

EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN A ELEMENTOS INORGÁNICOS (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd y Pb) EN CORMORANES GRANDES (*Phalacrocorax carbo sinensis*) DE LA LAGUNA COSTERA DEL MAR MENOR DE MURCIA

Assessment of inorganic element exposure (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd and Pb) in great cormorants (*Phalacrocorax carbo sinensis*) from the Mar Menor coastal lagoon

G. Navarro¹, S. Jerez¹, P. Farinós², F. Robledano², M. Motas¹

¹Área de Toxicología, Departamento de Ciencias Sociosanitarias, Facultad de Veterinaria y ²Dpto. de Ecología e Hidrología, Facultad de Biología. Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia, Spain.

***Autor para correspondencia:** Miguel Motas Guzmán. Tel: + 34 868 883646, Fax: 868 883646, E-mail: motas@um.es

RESUMEN

En el presente estudio, se han analizado las concentraciones de nueve elementos inorgánicos (cromo, manganeso, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, cadmio y plomo) en distintos tejidos (hígado, riñón, músculo, hueso y pluma) de individuos jóvenes de cormorán grande (*Phalacrocorax carbo sinensis*), hallados en estado cadáver en los alrededores de la laguna costera del Mar Menor durante su invernada. Los análisis se realizaron mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El Mar Menor posee un elevado valor ecológico cuya integridad puede verse amenazada por la presión urbanística, los efluentes de la agricultura intensiva y los residuos de la actividad minera que aportan cantidades considerables de elementos contaminantes. Estos pueden incorporarse a la cadena trófica y ocasionar una biomagnificación, que puede poner en peligro tanto a la fauna como a los seres humanos. Las aves marinas son de gran utilidad en la biomonitorización de contaminantes presentes en el entorno y permiten la evaluación de su exposición y mostrar el estado ecotoxicológico de la zona estudiada. La pluma se presenta como una muestra excelente para la monitorización de la contaminación por plomo y cromo, mientras que el riñón y el hígado son las muestras más adecuadas para la monitorización de la contaminación por cadmio y el estudio de los niveles de selenio. Los niveles de plomo y cromo hallados en los principales órganos de acumulación son elevados, mientras que los niveles del resto de elementos estudiados son reducidos en comparación con la bibliografía consultada.

Los resultados obtenidos permiten confirmar la utilidad en la biomonitorización de elementos inorgánicos del cormorán grande (*Phalacrocorax carbo sinensis*) en la laguna costera del Mar Menor.

Palabras clave: elementos inorgánicos, metales pesados, elementos esenciales, cormorán grande, Mar Menor, biomonitorización.

ABSTRACT

For this study, the levels of nine inorganic elements such as chromium, manganese, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, cadmium and lead, have been measured in different tissues coming from liver, kidney, muscle, bone and feather in great cormorant (*Phalacrocorax carbo sinensis*), which are installed in the Mar Menor coastal lagoon during the winter. We have had juvenile birds found dead on La Manga del Mar Menor coast. The analyses were made by inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Waterbirds are useful for biomonitoring contaminant exposure in aquatic ecosystems as they are on the top of food webs. The Mar Menor coastal lagoon (Murcia, Spain) has high ecological value which integrity is threatened due to impacts of mining and agricultural activities, and urban growing and touristic development that contributes with considerable quantities of contaminants, which can get into the food web joining different strata leading to biomagnification, endangering not only wildlife but also humans. Feathers are presented as an excellent sample for monitoring lead and chromium pollution. Kidney and liver are presented as the most appropriate sample for monitoring cadmium and selenium pollution. Lead and chromium levels are higher than those obtained by other authors from other geographic locations, while other element levels are lower. We have confirmed the utility in the biomonitoring of inorganic elements in great cormorant (*Phalacrocorax carbo sinensis*) from the Mar Menor coastal lagoon.

Key words: inorganic elements, heavy metals, essential elements, great cormorant, Mar Menor, biomonitoring.

INTRODUCCIÓN

Los elementos inorgánicos pueden actuar como compuestos tóxicos cuando presentan determinados niveles en el organismo. Por otra parte algunos son fundamentales en las funciones fisiológicas de los seres vivos, de modo que se pueden clasificar como esenciales (Cr, Mn, Cu, Zn, Se) y no esenciales (Ni, As, Cd, Pb) (Cornelis et al. 1993). Son además metales pesados el Cr, Mn, Cu, Zn, Ni, Cd y Pb.

Los biomonitores son útiles para monitorizar correctamente la presencia de elementos inorgánicos en el medio ambiente, ya que son capaces de acumular contaminantes a unos niveles que permiten su detección. Por tanto logran mostrar el estado ecotoxicológico de la zona estudiada. Estos niveles de detección son superiores a los que se logran en la monitorización de muestras abióticas (Spahn y Sherry 1999). El empleo de aves acuáticas cobra un

especial interés, ya que son animales ampliamente distribuidos a nivel mundial y situados en la cumbre de las pirámides ecológicas marinas (Savinov et al. 2003).

