ml con agua bidestilada (Fig. 11).

Agua

El análisis de agua para la cuantificación de metales se basó en el procedimiento de extracción con APDC4 recomendada por Solórzano (1983), el mismo que se detalla a continuación (Fig. 12).

- Se colocó 500 ml de agua a un embudo de separación, con llave de teflón y se le agregó 2 ml de la solución de APDC y 5 ml del acetato de amonio.
- En un cilindro graduado de 50 ml se midió 15 ml de cloroformo y se los colocó en el embudo que contiene la muestra.
- Se agitó por 2,5 minutos. La fase clorofórmica se transfirió a una fiola de 50 ml de capacidad previamente lavada y filtrándola a través de papel filtro Whatman No. 40, previamente lavados con cloroformo.
- Se agregó 15 ml de cloroformo y se repitió el proceso de agitación y filtración.
- Al extracto se colocó 1 ml de ácido nítrico al 50%.
- Se evaporó a sequedad y luego se disolvió el residuo en 10 ml de ácido nítrico al 1% para su lectura en el espectrofotómetro.

Sedimentos

Las muestras conservadas en envases plásticos se las colocó en capsulas de porcelana y sometidas a 100ºC en estufa por 1 hora para eliminar la

humedad contenida, luego se trasladaron las muestras a un desecador por 20 minutos para enfriamiento y se procedió a pesar en tubos de ensayo alrededor de 0,5 g de la muestra, una vez en la Sorbona se colocó cuidadosamente en cada tubo, incluido el blanco, 1ml de ácido nítrico concentrado para observar presencia o ausencia de efervescencia. Luego se agregaron 4ml más de ácido nítrico concentrado. Se mezcló agitando lentamente.

Se procedió a colocar el tapón interno y cubrir el borde del tubo con cinta de teflón y finalmente la tapa rosca hasta cerrarlo herméticamente.

Previamente se preparó el baño de maría a un temperatura de 100 + 5 ºC, donde se colocaron los tubos con las respectivas muestras por una hora.

Luego de éste tiempo se retiraron los tubos y se los colocaron en las gradillas portatubos hasta enfriamiento.

Se filtraron las muestras a través de papel filtro Whatman # 40 en matraces de 100ml, antes de enrasar se agregó 1 ml del modificador de matriz (Lantano al 1%) y se enrasó con agua bidestilada (Fig. 13).

Lectura de la muestra

Las lecturas de las muestras se realizaron en el espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AA100. Se calibró la curva de estándares para cada elemento, luego se realizaron las lecturas del blanco y de las muestras. Instrumentalmente se realizaron 5 lecturas y manualmente 2, dando un valor medio de 10 lecturas por muestra (Fig. 14).

Tratamientos de los resultados

Las unidades de absorbancia deben de ser comprobadas de tal manera que se cumplan con la curva lo cual lo verificamos con las concentraciones de control.

Los cálculos se realizan en hojas Excel aplicando la siguiente fórmula:

$$ppm = \frac{ppm\ en\ solución\ muestra \times Volumen}{Masa}$$

Control de la calidad

El laboratorio de Espectrofotometría se encuentra implementando la Norma ISO/IECE 17025 y durante la ejecución de los análisis se estaba efectuando una auditoria por parte del Organismo de Acreditación Ecuatoriano, previo a la obtención de la Acreditación Nacional para laboratorios técnicos.

Alternadamente se realizaron lecturas de concentración de chequeo por duplicado de muestra, repetibilidad de las lecturas, lectura de material de referencia certificado (sedimento), lectura de blancos de reactivos, lectura de RESLOPE5 y la determinación del límite de detección, exactitud y coeficiente de correlación para cada elemento (Tabla 2).

Tabla 2.- Calidad de los datos: límites de detección, coeficientes de correlación y exactitud.

	Cadmio	**Plomo**
Método	Espectrofotometría de Absorción Atómica (llama)	Espectrofotometría de Absorción Atómica (llama)
Limite de detección	0.029 ppm	0.190 ppm
Exactitud	95%	95.9%
Coeficiente de correlación (r^2)	0.9978	0.9995

Análisis estadístico

Se procedió a utilizar el programa Statistical Analysis System (SAS) 9.1, en base al tiempo de muestreo, aplicando la prueba de Tukey-Kramer para determinar las diferencias significativas entre los muestreos.

