

ARTÍCULO



## Geoquímica y concentraciones de metales pesados en un organismo de interés comercial (*Corbula caribaea*. D'orbigny, 1842) en la zona submareal superficial de la Ciénaga de Mallorquín-Atlántico

### Geochemistry and heavy metals concentrations in a commercial importance organism (*Corbula caribaea*. D'orbigny, 1842) in shallow subtidal zone at the Mallorquín-Atlántico Coastal lagoon

Fecha recepción: 2010-02-23 / Fecha aceptación: 2010-11-03

Alejandro J. Franco, alejinbio1@gmail.com

Iván M. León-Luna, ivanleon@mail.uniatlantico.ed.co

Grupo de Investigaciones Zona Costera, Universidad del Atlántico, Colombia

#### RESUMEN

Se determinó la geoquímica y las concentraciones de metales pesados totales (*Cu*, *Cd*, *Pb*, *Zn*) en sedimentos submareales superficiales y en un organismo de interés comercial en la Laguna Costera de Mallorquín, de gran importancia ambiental para el departamento del Atlántico. Se recolectaron sedimentos y bivalvos *Corbula caribaea*, también conocido en la zona como "Chipichipi" durante un periodo seco y otro lluvioso. Los sedimentos están mayormente constituidos por fango y presentaron fuerte acumulación de materia orgánica (13%). Las concentraciones de metales pesados totales en sedimentos y en tejidos se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los sedimentos sólo se evaluaron durante el primer muestreo y se encontró que los metales esenciales tenían mayores concentraciones dentro del sedimento que aquellos metales no esenciales ( $Zn > Cu > Pb > Cd$ ). El *Zn*, al igual que en sedimentos, presentó las más altas concentraciones en los tejidos blandos del "Chipichipi" para los dos periodos, seguido del *Cu* que presentó el valor más elevado durante el primer muestreo y estuvo asociado a la fisiología reproductiva de esta especie. El *Cd* presentó mayores concentraciones durante el segundo muestreo a diferencia del *Pb* que mantuvo las más bajas concentraciones durante todos los muestreos. El factor de bioacumulación indicó que la especie bioconcentra de manera significativa trazas de *Cd* y *Zn* biodisponibles en el medio, y esta biodisponibilidad estuvo asociada con los niveles de salinidad que variaron durante los dos periodos muestreados.

**Palabras claves:** Laguna costera, Ciénaga Mallorquín, sedimentos, metales pesados, *Corbula caribaea*, bioacumulación.

#### ABSTRACT

Geochemistry and concentrations of heavy metals (*Cu*, *Cd*, *Pb*, *Zn*) were measured in shallow subtidal sediments and in a commercial importance organism at the Mallorquín coastal lagoon, very important for the environment in departamento del Atlántico. Sediments and bivalves *Corbula caribaea* known as chipichipi was collected during the rainy and dry season. The sediments consist mainly of mud and show a strong concentration of organic matter (13%). The total heavy metal concentrations in sediments and tissues were analyzed by atomic absorption

## INTRODUCTION

The Colombian Caribbean coastal waters have been exposed to increasing heavy metal pollution over the past two decades. The most highly affected areas are near major settlements, such as the cities of Cartagena, Barranquilla, Santa Marta, Coveñas Tolu and Riohacha [1]. However, studies of marine pollution by heavy metals in the coastal belt of the department of Atlántico are very limited, with only a few undergraduate works which not published yet. However, some authors [2,3] have found high levels of metals in sediments and organisms in Ciénaga de Mallorca, which has led to focusing attention on the environmental problems of this important ecosystem. Ciénaga de Mallorca (CM) is the only coastal lagoon with estuarine characteristics in the Atlántico region, and has been included in a RAMSAR Site in 2009 by the Ministry of Environment, housing and territorial development (MADT from its original Spanish language initials - Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial). CM receives fresh water input from the Magdalena River, Arroyo León, and sea water input from the Caribbean Sea, making it a highly productive ecosystem. Entire families make a living from the marketing of products extracted from the aforementioned coastal lagoon; such products include the bivalve chipichipi (*Corbula caribaea*).