El Mar Menor es una laguna hipersalina localizada en la Región de Murcia de 135 km². Es la laguna costera más extensa del Mediterráneo occidental (Pérez-Ruzafa y Marcos 2003) y cuenta con una profundidad media de 4 m. Está separada del Mar Mediterráneo por una estrecha franja de arena (La Manga), ampliamente urbanizada y rodeada por una llanura agrícola de regadío, también con densos asentamientos urbanos. Las principales amenazas de este ecosistema se deben a que la Sierra Minera y el Mar Menor se encuentran interconectados a través de las ramblas, cuyos cauces posibilitan el transporte de elevadas concentraciones de metales hacia el Mar Menor (Marín-Guirao 2007). Los vertidos que provienen de la actividad agrícola de regadío intensivo, asociados al

Tabla 1. Identificación y biometría de los individuos estudiados

Fecha de recogida	Fecha de necropsia	Estado	Edad	Peso (kg)	Longitud (cm) cola/pata
26/11/2009	01/12/2009	Normal	Juvenil	3,575	90/88
26/11/2009	01/12/2009	Normal	Juvenil	3,300	89/82,5
26/11/2009	01/12/2009	Apertura en pecho	Juvenil	2,855	82/77
14/01/2010	18/03/2010	Normal	Juvenil	1,960	82/76,5
14/01/2010	18/03/2010	Normal	Juvenil	3,230	87/80
14/01/2010	18/03/2010	Normal	Juvenil	2,750	77/70
05/03/2010	22/03/2010	Sangra por la boca	Juvenil	2,950	80/72
05/03/2010	22/03/2010	Normal	Juvenil	2,850	86/77

lixiviado de cantidades crecientes de herbicidas, fertilizantes, fungicidas, etc., llegan a la laguna a través del drenaje de las ramblas que desembocan en ella. Sus compuestos constituyen una fuente potencial de metales para la laguna (Benedicto et al. 2009), que ponen en peligro a los organismos. El desarrollo turístico en las zonas litorales del Mar Menor y el incremento poblacional asociado, ha ocasionado un incremento de los volúmenes de aguas residuales a tratar. Destacan además, la proliferación de los deportes náuticos y los efectos asociados a la construcción y presencia de obras costeras (Esteve et al. 2008).

La comunidad de aves acuáticas, es uno de los componentes biológicos más importantes del Mar Menor, incluida en la Lista Ramsar de Humedales (Robledano 1998) y designada como Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA) y Zona Especialmente Protegida de Importancia para el Mediterráneo (ZEPIM) en el marco del Convenio de Barcelona desde 2001.

Los cormoranes grandes (*Phalacrocorax carbo sinensis*) (Blumenbach 1798), debido a sus características ecológicas y al incremento de la población invernante en los últimos años en la Región de Murcia (Del Moral y De Souza 2004), se presentan como potenciales biomonitores de la contaminación ambiental en el entorno del Mar Menor. La contribución de este estudio es evaluar la exposición a elementos

inorgánicos en cormoranes grandes invernantes en el Mar Menor, así como su distribución tisular, validando su utilidad como biomonitor de la contaminación ambiental en la zona.

MATERIAL Y MÉTODOS

Animales de estudio

Desde noviembre de 2009 hasta marzo de 2010 se recogieron 8 individuos de cormorán grande hallados en estado cadáver en La Manga del Mar Menor, y fueron almacenados en bolsas de plástico y congelados a -25°C . Las medidas biométricas de los individuos se detallan en la Tabla 1.

Tratamiento de las muestras y análisis de los metales

Las muestras de hígado, riñón, músculo, hueso y pluma obtenidas durante las necropsias de los cormoranes, fueron desecadas a 60°C durante 24 horas. Previamente las muestras fueron lavadas con NaOH (0,25M) y agua Milli-Q para eliminar la posible contaminación externa.

Las muestras se sometieron a un proceso de digestión húmeda ácida asistida por microondas bajo condiciones de presión controladas, empleándose una mezcla de ácido nítrico (HNO_3), hidróxido peróxido (H_2O_2) y agua (sistema Milli-Q, Millipore, USA) (Jerez et al. 2010). Los

reactivos utilizados fueron de calidad suprapur (Merck). El programa de digestión empleado (organic up to 0,4) alcanzó temperaturas de 210°C, con una duración total de 40 minutos. Las muestras digeridas fueron conservadas a 4°C hasta el momento de su análisis.

El análisis se realizó mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los isótopos seleccionados fueron: ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{78}Se , ^{111}Cd y ^{208}Pb . Se introdujeron blancos cada cinco muestras para controlar la calidad de los resultados, material de referencia y patrones de calibración inicial certificado, para verificar su precisión analítica. Los límites de detección de los metales analizados fueron los siguientes: Cr: 0,2 ppb; Mn: 0,4 ppb; Ni: 0,4 ppb; Cu: 0,27 ppb; Zn: 3,07 ppb; As: 0,05 ppb; Se: 0,7 ppb; Cd: 0,02 ppb; Pb: 0,05 ppb.

Análisis estadístico

Se empleó el programa SPSS (versión 15.0) para el análisis estadístico de los resultados. Para el estudio de las correlaciones entre metales y órganos se aplicaron test paramétricos (Coeficiente de correlación de Pearson) y no paramétricos (Rho de Spearman) cuando no se cumplieron los criterios de normalidad y homocedasticidad.

RESULTADOS

Distribución tisular y concentración de los metales

En las Tablas 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos en los análisis de los metales (media \pm D.S. y mínimo-máximo). El cromo

Tabla 2. Concentraciones de Cr, Mn, Ni, Cu y Zn (μg de peso seco) en órganos de cormoranes. Los resultados se presentan como media \pm desviación estándar y valores mínimo-máximo