3. Resultados

Tallas de organismos

Los organismos pertenecientes a la especie Mytella estuvieron en el rango de 2 a 6.2 cm

siendo su talla promedio 3.6 cm; en tanto que el rango para los bivalvos de la especie Ostrea fue de 2 a 8 cm con una talla media de 4.8 cm.

La talla de los organismos no fue homogénea en todos los puntos de muestreos, en la tabla 3 se observan los promedios de las tallas mínimas y máximas de los cuatro muestreos en cada uno de los esteros.

Tabla 3.- Tallas mínimas y máximas de mejillones y ostiones por estero

		Tallas Mínimas	Tallas Máximas
Chupadores Grande	**Mejillones**	2,0	5,9
	Ostiones	3,2	8,0
Chupadores Chico	**Mejillones**	2,8	6,2
	Ostiones	2,0	6,6
Las Cruces	**Mejillones**	2,0	3,9
	Ostiones	3,0	7,0
Las Loras	**Mejillones**	2,0	3,9
	Ostiones	2,0	7,0

Resultados analíticos

En las tablas 4, 5, 6 y 7 se presentan los resultados de las concentraciones obtenidas en el análisis de cadmio y plomo en los organismos bivalvos (mejillones y ostiones) de cuatro esteros del Golfo de Guayaquil durante los cuatro muestreos realizados, los resultados se expresan en ppm en peso seco. Los resultados expresados como 0.00 indican que las concentraciones fueron menores al límite de detección instrumental.

Tabla 4.- Concentraciones de cadmio en ostiones (ppm)

	Chupadores Chico	**Chupadores** Grande	**Las** Loras	**Las** Cruces
Primer muestreo	5.49	1.50	5.24	7.50
Segundo muestreo	9.41	7.99	9.54	7.04
Tercer muestreo	10.32	9.89	12.37	10.02
Cuarto muestreo	6.87	5.60	5.79	5.38
Promedio	8.02	6.25	8.24	7.49

Tabla 5.- Concentraciones de cadmio en mejillones (ppm)

	Chupadores Chico	**Chupadores** Grande	**Las** Loras	**Las** Cruces
Primer muestreo	0.75	0.75	0.50	0.50
Segundo muestreo	1.23	1.50	1.77	2.30
Tercer muestreo	2.22	2.30	1.87	1.92
Cuarto muestreo	3.20	3.25	2.67	2.95
Promedio	1.85	1.95	1.70	1.92

Tabla 6.- Concentraciones de plomo en ostiones (ppm)

	Chupadores Chico	**Chupadores** Grande	**Las** Loras	**Las** Cruces
Primer muestreo	2.00	0.75	2.99	2.50
Segundo muestreo	0.75	0.00	0.00	14.47
Tercer muestreo	0.00	0.00	0.00	0.00
Cuarto muestreo	5.1	3.85	1.07	3.13
Promedio	1.96	1.15	1.02	5.03

Tabla 7.- Concentraciones de plomo en mejillones (ppm)

	Chupadores Chico	**Chupadores** Grande	**Las** Loras	**Las** Cruces
Primer muestreo	0.25	0.00	0.00	0.00
Segundo muestreo	0.00	0.00	0.00	1.00
Tercer muestreo	0.50	2.75	2.00	0.00
Cuarto muestreo	4.09	5.17	5.00	3.15
Promedio	1.21	1.98	1.75	1.04

Cadmio en mejillones y ostiones

La concentración de cadmio en ostiones en los 4 esteros muestreados se encontraron entre 1,50 a 12,37 ppm, el valor mínimo corresponde al primer muestreo realizado en el estero Chupadores Grande, mientras que la máxima concentración corresponde al tercer muestreo realizado en el estero Las Loras (Fig. 15). En el caso de los mejillones la concentración mínima de cadmio se encontró en los esteros Las Loras y Las Cruces con 0,50 ppm y el valor más alto en el estero Chupadores Grande con 3,25 ppm (Fig. 16).

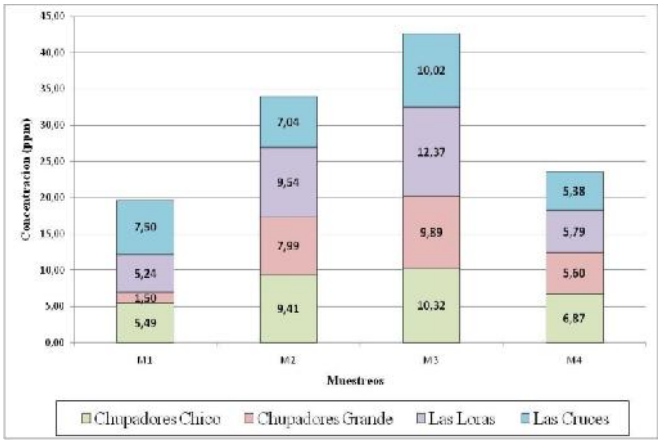

Figura 15.- Concentración de cadmio en ostiones de los cuatro esteros muestreados