The coastal lagoon has a clear problem of pollution due to several factors: firstly, human settlements on its shores such as the village La Playa and Barrio Amarillo, which have no sewage system and / or management of domestic wastewater. Secondly, the freshwater inputs coming into the coastal lagoon bring high sediment loads from the city's industrial activity. And thirdly, there remain the leachates from the old dumping of Barranquilla in areas surrounding the lagoon. This situation creates a problem of organic pollution and heavy metals in sediments with special accumulation as indicated by León [2], since the heavy metals are frequent and major pollutants in aquatic sediments [4] where they accumulate in higher concentrations in the water column [5], due to the ease with which they can be incorporated into the tissues of organisms, sediment and the water column [6]. Bivalves have been recognized as good bioindicators of heavy metal pollution, because their great potential for bioaccumulation which derives from their abundance and their wide distribution, their sessile condition, their longevity and their higher levels of filtration [7,8].

This paper's main objective is that of determining the geochemical characteristics of shallow subtidal sediments and the concentrations of heavy metals in *Corbula caribaea* in Ciénaga de Mallorca, in the department of Atlántico.

## MATERIALS AND METHODS

Ciénaga de Mallorca (CM) is located in the Colombian Caribbean between the 74° 52' 00" west longitude meridian and the 11° 05' 00" north latitude parallel. Its shape is irregular and imprecise, with an area of less than 1000 hectares, approximately. 13 Sampling stations were established (figure 1), covering areas with a history of contamination according to León [2] (table 1). Two samplings were carried out: the first sampling was carried out during the rainy season, (August 25) and second sampling was carried out in the dry period (December 6th) of the year 2006. pH values were measured in - situ, as well as temperature and salinity of surface and bottom water. The subtidal surface sediment samples (2 cm) were taken through scuba diving with airtight plastic bags. Sediment samples were stored at 4°C until further processing in the laboratory. The organisms were collected only at the points of greatest abundance (P2, P4, P5 and P6) and were subsequently taken to filtered and aerated coastal lagoon water pools for a two - day debugging process, as Yap [9] indicates. Debugging was carried out in order to eliminate traces of sediment from the animals' digestive tracks, as well as other ingested particles which may affect heavy metal analysis.

**Table 1.** Location of sampling stations.

Stations	Name	Location
P1	----	11° 02' 14" N 74° 51' 40" W
P2	Bajo de La Playa	11° 02' 08" N 74° 51' 28" W
P3	Camarón	11° 02' 14" N 74° 50' 96" W
P4	Punta Felix	11° 02' 40" N 74° 50' 90" W
P5	Los Palos	11° 02' 51" N 74° 50' 63" W
P6	Tubo Universidad	11° 02' 06" N 74° 50' 71" W
P7	Antiguo Basurero	11° 02' 42" N 74° 50' 03" W
P8	Barrio Amarillo	11° 02' 54" N 74° 49' 85" W
P9	Tubos Río Magdalena	11° 02' 84" N 74° 50' 31" W
P10	----	11° 03' 36" N 74° 50' 60" W
P11	Barra	11° 02' 92" N 74° 51' 26" W
P12	Arroyo León	11° 02' 78" N 74° 52' 06" W

spectrophotometry. The sediments was collected only once time and the essential metals showed higher concentrations in the sediment than non-essential metals (Zn > Cu > Pb > Cd), however the contamination factor indicated absence or low degree of metal contamination. Zn as in sediment showed the highest concentrations in soft tissues for the two periods, Cu presented the highest value during the first sampling and was associated with the reproductive physiology of this specie. Cd had higher concentrations during the second sampling but Pb remained the lowest concentrations in all samples. The bioaccumulation factor showed that the species bioconcentrates significant traces of bioavailable Cd and Zn in the environment. This bioavailability was associated with salinity levels varied during the two periods sampled.

**Key words:** Lagoon coastal, Ciénaga de Mallorquín, sediments, heavy metals, *Corbula caribaea*, bioaccumulation.

## INTRODUCCIÓN

Las aguas del litoral Caribe colombiano han sido expuestas a un incremento en la contaminación por metales pesados durante las dos últimas décadas. Las zonas más afectadas se encuentran cercanas a los principales asentamientos humanos, como es el caso de las ciudades de Cartagena, Barranquilla, Santa Marta, Coveñas, Tolú y Riohacha [1]. Sin embargo, los estudios de contaminación marina por metales pesados en el litoral costero del departamento del Atlántico son muy escasos, con algunos pocos trabajos de pregrado que no han sido publicados. No obstante, algunos autores [2,3] han encontrado niveles altos de metales en sedimentos y organismos en la Ciénaga de Mallorquín, lo cual ha permitido centrar la atención sobre el problema ambiental de este importante ecosistema. La Ciénaga de Mallorquín (CM) es la única laguna costera de características estuarinas en el departamento del Atlántico, además ha sido incluida en un sitio RAMSAR en el año 2009 por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. La CM recibe aportes de agua "dulce" del Río Magdalena, el Arroyo León y de agua marina procedentes del Mar Caribe, convirtiéndola en un ecosistema altamente productivo del cual subsisten familias enteras dedicadas a la comercialización de productos extraídos de la ciénaga, como lo es el bivalvo Chipichipi (*Corbula caribaea*).