Tejido/Elemento	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
Hígado	0,407 \pm 0,245	9,411 \pm 2,169	0,122 \pm 0,007	30,328 \pm 10,163	105,56 \pm 23,10
	0,131-0,776	7,182-13,032	BLD-0,127	16,786-47,486	74,670-134,334
	n<ld 0	0	6	0	0
Riñón	0,492 \pm 0,423	4,675 \pm 2,396	0,126 \pm 0,003	9,268 \pm 1,638	61,097 \pm 9,484
	0,049-1,274	2,225-10,093	BLD-0,128	6,333-11,155	47,962-73,995
	n<ld 0	0	6	0	0
Músculo	0,479 \pm 0,307	1,790 \pm 0,336	0,106 \pm 0,049	19,134 \pm 2,142	51,163 \pm 8,968
	0,178-1,131	1,388-2,383	BLD-0,112	16,484-23,825	38,697-63,380
	n<ld 0	0	6	0	0
Hueso	0,209 \pm 0,150	5,989 \pm 0,815	0,384 \pm 0,226	0,042 \pm 0,090	141,914 \pm 22,335
	0,032-0,402	4,701-7,271	0,230-0,805	BLD-0,252	111,762-172,122
	n<ld 0	0	0	6	0
Pluma	4,883 \pm 1,832	12,299 \pm 12,996	0,371 \pm 0,226	9,212 \pm 7,934	92,605 \pm 42,530
	2,553-8,591	0,901-40,340	0,150-0,774	4,574-28,659	14,954-166,309
	n<ld 0	0	0	0	0

n = 8.

BLD: bajo el límite de detección.

n<ld: n° de muestras por debajo del límite de detección.

Tabla 3. Concentraciones de As, Se, Cd y Pb (μg de peso seco) en órganos de cormoranes. Los resultados se presentan como media \pm desviación estándar y valores mínimo-máximo

Tejido/Elemento	As	Se	Cd	Pb
Hígado	6,965 \pm 5,061	7,730 \pm 2,456	0,217 \pm 0,123	0,149 \pm 0,165
	0,842-14,055	4,944-12,887	0,060-0,442	BLD-0,457
	n<ld 0	0	0	3
Riñón	8,848 \pm 5,985	9,279 \pm 4,093	0,704 \pm 0,509	0,504 \pm 0,615
	0,959-17,040	6,114-18,472	0,226-1,689	0,057-1,890
	n<ld 0	0	0	0
Músculo	3,982 \pm 3,081	3,341 \pm 1,282	0,008 \pm 0,015	0,054 \pm 0,071
	0,404-9,152	1,972-5,444	BLD-0,043	BLD-0,190
	n<ld 0	0	4	4
Hueso	0,214 \pm 0,132	0,345 \pm 0,106	0,003 \pm 0,003	0,130 \pm 0,129
	0,027-0,469	0,216-0,498	BLD-0,007	BLD-0,421
	n<ld 0	0	2	1
Pluma	0,509 \pm 0,534	1,158 \pm 0,314	0,195 \pm 0,247	22,508 \pm 20,065
	0,012-1,672	0,704-1,519	0,002-0,771	0,964-53,283
	n<ld 0	0	0	0

n = 8.

BLD: bajo el límite de detección.

n<ld: n° de muestras por debajo del límite de detección.

se acumula de manera predominante en pluma (76% del total de la carga corporal detectada), seguida del riñón (8%), músculo (7%), hígado (6%), y hueso (3%). El manganeso presenta una mayor acumulación en pluma (36%), seguida del hígado (28%), hueso (17%) y riñón (14%), y se localiza en menor medida en músculo (5%). El níquel se acumula principalmente en hueso (35%), muy próximo a los niveles de níquel en pluma (33%). El níquel se encuentra en menor medida en riñón (11%), hígado (11%) y músculo (10%). El cobre presenta su mayor acumulación en hígado (45%), seguido del músculo (28%), con niveles inferiores encontrados en riñón (14%) y pluma (13%). En hueso, el cobre presenta una concentración muy reducida (0,06%). El zinc se localiza prin-

cipalmente en hueso (31%). Le sigue el hígado (23%), la pluma (21%), el riñón (14%), y el músculo (11%). El arsénico presenta una mayor acumulación en riñón (43%), seguido del hígado (34%), músculo (19%), y los niveles medios más bajos en pluma (3%) y hueso (1%). El selenio se acumula principalmente en riñón (43%), seguido del hígado (35%), músculo (15%), y se encuentra en menor medida en pluma (5%) y hueso (2%). El mayor nivel medio de cadmio se encuentra en riñón (63%), seguido del hígado al cual triplica (19%) y de la pluma (17%). El cadmio se encuentra en menor medida en músculo (1%) y en hueso (0,26%). El plomo presenta una mayor acumulación en pluma (96%) que en riñón (2%), hígado (1%), hueso (1%), y músculo (0,23%).

Tabla 4. Correlaciones significativas entre los metales pesados y el peso del individuo a través de los distintos tejidos

	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Peso individuo	Hígado	-0,721(*) (R)			
	Riñón				
	Músculo		-0,896(**) (P)		-0,710(*) (R)
	Hueso		0,764(*) (R)	-0,876(**) (P)	0,710(*) (R)
	Pluma				

* La correlación es significativa al nivel 0,05.

** La correlación es significativa al nivel 0,01.

P: Coef. de Correlación de Pearson; R: Rho de Spearman.

Tabla 5. Correlaciones significativas de los metales pesados entre sí a través de los distintos tejidos

Cr	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Cr						Hi (P: 0,808)*
Mn				PI (P: 0,857)**	Hi (P: 0,770)*	PI (P: 0,971)**
Ni	PI (P: 0,902)**	Hu (R: 0,733)*		Hu (R: 0,714)*		PI (P: 0,951)**
Cu		PI (R: 0,762)*	M (P: 0,769)*	PI (P: 0,909)**	Hu (R: -0,753)*	
Zn			Hu (R: -0,764)*			Hi (P: -0,836)**
As					PI (R: 0,738)*	PI (P: 0,904)**
Se	PI (P: -0,716)*					Hi (P: 0,884)**
Cd			PI (R: 0,976)**			PI (R: 0,857)**

Hi: hígado; M: músculo; Hu: hueso; PI: pluma.