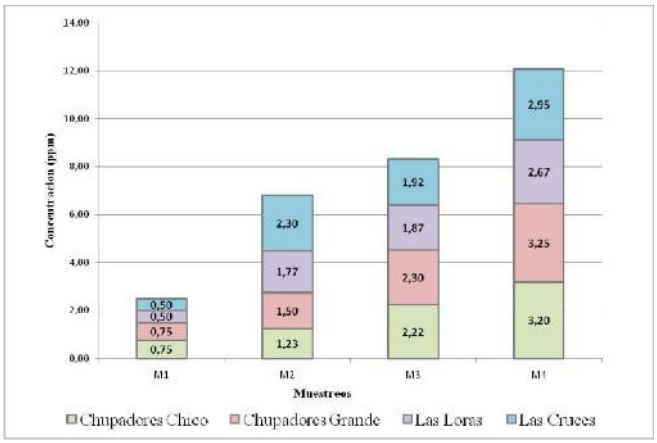

Figura 16.- Concentración de cadmio en mejillones de los cuatro esteros muestreados.

Plomo en ostiones y mejillones

Las concentraciones de plomo en ostiones variaron de no detectables a 14,47 ppm, encontrándose el valor más alto en el estero Las Cruces (Fig. 17); con respecto a los mejillones el plomo se encontró en rangos de no detectables hasta 5,17 ppm, el mismo que se encontró en el estero Chupadores Grande (Fig. 18).

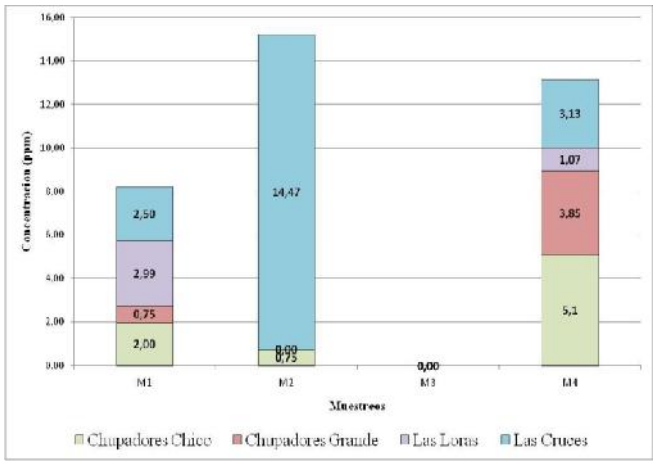

Figura 17.- Concentración de plomo en ostiones de los cuatro esteros muestreados.

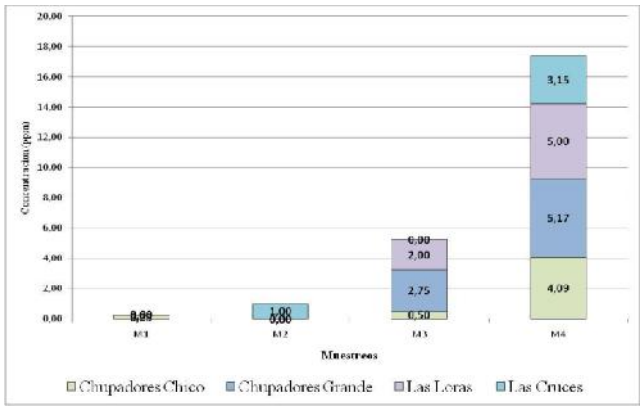

Figura 18.- Concentración de plomo en mejillones de los cuatro esteros muestreados.

Cadmio y Plomo en agua y sedimentos

La mayor concentración de cadmio (0,04 ppm) y plomo (0,15 ppm) en agua se encontraron en el estero Las cruces, mientras que los valores mínimos de cadmio (0,01 ppm) fueron observadas en el estero Chupadores Chico y la de plomo (0,04 ppm) en el estero Chupadores Grande (Fig. 19).

Para el sedimento al igual que el agua las máximas concentraciones de cadmio y plomo se encontraron en el estero Las cruces con 1,82 y 11,55 ppm para cada elemento respectivamente y los valores mínimos de cadmio (0,82 ppm) para el estero Chupadores Chico y para el plomo (8,35 ppm) para el estero Chupadores Grande (Fig. 20).