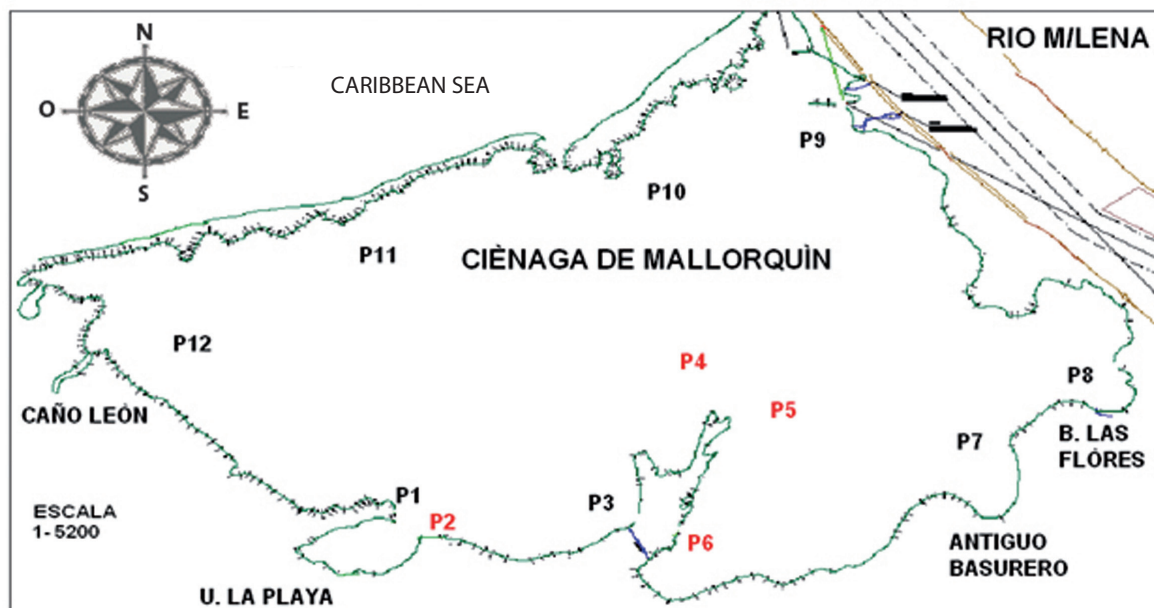
La Ciénaga presenta un claro problema de contaminación debido a varios factores: en primer lugar, a los asentamientos humanos en sus orillas tales como el corregimiento La Playa y el Barrio Amarillo, que no cuen-

tan con sistema de alcantarillado y/o manejo de aguas residuales domésticas. En segundo lugar, los aportes de agua dulce que llegan a la ciénaga traen consigo una alta carga sedimentaria proveniente de la actividad industrial de la ciudad. Y en tercer lugar, permanecen los lixiviados del antiguo botadero de basuras de Barranquilla en zonas aledañas a la laguna costera. Esta situación genera un problema de contaminación orgánica y de metales pesados con especial acumulación en sedimentos como lo indica León [2], ya que los metales pesados son frecuentes e importantes contaminantes en sedimentos acuáticos [4] donde se acumulan en concentraciones mayores que en la columna de agua [5], debido a la facilidad con la que pueden incorporarse a los tejidos de los organismos, al sedimento y a la columna de agua [6]. Los bivalvos han sido reconocidos como buenos bioindicadores de contaminación por metales pesados por su gran capacidad de bioacumulación que se deriva de su abundancia y amplia distribución, su condición sésil, su larga longevidad y los altos rangos de filtración [7,8].