* La correlación es significativa al nivel 0,05.

** La correlación es significativa al nivel 0,01.

P: Coef. de Correlación de Pearson; R: Rho de Spearman.

Estudio de correlaciones

Los resultados del estudio de correlaciones entre los metales y el peso del animal se encuentran descritos en la Tabla 4. En dicha tabla destaca la correlación obtenida para el cobre en músculo ($p < 0,01$; Rp: -0,896), y el zinc en hueso ($p < 0,01$; Rp: -0,876). Los resultados del estudio de correlaciones entre la concentración de los distintos metales en cada tejido, se muestran

en la Tabla 5, en la cual se observan 21 correlaciones estadísticamente significativas, de las cuales 12 corresponden a metales contenidos en pluma. En el análisis de la correlación existente entre un mismo metal en distintos tejidos se han obtenido los siguientes resultados: arsénico en riñón e hígado ($p < 0,01$; Rp: 0,964), selenio en riñón e hígado ($p < 0,05$; Rp: 0,919), selenio en hígado y hueso ($p < 0,05$; Rp: 0,716), y selenio en riñón y hueso ($p < 0,05$; Rp: 0,759).

DISCUSIÓN

Distribución tisular y niveles de los metales

Cromo

En el presente estudio se observó que el cromo se acumula principalmente en pluma (73% del total de la carga corporal detectada) y de manera muy inferior en hueso, donde se detectaron los niveles más bajos de cromo (3%) (Tabla 2). Este patrón de distribución coincide con el obtenido por Nam et al. (2005) en cormoranes grandes, sugiriendo, al igual que ocurre en el caso del plomo, que hay ciertos metales que sufren un elevado transporte hacia la pluma.

Los niveles de cromo obtenidos en el presente estudio, superan a los hallados por Nam et al. (2005) en pluma, hígado y riñón (0,27, 0,23 y 0,22 µg/g de peso seco, respectivamente). Del mismo modo, los niveles de cromo en pluma en el presente estudio superan a los obtenidos por otros autores en individuos del género *Phalacrocorax* de Minesota (USA) (Burger y Gochfeld 1996) y de la costa de Namibia (Burger y Gochfeld 2001), al menos en un 15%. Estos resultados sugieren que el entorno del Mar Menor presenta niveles considerables de cromo, influenciado por los factores de presión de origen antrópico. No obstante, Eisler (1986) sugirió que los niveles tisulares de cromo superiores a 4 µg/g de peso seco son indicativos de contaminación. En el presente estudio, este valor únicamente se ve superado en pluma.

Manganeso

Nuestros resultados ponen de manifiesto que el manganeso se acumula principalmente en pluma (36% del total de la carga corporal detectada), e hígado (17%) (Tabla 2). Nam et al. (2005) propone al hígado como principal órgano de acumulación del manganeso (41% del total hallado en los 5 tejidos) en cormoranes grandes de Japón. Esta diferencia en las pro-

porciones puede deberse a que el citado trabajo estudió niveles en individuos adultos con una regulación distinta de este oligoelemento esencial. Los reducidos niveles de manganeso en músculo indican una exposición crónica en los cormoranes grandes del Mar Menor. El hueso, hígado, riñón y páncreas, son los tejidos donde se esperan las concentraciones más elevadas de manganeso en especies aviarias (Klasing 1998). El manganeso forma parte de multitud de sistemas enzimáticos y, entre otras funciones, está relacionado con la formación del hueso (ATSDR, 2008), de ahí la elevada proporción hallada en el tejido óseo (17%).

Nam et al. (2005) obtienen niveles superiores de manganeso a los detectados en el presente trabajo, excepto en pluma y hueso con 8,77 y 5,23 µg/g de peso seco, respectivamente. Burger y Gochfeld (2001) obtienen niveles de manganeso en pluma de cormorán orejudo (*Phalacrocorax auritus*) que triplican a los obtenidos por nosotros en cormoranes grandes del Mar Menor. Los niveles de manganeso hepático obtenidos por Elliot et al. (1992) son superiores, al menos en un 22%, a los obtenidos en el presente estudio. Según Honda et al. (1986), en aves acuáticas los niveles de manganeso se sitúan por debajo de 5 µg/g de peso húmedo en zonas no contaminadas. En el presente estudio todos los niveles son inferiores a esa cifra.

Níquel

Los resultados obtenidos en el presente estudio mostraron que el níquel se acumula principalmente en hueso (35% del total de la carga corporal detectada) y en pluma (33%) en cormorán grande (Tabla 2). Van Eeden y Schonbee (1996) obtuvieron mayores niveles de níquel en hueso de cormorán neotropical (*Phalacrocorax brasilianus*) en Johannesburgo (50% en hueso respecto al total en hígado, riñón y hueso). Es probable que el níquel, al igual que ocurre con otros elementos, presente una baja redistribución o eliminación en el cuerpo del

ave una vez que el metal se encuentra fisiológicamente ligado a la matriz ósea. El hueso puede resultar un indicador bastante fiable de la exposición histórica del animal, debido a esta capacidad para secuestrar metales en individuos expuestos de forma crónica. No obstante, el riñón es por lo general el órgano que más niveles de níquel presenta (ATSDR, 2005b) siendo la muestra más empleada para su monitorización.

Diferentes estudios obtuvieron niveles de níquel en aves acuáticas mayores (entre 1,3 y 120 veces superiores) a los obtenidos en el presente estudio (Van Eeden y Schoonbee 1996; Lebedeva 1997).