En las tablas 8 y 9 se muestran los resultados obtenidos del análisis de metales pesados en agua y sedimento de las estaciones muestreadas.

Tabla 8.- Cuantificación de metales pesados en agua (ppm)

	Chupadores Chico	Chupadores Grande	Las Loras	Las Cruces
Cadmio	0.01	0.02	0.03	0.04
Plomo	0.05	0.04	0.14	0.15

Tabla 9.- Cuantificación de metales pesados en sedimento (ppm)

	Chupadores Chico	Chupadores Grande	Las Loras	Las Cruces
Cadmio	0.82	1.70	1.77	1.82
Plomo	9.65	8.35	9.40	11.55

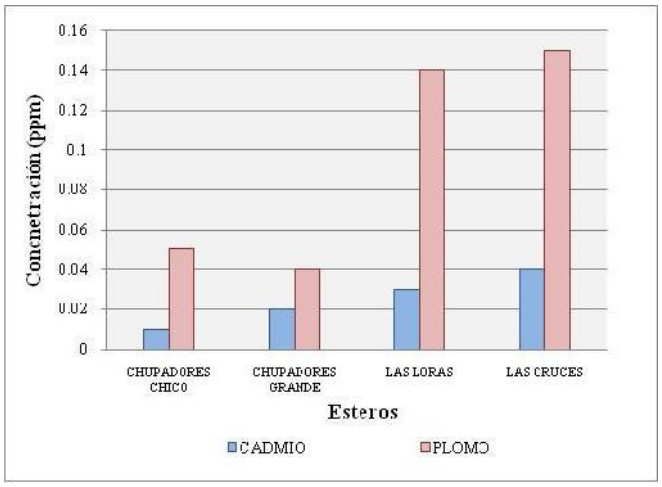

Fig. 19.- Concentración de cadmio y plomo en agua

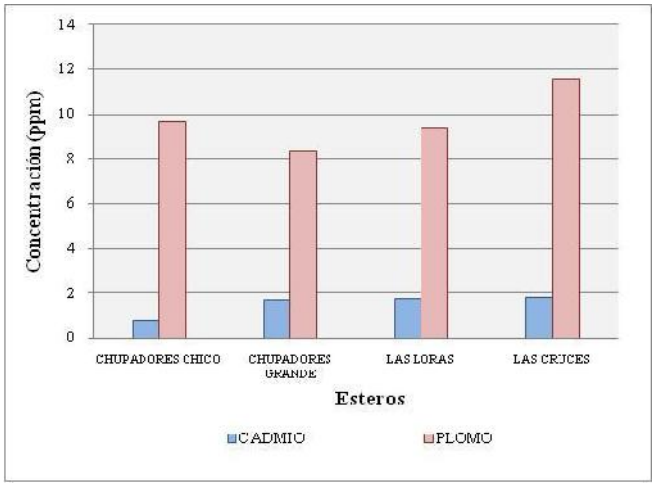

Fig. 20.- Concentración de cadmio y plomo en sedimentos

Análisis Estadístico

Se realizó un análisis estadístico de mediciones repetidas utilizando el programa Statistical Analysis System (SAS) 9.1, en base al tiempo de muestreo y en la cual se asumió que los sitios de muestreo Chupadores Chico (CC), Chupadores Grande (CG), Las Loras (LL) y Las Cruces (LC), son los sujetos de estudio (Anexo 1, 2, 3 y 4).

En las tablas 10, 11, 12 y 13 se detalla el valor de probabilidad de acuerdo a la prueba de Tukey-Kramer.

Los resultados del programa detallan que para cadmio en ostiones existen diferencias significativas ($p<0.005$) entre los muestreos 2 - 3; y, 3 – 4. En plomo en ostiones existen diferencias significativas ($p<0.5$) entre los muestreos 1 – 3; 2 – 3; y, 3 – 4. En el caso de cadmio en mejillones los muestreos que son significativamente diferentes ($p<0.0001$) son 1 – 2; 1 – 3; y 1 – 4, mientras que el plomo en mejillones se observó que los muestreos 1 - 4 y 2 – 4 tienen diferencias significativas ($p<0.0001$).