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar las características geoquímicas de los sedimentos superficiales submareales y las concentraciones de metales pesados de *Corbula caribaea* en la Ciénaga de Mallorquín en el departamento del Atlántico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La CM se encuentra ubicada en la zona Caribe colombiana, entre el meridiano 74° 52'00" de longitud oeste y el paralelo 11° 05'00" de latitud norte. Su forma es irregular e imprecisa, con un área inferior a 1000 hectáreas, aproximadamente. Se establecieron 13 puntos de muestreo (figura 1), cubriendo áreas con antecedentes de contaminación según León [2] (tabla 1). Se realizaron dos muestreos: el primero durante el período lluvioso (25 de agosto) y el segundo en el período seco (6 de diciembre) del año 2006. Se midieron *in-situ* los valores de pH, temperatura y salinidad del agua superficial y de fondo. Las muestras de sedimentos superficiales submareales (2 cm) se tomaron a través de buceo con bolsas plásticas herméticas. Las muestras de sedimentos fueron conservados a 4°C hasta su tratamiento posterior en el laboratorio. Los organismos fueron recolectados sólo en los puntos de mayor abundancia (P2, P4, P5 y P6), posteriormente, fueron llevados a piscinas con agua de la Ciénaga filtrada y aireada para una depuración de dos días como lo indica Yap [9]. La depuración se hizo con el propósito de eliminar de los sistemas digestivos de los animales rastros de sedimento y otras partículas ingeridas las cuales pudieran afectar el análisis de metales pesados.



**Figure 1.** Sampling points. The red dots indicate the areas in which organism sampling was carried out.

Particle size analysis was performed after having eliminated organic matter by wet sieving [2,6]. Carbonates in the sediment were determined by the gasometric analysis method indicated by Guitián and Carballas [10]. The organic matter in the sediment was determined by the method of ignition in a muffle furnace at 103-105°C [6]. In order to analyze total heavy metals, 1g of sediment was taken for digestion with aqua regia in proportion 1:3 (HCl - HNO<sub>3</sub>) [11]; then it was introduced into airtight steel pumps in a digester, at 180°C and high pressure, for 3 hours. Total concentrations of metals (Cu, Pb, Zn and Cd) were determined by air - acetylene flame atomic absorption spectrometry (aas) in a thermo scientific - brand spectrophotometer, ICE 3500 model CO 835000049 series, 0.15 - 0.3 Abs measuring range, 0.2 nm wavelengths precision, 0.5 nm wavelength accuracy and CO8f35010 series graphite furnace. The detection limits of the metals analyzed are shown in table 2.

**Table 2.** Heavy metal detection limit values (cu, cd, zn and pb), expressed as mg l<sup>-1</sup>.

Metal	Acetylene air flame	Graphite furnace
Copper	< 0,126	< 0,00009
Cadmium	< 0,040	< 0,00030
Zinc	< 0,034	< 0,00008
Lead	< 0,100	< 0,00002

After debugging, the organisms were carefully separated from their shells by means of plastic spatulas; the soft tissue was homogenized and softened at 60°C until constant weight was obtained. 0.2g of soft tissue was weighed; subsequently a mixture of HCl - HNO<sub>3</sub> in a ratio 1:3 v / v, 6 ml of HNO<sub>3</sub> and 2 ml of HCl was added for every 0.2g of sample. The same methodology of digestion and spectrophotometric reading was used in the organisms for the determination of heavy metals in sediments. All the material used for digestion and analysis of the samples was previously disinfected in a 24 - hour - long 0.1 N HCl wash.

The Bioaccumulation Factor (BF) for each metal corresponds to the ratio between its concentration in the body and in the sediment [21, 22]. This allows for the determination of the degree of accumulation of the bioavailable chemical component. BF was estimated as per the following formula:

$$\text{Bf} = \text{metal in tissue} / \text{metal in sediments}$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Water analysis:

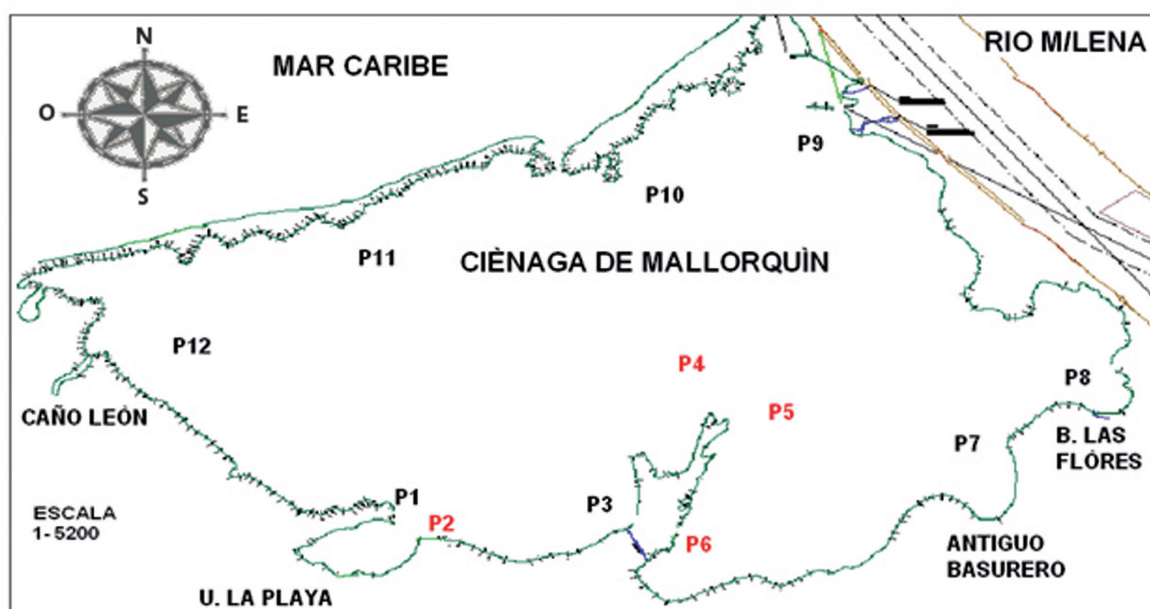
Due to the shallowness of the coastal lagoon, there were no significant differences in the water column,



**Tabla 1.** Localización de los sitios de muestreo.

Puntos	Nombre	Localización
P1	----	11° 02' 14" N 74° 51' 40" W
P2	Bajo de la playa	11° 02' 08" N 74° 51' 28" W
P3	Camarón	11° 02' 14" N 74° 50' 96" W
P4	Punta Felix	11° 02' 40" N 74° 50' 90" W
P5	Los Palos	11° 02' 51" N 74° 50' 63" W
P6	Tubo Universidad	11° 02' 06" N 74° 50' 71" W
P7	Antiguo Basurero	11° 02' 42" N 74° 50' 03" W
P8	Barrio Amarillo	11° 02' 54" N 74° 49' 85" W
P9	Tubos Río Magdalena	11° 02' 84" N 74° 50' 31" W
P10	----	11° 03' 36" N 74° 50' 60" W
P11	Barra	11° 02' 92" N 74° 51' 26" W
P12	Arroyo León	11° 02' 78" N 74° 52' 06" W

El análisis del tamaño de partícula se realizó, previa eliminación de la materia orgánica, por tamizaje húmedo [2,6]. Los carbonatos presentes en el sedimento se determinaron a través del método gasométrico indicado por Guitián y Carballas [10]. La materia orgánica en el sedimento se determinó mediante el método de ignición en una mufla a 103-105 °C [6]. Para los análisis de los metales pesados totales se tomó 1g de sedimento para digestión con agua regia en proporción 1:3 (HCl-HNO<sub>3</sub>) [11], luego se introdujeron en bombas de acero con cierre hermético en un digestor a 180°C y alta presión durante 3 horas. Las concentraciones totales de los metales (Cu, Pb, Zn y Cd) se determinaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica llama de aire-acetileno (EAA) en un espectrofotómetro marca THER-

**Figura 1.** Puntos de muestreo. Los puntos en color rojo señalan las zonas en las que se tomó muestras de organismos.

MO SCIENTIFIC modelo ICE 3500 serie CO 835000049, campo de medida 0,15 - 0,3 Abs, precisión de longitud de onda 0,2 nm, exactitud de L.O. 0,5 nm y horno de grafito serie CO8F35010. Los límites de detección de los metales analizados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Valores límites de detección de metales pesados (Cu, Cd, Zn y Pb) expresados en mg l<sup>-1</sup>.