Las concentraciones de níquel en órganos de la mayoría de especies aviares silvestres procedentes de ecosistemas no contaminados, se sitúan entre 0,1 y 2 $\mu\text{g/g}$ de peso seco alcanzando ocasionalmente 5 $\mu\text{g/g}$ de peso seco (Outridge y Scheuhammer 1993), mientras que los efectos adversos suelen suceder a niveles superiores a 10 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en riñón y a 3 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en hígado. En el presente estudio los valores medios de níquel se sitúan entre 0,106 y 0,384 $\mu\text{g/g}$ de peso seco, por lo tanto no se puede considerar la laguna como contaminada por este metal, al menos en referencia a la fracción de níquel biodisponible para las aves.

Cobre

Nuestros resultados muestran que el cobre se acumula principalmente en hígado (45% de la carga corporal detectada) (Tabla 2), lo cual coincide con otros trabajos que estudian niveles de cobre en individuos del género *Phalacrocorax* (Nam et al. 2005; Gil et al. 2006). El cobre tiende a presentar niveles elevados en hígado y riñón (Kumar et al. 2005), probablemente debido al papel que la metalotioneína juega en su metabolismo, aunque en el presente estudio se encontraron niveles de cobre inferiores en riñón (14%) con respecto a los obtenidos en músculo (28%). Sobre todo en el hígado, el cobre se almacena ligado a la metalotioneína y aminoáci-

dos, así como asociado a enzimas dependientes del cobre (Kumar et al. 2005).

Los niveles de cobre obtenidos en el presente estudio, son inferiores a los hallados por Nam et al. (2005) en cormoranes grandes de Japón excepto en la pluma, que supera a los obtenidos por este autor (entre 5,73 y 6,72 $\mu\text{g/g}$ de peso seco según el área estudiada en Japón). Igualmente, los niveles de cobre hallados en hígado y riñón en cormoranes procedentes de Canadá (Elliott et al. 1992) y de la Patagonia argentina (Gil et al. 2006) y fueron superiores a los niveles de cobre obtenidos en el presente estudio. Estos datos sugieren una menor acumulación de cobre en cormoranes grandes del Mar Menor.

Zinc

Los niveles de zinc presentan los valores más elevados en todos los tejidos, en comparación con el resto de metales analizados en el presente estudio (Tabla 2). Esto coincide con los resultados de Saeki et al. (2000), Nam et al. (2005) y Gil et al. (2006), posiblemente debido a que es uno de los metales esenciales más abundante en el organismo. Se encuentra en todos los tejidos y fluidos y es cofactor de más de 300 sistemas enzimáticos (ATSDR 2005 a).

Los niveles de zinc obtenidos en el presente estudio, fueron en general inferiores a los hallados por otros autores en individuos del género *Phalacrocorax* (Nam et al. 2005; Gil et al. 2006), al menos en un 15%. No obstante, es necesario tener en cuenta que, como ocurre con otros elementos esenciales, el zinc puede sufrir una regulación metabólica que provoque que el incremento en la concentración del metal en los tejidos no sea directamente proporcional a su exposición, reduciéndose su utilidad para detectar variaciones en los niveles ambientales (Wenzel et al. 1996). Además, en aves marinas en concreto, se ha establecido un nivel normal de zinc en hígado por debajo de 200 $\mu\text{g/g}$ de peso seco (Honda et al. 1990), valor que dupli-

ca al obtenido en cormoranes grandes del Mar Menor.

Arsénico

En el presente estudio el arsénico presenta una mayor acumulación en riñón (43% del total de la carga corporal detectada) (Tabla 3). Este elemento presenta distintas tendencias de distribución según la especie de ave acuática estudiada (Lucía et al. 2010), de modo que el riñón puede ser el tejido con mayores niveles, o bien acumularse principalmente en pluma, hígado o músculo. La rápida cinética del metal puede ser un factor que influya en su desigual distribución tisular (ATSDR 2007).

Los niveles de arsénico hallados en el presente estudio fueron inferiores (alrededor del 50%) a los hallados en cormoranes grandes de las costas de Namibia (0,910 µg/g de peso seco en pluma) (Burger y Gochfeld 2001). Por otro lado, Lebedeva (1997) halló 1,57 µg/g de peso seco en tejido óseo, valor 7 veces superior al obtenido en el presente estudio.

En general, los niveles de arsénico en seres vivos suelen ser inferiores a 3 µg/g de peso seco (Braune y Noble 2009). Sin embargo, en el presente estudio encontramos niveles superiores en riñón, hígado y músculo lo que sugiere que la contaminación en el Mar Menor por este metal, ha contribuido al incremento de los niveles de arsénico en los cormoranes analizados.

Selenio

Según los resultados obtenidos en el presente estudio (Tabla 3), el selenio se acumula principalmente en riñón (43% del total de la carga corporal detectada) e hígado (35%) del cormorán grande, coincidiendo con la cinética propuesta por Nam et al. (2005). De acuerdo con los resultados obtenidos en otras aves marinas, el hígado y el riñón contienen la mayor proporción del selenio corporal (Kim et al. 1998). Estos resultados sugieren que en la mo-

nitorización de los niveles de selenio, el tejido renal y hepático son especialmente útiles.

Los niveles de selenio obtenidos en el presente estudio en tejido hepático y renal se encuentran por debajo, aunque muy próximos, a los niveles hallados por Nam et al. (2005) en cormoranes grandes de Japón, siendo 1,5 veces superiores a los obtenidos en tejido hepático por Mora y Anderson (1995) en cormorán orejudo de una zona afectada por efluentes agrarios en Méjico.