Tabla 10.- Análisis estadístico de Cadmio en Ostiones

Sistema SAS "Diferencias de medias de mínimos cuadrados"								
Efecto	muestreo	muestreo	Estimador	Error estándar	DF	Valor t	Pr > |t|	Ajuste
muestreo	1	2	-3.5625	1.0242	9	-3.48	0.0070	Tukey-Kramer
muestreo	1	3	-5.7175	1.0242	9	-5.58	0.0003	Tukey-Kramer
muestreo	1	4	-0.9775	1.0242	9	-0.95	0.3648	Tukey-Kramer
muestreo	2	3	-2.1550	1.0242	9	-2.10	0.0647	Tukey-Kramer
muestreo	2	4	2.5850	1.0242	9	2.52	0.0326	Tukey-Kramer
muestreo	3	4	4.7400	1.0242	9	4.63	0.0012	Tukey-Kramer

Tabla 11.- Análisis estadístico de Plomo en Ostiones.

Sistema SAS "Diferencias de medias de mínimos cuadrados"

Efecto	muestreo	_ muestreo	Estimador	Error estándar	DF	Valor t	Pr > |t|	Ajuste
muestreo	1	2	-17.450	25.960	9	-0.67	0.5183	Tukey-Kramer
muestreo	1	3	20.600	25.960	9	0.79	0.4479	Tukey-Kramer
muestreo	1	4	-12.275	25.960	9	-0.47	0.6476	Tukey-Kramer
muestreo	2	3	38.050	25.960	9	1.47	0.1768	Tukey-Kramer
muestreo	2	4	0.5175	25.960	9	0.20	0.8464	Tukey-Kramer
muestreo	3	4	-32.875	25.960	9	-1.27	0.2372	Tukey-Kramer

Tabla 12.- Análisis estadístico de Cadmio en Mejillones.

Sistema SAS "Diferencias de medias de mínimos cuadrados"

Efecto	muestreo	_ muestreo	Estimador	Error estándar	DF	Valor t	Pr > |t|	Ajuste
muestreo	1	2	-10.750	0.2228	9	-4.82	0.0009	Tukey-Kramer
muestreo	1	3	-14.525	0.2228	9	-6.52	0.0001	Tukey-Kramer
muestreo	1	4	-23.925	0.2228	9	-10.74	<.0001	Tukey-Kramer
muestreo	2	3	-0.3775	0.2228	9	-1.69	0.1245	Tukey-Kramer
muestreo	2	4	-13.175	0.2228	9	-5.91	0.0002	Tukey-Kramer
muestreo	3	4	-0.9400	0.2228	9	-4.22	0.0022	Tukey-Kramer

Tabla 13.- Análisis estadístico de Plomo en Mejillones.

Sistema SAS "Diferencias de medias de mínimos cuadrados"

Efecto	muestreo	_ muestreo	Estimador	Error estándar	DF	Valor t	Pr > |t|	Ajuste
muestreo	1	2	-0.1875	0.5753	9	-0.33	0.7520	Tukey-Kramer
muestreo	1	3	-12.500	0.5753	9	-2.17	0.0579	Tukey-Kramer
muestreo	1	4	-42.900	0.5753	9	-7.46	<.0001	Tukey-Kramer
muestreo	2	3	-10.625	0.5753	9	-1.85	0.0979	Tukey-Kramer
muestreo	2	4	-41.025	0.5753	9	-7.13	<.0001	Tukey-Kramer
muestreo	3	4	-30.400	0.5753	9	-5.28	0.0005	Tukey-Kramer

4. Discusión

Enfoque Ambiental

Las aguas del Golfo de Guayaquil están influenciadas por las actividades que se llevan a cabo en la cuenca de los ríos Daule y Babahoyo, así como también por aquellas actividades propias de la ciudad de Guayaquil. Entre las principales fuentes de contaminación del Golfo tenemos las descargas industriales, la agricultura, la producción pesquera (incluyendo la industria camaronera), la actividad portuaria, la explotación de hidrocarburos y gas en el Golfo y la industria minera (Vera T. 2003).

Las dos especies de bivalvos tuvieron diferentes cantidades de metales en sus tejidos. Los resultados obtenidos indicaron que la mayor concentración de metales pesados se encontró en el ostión, observado en los patrones de acumulación de cadmio entre los organismos.

Se observó que en el estero Chupadores Chico el ostión posee 4.3 veces más concentración de cadmio que el mejillón, en el estero Chupadores Grande 3.2, en el estero Las Loras 4.8 y en el estero Las Cruces 3.9.

En el caso del plomo en los esteros Chupadores Chico y Las Cruces el ostión mostró 1.6 y 4.8 veces más concentración de que en el mejillón, respectivamente. Lo contrario sucedió en los esteros Chupadores Grande y Las Loras en los que se observó en los mejillones 1.7 veces más concentración de plomo que los ostiones, esta diferencia en la capacidad de los bivalvos para acumular los metales ya ha sido reportada por alguno autores (Villar et. al., 199; Jeng et. al., 2000).

Según la escala de rangos de concentración (ppm en peso seco) del Mussel Watch Program las concentraciones de cadmio y plomo en ostiones son altas mientras que para mejillones son bajas (Tabla 14), esto nos indica una posible tendencia de bioacumulación de estos elementos en el ostión, en estudios realizados por Olavarría (2007), se determinó que entre tres distintas especies de bivalvos, la Ostrea chilensis presentó los niveles máximos de cadmio en las distintas estaciones del año.

Tabla 14.- Escala de concentraciones de cadmio y plomo en mejillones y ostiones de Mussel Watch Program (ppm en peso seco)

Concentraciones	Mejillones		Ostiones	
	Cadmio	Plomo	Cadmio	Plomo
Baja	0 - 3	0 – 3	0 - 3	0.1 – 0.5
Media	4 - 9	4 – 6	4 - 6	0.6 – 0.9
Altas	10 - 20	7 - 13	7 - 15	1.0 – 2.2

Se ha demostrado que la acumulación de los metales en los moluscos depende, además del nivel de los elementos en el ambiente que los rodea, de otros factores como: la talla, la edad, sexo (Sokolowski, et. al., 2003), capacidad para adquirir alimentos (Saavedra, et. al., 2004), estado del desarrollo de las gónadas (Bryan et. al., 1980) y relación talla-peso (Phillips, 1976; Riget, et. al., 1996). En este estudio se encontraron variaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en las concentraciones de Cadmio en ostiones, en el muestreo 3 en relación a los otros muestreos, esta variación estaría influenciada por que en este muestreo predominaron organismos pequeños (< 4.5 cm) sexualmente inmaduros y con procesos metabólicos y de detoxificación no muy eficientes que provocarían la acumulación de cadmio, descartando la influencia de factores como la salinidad, marea, época del año, esta diferencia podría deberse muy probablemente a la relación talla-peso y a la madurez sexual de los organismos.

Las concentraciones de cadmio en agua y sedimentos en los cuatro esteros estudiados fueron bajas, siendo menores las encontradas en los organismos. Este comportamiento no ocurrió con el plomo cuyas concentraciones encontradas en los organismos son mayores que las del agua pero menores que las del sedimento, estas tendencias coinciden con los estudios realizados por Arcos et. al. (2007) en la comunidad Cerrito de los Morreños, en el Golfo de Guayaquil. Phillips y Rainbow (1993) indican que especies del género Mytilus acumulan metales en concentraciones superiores a las encontradas en el ambiente. Así mismo Rainbow, (1990) describe que los metales pesados son tomados en forma pasiva del medio por los invertebrados marinos, aún cuando su concentración externa sea baja, pues la capacidad de acumular los metales en altas concentraciones depende de la regulación entre la ingesta y la excreción, y la tasa de dilución por crecimiento del cuerpo.

De acuerdo a la norma de calidad ambiental en el ámbito de política de aguas de la Unión Europea (Directiva 2008/105/CE) el contenido de cadmio y plomo de las aguas de esta zona estuarina excederían las concentraciones máximas admisibles establecidas en dicha norma (0.2 µg Cd/l y 7.2 µg Cd/l).

Enfoque Sanitario

Para la mayoría de los individuos expuestos no ocupacionalmente, la dieta es la principal ruta de exposición a los contaminantes ambientales por lo que resulta esencial mantener el contenido de estos en niveles aceptables desde el punto de vista toxicológico.

Debido a la carencia de normas sanitarias nacionales que establezcan límites para el contenido de metales en bivalvos, se hace referencia a las de aquellos países como la Unión Europea que en su legislación (Reglamento 1881/2006) establece 1 ppm para Cadmio y 1.5 ppm para Plomo como límites máximos del contenido de estos metales en peso fresco.

Convirtiendo los datos de las tablas 4, 5, 6 y 7 para expresarlos en términos de masa húmeda y así compararlos estos con la legislación Europea, fue notorio que todas las muestras de ostiones

tuvieron valores excedieron los límites para Cadmio, por lo que los consumidores de ostiones (Ostrea columbiensis) que contienen elevados niveles de este metal podrían estar poniendo en riesgo su salud al estar expuestos a través de su dieta a concentraciones excesivas de este elemento. El cadmio sin embargo no tuvo el mismo grado de acumulación en los mejillo nes mostrándose siempre por debajo de los máximos establecidos por la UE.