El ciclo ambiental del selenio incluye fuertes etapas de bioacumulación en la cadena alimentaria acuática, lo cual incrementa enormemente los niveles de selenio disponibles en la dieta para las aves que consumen organismos acuáticos (Lemly 1993). En el hígado, el umbral por debajo del cual no se producen efectos tóxicos, se ha estimado en aves acuáticas en 10 µg/g de peso seco (Lemly 1993). En el presente estudio destaca la proximidad con esta cifra, pues el nivel medio de selenio en hígado es de 7,730 µg/g de peso seco.

Cadmio

En el presente estudio, los mayores niveles de cadmio han sido detectados en riñón (63% del total de la carga corporal detectada) (Tabla 3). Saeki et al. (2000) obtuvieron resultados similares en cormoranes grandes, en los cuales el cadmio en riñón supuso al menos un 40% del total de la carga corporal detectada. Nuestros resultados muestran que el cadmio se acumula en segundo lugar en hígado (19%). La concentración renal parece ser junto con la hepática la medida más adecuada para evaluar la exposición total a cadmio (Scheuhammer 1987; Savinov et al. 2003).

La proporción de cadmio hallada en hueso por otros autores (Nam et al. 2005; Cid et al. 2009) es similar a la detectada en el presente estudio, de modo que es el tejido que muestra los menores niveles de cadmio, probablemente debido a la formación de complejos cadmio-

metalotioneína en hígado y riñón, y a que generalmente este metal no muestra afinidad por el tejido óseo (Burger y Gochfeld 1990).

La distribución tisular del cadmio en aves es dosis-dependiente, de modo que una relación hígado/riñón inferior a la unidad es indicativo de una exposición crónica (Scheuhammer 1987). En el presente estudio la relación de niveles de cadmio hígado/riñón es de 0,3, de modo que estos resultados avalan la exposición de los cormoranes grandes a niveles moderados de cadmio a lo largo del tiempo.

Nuestros niveles fueron inferiores a los hallados por Nam et al. (2005) en cormoranes de Japón, excepto en las plumas. Dicho estudio encontró niveles de cadmio en riñón entre 2,01 y 3,30 µg/g de peso seco (según el área estudiada), y 1,15 µg/g de peso seco en hígado. Destaca la proximidad entre el nivel de cadmio hepático obtenido en cormorán moñudo (*Phalacrocorax aristotelis*) de Galicia afectado por el vertido del "Prestige" (0,255 µg/g de peso seco) (Gallego et al. 2007) con el obtenido en el presente estudio. En general, los niveles hallados de cadmio en el presente estudio son menores que los obtenidos por otros autores en diferentes individuos del género *Phalacrocorax* (Burger y Gochfeld 2001; Gil et al. 2006; Cid et al. 2009). Los niveles de cadmio por encima de 3 µg/g de peso seco en hígado y en riñón son indicadores de un incremento en la exposición ambiental al cadmio (Scheuhammer 1987), lo cual no sucede en el presente estudio.

Plomo

En el presente estudio, los mayores niveles de plomo han sido detectados en pluma (Tabla 3), lo cual coincide con los resultados obtenidos por Nam et al. (2005) en individuos adultos. Las plumas suponen un indicador de exposición a metales pesados, debido a que las plumas se irrigan por vasos sanguíneos y los metales se incorporan a la estructura de la queratina, de modo que una vez depositado allí, el plomo no

es movilizado (Monteiro 1996), lo que puede provocar que el metal se acumule principalmente en este tejido, en comparación con el resto de tejidos internos del ave.

Nam et al. (2005) indican que el hueso es el segundo tejido de acumulación de plomo en cormoranes grandes adultos, dato que contrasta con los bajos niveles de plomo encontrados en hueso en el presente estudio. Estas diferencias podrían ser debidas a la diferencia de edad de los individuos estudiados (todos fueron juveniles en el presente trabajo, Tabla 1), ya que el plomo tiende a depositarse en hueso con el incremento de la edad (Latorre et al. 2003). Por otro lado, se observó que la acumulación de plomo en estas aves es mayor en riñón que en hígado (ratio de 3,38), coincidiendo con Honda et al. (1990).

Los niveles de plomo detectados por nosotros fueron superiores, duplicando como mínimo a los detectados por Nam et al. (2005) en hígado, riñón y pluma de cormoranes grandes de dos espacios naturales de Japón. Así mismo, en el presente estudio detectamos mayores niveles de plomo en cormoranes del Mar Menor con respecto a los niveles detectados por Gallego et al. (2007) en hígado de cormorán moñudo y otras aves marinas afectadas por el vertido del "Prestige" en las costas de Galicia. En general, los niveles de plomo en hígado y pluma de cormoranes del Mar Menor son superiores a los obtenidos por otros autores en individuos del género *Phalacrocorax* hallados en distintas localizaciones geográficas (Elliott et al. 1992; Barus et al. 2001; Cid et al. 2009), siendo inferiores en el caso de tejido óseo. Estos resultados sugieren una exposición reciente a plomo, probablemente ocurrida durante la época de invernada en el Mar Menor.

No obstante, aunque se han detectado niveles considerables de plomo en cormoranes de la laguna, los signos de intoxicación por plomo en aves aparecen a niveles superiores (hígado: 10 µg/g de peso seco; riñón: 6 µg/g de peso seco) (Eisler 1988).

Correlaciones entre metales y tejidos

Los coeficientes de correlación positivos entre los metales (manganeso, cobre, zinc, cadmio y plomo) y el peso del animal (Tabla 4), indican que a medida que aumenta el peso, se produce un incremento en los niveles de los metales. Esto se debe a que la cinética del metal se ve influenciada por el nivel de exposición (aportes en la dieta), la masa corporal del individuo y las necesidades metabólicas.