El contenido de Plomo estuvo por debajo de los establecidos en el Reglamento 1881/2006 de la UE tanto en los ostiones como en los mejillones. Estos resultados sugieren que la especie Ostrea columbiensis tiene mayor afinidad para acumular cadmio en sus tejidos.

4. Conclusiones

1. Las especies *Mytella strigata* y *Ostrea columbiensis* son capaces de acumular cadmio y plomo en sus tejidos, lo que los hace útiles como organismos bioindicadores de contaminación por metales.
2. Se encontraron diferencias en la capacidad para acumular cadmio y plomo por parte de los organismos en estudio, así *Ostrea columbiensis* demostró tener más afinidad que *Mytella strigata* para acumular cadmio.
3. El consumo de la especie *Ostrea columbiensis* capturada en las zonas de estudio podría ser un riesgo para la salud de los consumidores por su contenido en cadmio
4. Las concentraciones de cadmio en organismos son mayores que las del sedimento, un comportamiento contrario sucedió con plomo, cuyas concentraciones fueron más altas en sedimento que en los organismos.
5. Se encontró niveles homogéneos de cadmio y plomo en las aguas del área de estudio, y excedieron las concentraciones máximas admisibles establecidas en la Directiva 2008/105 de la Unión Europea. Los sedimentos presentaron mayores niveles de dichos metales pesados, lo que sugiere que esta zona estaría en riesgo de contener mayores cantidades de metales a largo plazo.
6. La relación de la concentración de metales pesados en organismos con respecto a los esteros muestreados determina que el estero Las Cruces contiene mayor concentración de plomo en ostiones, los mayores niveles de cadmio y plomo en mejillones se encuentra en el estero Chupadores Grande, mientras que el cadmio en ostiones se encuentra en mayor proporción en el estero Las Loras. Así mismo las mayores concentraciones de cadmio y plomo en agua y sedimentos se encuentran en el estero Las Cruces. Determinando así que Las Cruces es el sitio con mayor concentración de cadmio y plomo, posiblemente debido a que está influenciada directamente por el río Guayas.

5. Recomendaciones

1. Realizar estudios sobre metales pesados en los diferentes recursos pesqueros de interés comercial para establecer las normativas sobre los valores normales de metales en los ecosistemas costeros del Ecuador.
2. Realizar estudios sobre el cadmio, plomo y mercurio en peces u otros componentes bióticos representativos del ecosistema estudiado, debido a que estos elementos tóxicos están ingresando a la cadena trófica, como lo demuestran los resultados obtenidos en el presente estudio.
3. Continuar evaluando los niveles de Cadmio y Plomo en los sedimentos, por el interés que representa conocer datos significativos sobre estos elementos pocos estudiados en los ambientes estuarinos de Ecuador.

4. Considerar los valores obtenidos en esta investigación como línea base para comparación con otros estudios de similar características en ecosistemas costeros del Ecuador.

Referencias

[1] Acosta V. y C. Lodeiros, 2004. Metales pesados en la almeja Tivela mactroides en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. Ciencias Marina, 30, pp. 323-333.

[2] Adriano D., 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. New York, pp 533

[3] Ahumada, R. (1994). Patrones de distribución espacial de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb, en sedimentos superficiales de Bahía San Vicente, Chile. Rev. Biol. Mar., Valparaíso, 27 (2): 256 – 282.

[4] Ávila P. y G. Zarazúa, 1993. Concentración de Metales Pesados en Ostiones (Crassostrea virginica), del Canal El Chijol, Veracruz-México, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, año/vol. 9, numero 002, Universidad Nacional Autónoma de México. Pp. 53-64.

[5] Baran, J. (1995). Química Bioinórganica. En: Olavarría Y., 2007. Tesis "Determinación de trazas de cadmio en Cholga (Aulacomya ater), Chorito (Mytilus chilensis) y Ostra Chilena (Ostrea chilensis) en la Zona de Chiloé (Hueihue), Universidad Austral de Chile. Pp. 117

[6] Bewers J., P. Barry & D. MacGregor. 1987. Distribution and cycling of cadmium in the environment. Citado en: Gil M., A. Torres., M. Harvey y J. Esteves, 2006. Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la Patagonia Argentina Continental. Revista de Biología Marina y Oceanografía. pp. 167-176

[7] Centro de Estudios del Medio Ambiente (CEMA) de la ESPOL, 2009. Informe de monitoreo Ambiental del Dragado de Mantenimiento del Canal de Acceso al Puerto. ESPOL- Autoridad Portuaria de Guayaquil, 40 pp.