La relación inversa entre los niveles de zinc y plomo detectada en hígado ($p < 0,01$) (Tabla 5), podría deberse a la capacidad del plomo para suplantar cationes polivalentes, empleando mecanismos de transporte del zinc (Ballatori 2002). La relación inversa entre los niveles manganeso y cadmio encontrada en hígado ($p < 0,05$) puede deberse a cierta capacidad del manganeso para inducir la síntesis de metalotioneína, complejando así al cadmio (ATSDR, 2008). Esto mismo podría explicar la correlación encontrada entre los niveles de cobre y cadmio en hueso ($p < 0,05$), de modo que la síntesis de metalotioneína inducida por el cadmio, llevaría a la complejación del cobre en el hígado y en el riñón retardando su transporte al hueso.

En pluma, las numerosas correlaciones positivas encontradas entre los niveles de los metales estudiados, sugieren que se produce un elevado transporte de ciertos metales hacia la pluma debido a una elevada irrigación sanguínea, al menos durante su crecimiento.

El arsénico se distribuye rápidamente reteniéndose algo en tejidos blandos, como hígado y riñón (ATSDR, 2007), lo cual explica la correlación positiva encontrada entre los niveles de arsénico en estos dos tejidos ($p < 0,01$). La mayor parte del selenio corporal se encuentra en hígado y en riñón, lo cual está en concordancia con la correlación positiva hallada entre los niveles de selenio en ambos tejidos ($p < 0,05$).

CONCLUSIONES

La pluma se presenta como una muestra excelente para la monitorización de la contaminación por plomo y cromo. El riñón y el hígado se presentan como las muestras más adecuadas para la monitorización de la contaminación por cadmio y el estudio de los niveles de selenio, siendo además las empleadas con mayor frecuencia en el estudio del resto de elementos inorgánicos. Los niveles de los elementos encontrados en el presente estudio, están por debajo de aquellos que pueden resultar tóxicos para las aves, aunque los niveles de plomo y cromo hallados en los principales órganos de acumulación (riñón, hígado y pluma) superan a los niveles detectados en individuos del mismo género procedentes de otras localizaciones geográficas, y en ocasiones de la misma especie, sugiriendo que el entorno del Mar Menor está afectado por mayores niveles de contaminación por estos metales. Los resultados obtenidos permiten confirmar la utilidad de *Phalacrocorax carbo sinensis* como herramienta para la biomonitorización de la exposición ambiental a metales pesados en la laguna costera del Mar Menor.

AGRADECIMIENTOS

Al Servicio Universitario de Instrumentación Científica (SUIC) perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Murcia.

Al Servicio de Instrumentación Tecnológica (SIT) perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Al Departamento de Anatomía y Anatomía Patológica Comparadas de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia.

BIBLIOGRAFÍA

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2005a.

- Toxicological profile for Zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, Georgia. 582 pp.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2005b. Toxicological profile for Nickel. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, Georgia. 397 pp.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2007. Toxicological profile for Arsenic. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, Georgia. 559 pp.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2008. Toxicological profile for Manganese (Draft for Public Comment). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, Georgia. 539 pp.
- BALLATORI N. 2002. Transport of toxic metals by molecular mimicry. *Environ. Health Perspect.* 110: 689-694.
- BARUS V., TENORA F., KRACMAR S., PROKES M. 2001. Cadmium and lead concentrations in *Contracaecum rudolphii* (Nematoda) and its host, the cormorant *Phalacrocorax carbo* (Aves). *Folia. Parasitol.* 48: 77-78.
- BENEDICTO J., MARTÍNEZ-GÓMEZ C., GUERRERO J., JORNET A., DEL ÁRBOL J. 2007. Heavy metal concentrations in red mullet *Mullus barbatus* from the Iberian Peninsula coast (North-western Mediterranean). *Rapp. Comm. Int. Mer Medit.* 38. pp. 233.
- BRAUNE B., NOBLE D. 2009. Environmental contaminants in Canadian shorebirds. *Environ. Monit. Assess.* 148: 185-204.
- BURGER J., GOCHFELD M. 1996. Heavy metal and selenium levels in birds at Agassiz National Wildlife Refuge, Minnesota: Food chain differences. *Environ. Monit. Assess.* 43: 267-282.
- BURGER J., GOCHFELD M. 2001. Metal levels in feathers of cormorants, flamingos and gulls from the coast of Namibia in southern Africa. *Environ. Monit. Assess.* 69: 195-203.
- CID F.D., GATICA-SOSA C., ANTÓN R.I., CAVIEDES-VIDAL E. 2009. Contamination of heavy metals in birds from Embalse La Florida (San Luis, Argentina). *J. Environ. Monit.* 11: 2044-2051.
- CORNELIS R., BORGUET F., DE KIMPE J. 1993. Trace elements in medicine. *Anal. Chim. Acta.* 283:183-189.
- DEL MORAL J.C., DE SOUZA J.A. 2004. Cormorán Grande Invernante en España. II Censo Nacional. SEO/BirdLife. Madrid.
- EISLER R. 1986. Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85, 60 pp.
- EISLER R. 1988. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep. 85. 134 pp
- ELLIOT J.E., SCHEUHAMMER A.M., LEIGHTON F.A., PEARCE P.A. 1992. Heavy metal and metallothionein concentrations in Atlantic Canadian seabirds. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22: 63-73.
- ESTEVE M.A., CARREÑO M.F., ROBLEDAÑO F., MARTÍNEZ J., MIÑANO J. 2008. Dynamics of coastal wetlands and land use changes in the watershed: implications for the biodiversity. En: *Wetlands: Ecology, Conservation and Restoration*, pp. 133-175. Ed. Russo R.E. Nova Science Publishers. New York. 446 pp
- GALLEGO M.A., HERNÁNDEZ D., FIDALGO L.E., RIGUEIRO L., LÓPEZ A., SOLER F., PÉREZ-LÓPEZ M. 2007. Niveles de plomo y cadmio en tejido hepático de aves marinas afectadas por el accidente del Prestige en Galicia. *Ardeola.* 51: 41-51.
- GIL M.N., TORRES A., HARVEY M., ESTEVES J.L. 2006. Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la

- Patagonia argentina continental. Rev. Biol. Mar. Oceanogr. 41: 167-176.
- HONDA K., MARCOVECCHIO J.E., KAN S., TATSUKAWA R., OGI H. 1990. Metal concentrations in pelagic seabirds from the north Pacific ocean. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19: 704-711.
- HONDA K., YMAMOTO Y., HIDAKA H., TATSUKAWA R. 1986. Heavy metal accumulations in adélie penguin, *Pygoscelis adeliae*, and their variations with the reproductive processes. Mem. Nstl. Inst. Polar. Res. Spec. 40: 443-453.
- JEREZ S., MOTAS M., CÁNOVAS R.A., TALLAVERA J., ALMELA R.M. 2010. Accumulation and tissue distribution of heavy metals and essential elements in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) from Spanish Mediterranean coastline of Murcia. Chemosphere. 78: 256-264.
- KIM E.Y., GOTO R., TANABE S., TANAKA H., TATSUKAWA R. 1998. Distribution of 14 trace elements in tissues and organs of oceanic seabirds. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35: 638-645.
- KLASING KC. 1998. Comparative Avian Nutrition. Cambridge University Press, UK, pp. 234-276.
- KUMAR K.S., DAYANANDA S., SUBRAMANYAM C. 2005. Copper alone, but not oxidative stress, induces copper-metallothionein gene in *Neurospora crassa*. FEMS. Microbiol. Lett. 242: 45-50.
- LATORRE F.G., HERNÁNDEZ-ÁVILA M., TAMAYO OROZCO J., ALBORES MEDINA C.A., ARO A., PALAZUELOS E., HU H. 2003. Relationship of blood and bone lead to menopause and bone mineral density among middle-age women in Mexico City. Environ. Health Persp. 111: 631-636.
- LEBEDEVA N.V. 1997. Accumulation of heavy metals by birds in the Southwest of Russia. Russ. J. Ecol. 28: 41-46.
- LEMELY A.D. 1993. GUIDELINES for evaluating selenium data from aquatic monitoring and assessment studies. Environ. Monitor. Assess. 28: 83-100.
- LUCÍA M., ANDRÉ J.M., GONTIER K., DIOT N., VEIGA J., DAVAIL S. 2010. Trace element concentrations (mercury, cadmium, copper, zinc, lead, aluminium, nickel, arsenic, and selenium) in some aquatic birds of the southwest atlantic coast of France. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 58: 844-853.
- MARÍN-GUIRAO L. 2007. Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- MONTEIRO. 1996. Seabirds as monitors of mercury in the marine environment. Water. Air. Soil. Pollut. 80: 851-870.
- MORA M.A., ANDERSON D.W. 1995. Selenium, boron, and heavy metals in birds from the Mexicali Valley, Baja California, Mexico. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54: 198-206.
- NAM D.H., ANAN Y., IKEMOTO T., OKABE Y., KIM E.Y., SUBRAMANIAN A., SAEKI K., TANABE S. 2005. Specific accumulation of 20 trace elements in great cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. Environ. Pollut. 134: 503-514.
- OUTRIDGE P.M., SCHEUHAMMER A.M. 1993. Bioaccumulation and toxicology of nickel: Implications for wild mammals and birds. Environ. Rev. 1: 172-197.
- PÉREZ-RUZAF A., MARCOS C. 2003. El Mar Menor. En: Los recursos naturales de la Región de Murcia. Un análisis interdisciplinar, pp 404-411. Eds. Martínez C., Esteve M.A., Llorens M. Servicio de Publicaciones. Universidad de Murcia. 443 pp.
- ROBLEDANO F. 1998. Mar Menor. En: Zonas húmedas españolas incluidas en el Convenio de Ramsar, pp. 323-334. Dirección General de Conservación de la Naturaleza, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.
- SAEKI K., OKABE Y., KIM E.Y., TANABE S., FUKUDA M., TATSUKAWA R. 2000.

- Mercury and cadmium in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*). Environ. Pollut. 108: 249-255.
- SAVINOV V.M., GABRIELSEN G.W., SAVINOVA T.N. 2003. Cadmium, zinc, copper, arsenic, selenium and mercury in seabirds from the Barents Sea: levels, inter-specific and geographical differences. Sci. Total. Environ. 306: 133-158.
- SCHEUHAMMER A.M. 1987. The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: a review. Environ. Pollut. 46: 263-295.
- SPAHN S.A., SHERRY T.W. 1999. Cadmium and lead exposure associated with reduced growth rates, poorer fledging success of little blue heron chicks (*Egretta caerulea*) in South Louisiana Wtlands. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37: 377-384.
- VAN EEDEN P.H., SCHOONBEE H.J. 1996. Metal concentrations in liver, kidney, bone and blood of three species of birds of a metal-polluted wetland. Water. S.A. 22: 351-358.
- WENZEL C., ADELUNG D., THEEDE H. 1996. Distribution and age-related changes of trace elements in kittiwake *Rissa tridactyla* nestlings from an isolated colony in the German Bight, North Sea. Sci. Total. Environ. 193: 13-26.