[8] Chapman P., F. Wang, C. Jansen, G. Persoone y H. Allen, 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment and remediation. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 55:2221-2243 pp.

[9] Chase M., et. al. 2001, Green N. y J. Knutzen 2003, Andral B., et. al. 2004, Camus L., et. al. 2004; En: Gil M., A. Torres, M. Harvey y J. Esteves., 2006. Metales Pesados en organismos marinos de la zona costera de la Patagonia argentina continental. Revista de Biología Marina y Oceanografía. pp. 167-176

[10] Hart C. y S. Fuller, 1974. Pollution Ecology of Freshwater invertebrates. Academic Press Inc. 389 pp.

[11] International Program on Chemical Safety (IPCS). (1998). Environmental Health. Criteria 86. Mercury. Environmental Aspects. World Health Organization (WHO), United Nations (UN).

[12] Jeng, M., Jeng, W., Hung, T., Yeh, C., Tseng, R., Meng, P., Han, B., 2000 Mussel Watch: a review of Cu and other metals in various marine organisms in Taiwan, 1991 – 1998. Environment Pollution 110, 207 – 215.

[13] Kiffney P. y W. Clements, 1994. Effects of heavy metals on a macroinvertebrates assemblage from a Rocky Mountain stream in experimental microcosms. Journal of the North American Benthological Society 13:511-523 pp.

[14] Kimbrough K. L., W.E. Johnson, G.G. Lauenstein, J.D. Christensen y D.A. Apeti. (2008). An Assessment of two decades of contaminants monitoring in the nation´s coastal zone. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandu m NOS NCCOS 74. 105 pp.

[15] Loaban C., P. Harrison & M. Ducan. (1985), The Physiologycal Ecology of Seaweeds. Cambridge University Press. London

[16] Lobel P. and D. Wright. (1982). Gonadal and nongonadal zing concentration in mussel. Mar. Pollut. Bull, 13:323-329.

[17] Rodríguez R. y M. Gil, 2001 Concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd en sedimentos y en el bivalvo Brachydontes rodriguessii en la Bahía de San Antonio, Río Negro de Argentina, Resumen del IX Congreso Latinoamericano sobre Ciencias del Mar, Isla San Andrés-Colombia.

[18] Rosas, H. (2001). Estudio de la Contaminación por Metales Pesados en la Cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral. Instituto de Ingeniería minera y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Catalunya.

[19] Rovira J., 1993. Studio de la Contaminación por metales pesados del Río Jarama. Tesis Doctoral, Madrid, pp. 360

[20] Saavedra Y., González A., Fernandez P., Blanco J. (2004) The effect of size on trace metal concentrations in raft cultivated mussels (Mytilus galloprovincialis). Science Total Environment 318: 115-124.

[21] Salomons, W., Kerdijk, H., Van Pagee, H., Klomp, R. and Schreur, A. (1988). Behaviour and Impact Assessment of Heavy Metals in Estuarine and Coastal Zones. En: U. Seeliger, L. De Lacerda, S. Patchineelam (Eds) Metals in Coastal Environments of Latin America: 157 – 198.

[22] The Royal Society. (1979). The Effects of Marine Pollution Some Research Needs. A Memorandum: 5 – 78.
[23] Usero J., J. Morlli y I. Gracia (1997). Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. Tecnología del agua 166, pp. 44-50

[24] Vera T., 2003. Manejo Ambiental Integrado de la Acuicultura del Camarón en el Golfo de Guayaquil apoyado en Sistemas de Información Geográfica. Escuela Superior Politécnica del Litoral.
[25] Villar, C., Stripeikis, J., DHuicque, L., Tudino, M., Troccoli, O., Bonetto, C.,

[26] 1999. Cd, Cu and Zn concentrarions in sedimentsand the invasive bivalves Limmoperna fortunei and Corbicula fluminea at the Río de la Plata basin, Argentina. Hydrobiologia 416, 41 – 49
[27] Vázquez M., G. Aguirre, J. Sánchez, R. Perez y J. Rábago. 2006. Contenido de metales pesados en agua, sedimentos y ostiones de la Laguna de San Andrés, en Tamaulipas, México <http://www.turevista.uat.edu.mx>