Metal	Llama aire de acetileno	Horno de grafito
<b>Cobre</b>	< 0,126	< 0,00009
<b>Cadmio</b>	< 0,040	< 0,00030
<b>Zinc</b>	< 0,034	< 0,00008
<b>Plomo</b>	< 0,100	< 0,00002

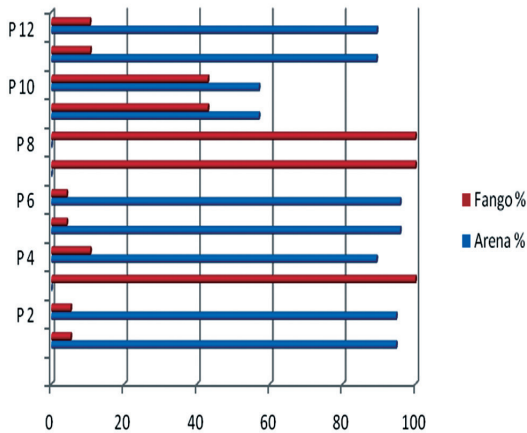
Los organismos una vez depurados se separaron cuidadosamente de sus valvas con espátulas de plástico, se homogenizó y se desecó el tejido blando a 60°C hasta obtener un peso constante. Se pesaron 0.2g de tejido blando, luego se le agregó una mezcla de HCl-HNO<sub>3</sub> en una relación 1:3 v/v, 6mL de HNO<sub>3</sub> y 2mL de HCl por cada 0.2g de muestra. En organismos se utilizó la misma metodología de digestión y lectura espectrofotométrica usada para la determinación de metales pesados en sedimentos. Todo el material usado para la digestión y análisis de las muestras fue previamente desinfectado en un baño de HCl 0.1 N por 24 horas.

El Factor de Bioacumulación (FB) para cada metal corresponde a la relación entre su concentración en el

as shown in the surface temperature values ( $29.78 \pm 1.14^{\circ}\text{C}$ ) and bottom temperature ( $29.10 \pm 1.11^{\circ}\text{C}$ ). The pH had a basic character both in the surface ( $8.65 \pm 0.20$ ) And the bottom ( $8.63 \pm 0.20$ ). As for surface salinity ( $36.25 \pm 4.30$  Practical salinity units - psu) and bottom salinity ( $36.66 \pm 4.30$  Psu), there were similar values. As expected, the highest values of salinity occurred during the second sampling (42 psu), since it was the period of low rainfall, little input from freshwater, and greater seawater input into the lagoon.

**Analysis of sediment:**

The sediments of the lagoon are composed mostly of sand with strong points of accumulation of mud in P3, P7 and P8 (figure 2). These points, like the P4, were associated with high levels of organic matter (13.55%). As Leon [2] also indicates, these areas have problems of organic pollution due to leachates from the former landfill and the barrio Amarillo domestic wastewater. The sediments of many rivers, lakes and estuaries have been polluted by organic and inorganic material [4]. However, the high values of total organic matter in P3 and P4 are largely related to the content of mud in them. Carbonate contents in sediments were low ( $1.60 \pm 0.49\%$ ); The maximum value appeared in P5, with greater presence of chipichipi. This suggests that carbonates in the lake are of biogenic origins, i.e. Calcareous shells in sediments. In spite of the abundance of chipichipi and other mollusca in this area, calcareous shells are found only in very small proportions in the sediment, either by strong commercial extraction of the organisms or perhaps due to a strongly reductor condition of the sediment.



**Figure 2.** Main fragments of sediment.

The concentrations of heavy metals in the sediment were evaluated only at points where organisms were collected (P2, P4, P5 and P6). It can be observed that, with the exception of Zn, the other metals were below the detection limit. Metals followed the following order: Zn > Cu > Pb > Cd. Zn showed the highest values. However, concentrations are still low in comparison to those reported by Padilla [2], Acosta [12], Sierra [13] and Campos [14], with a mean value of  $20.80 \pm 13.17$  mg/kg and a maximum value 46,64 mg/kg in P4. The affinity of the pollutants, especially heavy metals by fine particles, is known; the maximum value which was recorded for zn in P4 (table 3) is likely to be related to the percentage of mud in the sediments of this item, which is higher than other points at which metals in sediments were evaluated [15].

**Table 3.** Total metal concentrations in sediments.

	Metals and sediments			
	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
<b>P 2</b>	< 0,126	< 0,10	22,183	< 0,040
<b>P 4</b>	< 0,126	< 0,10	<b>46,644</b>	< 0,040
<b>P 5</b>	< 0,126	< 0,10	16,267	< 0,040
<b>P 6</b>	< 0,126	< 0,10	30,137	< 0,040

**Analysis in organisms:**

The bodies selected for metal analysis had a mean length of  $21,64 \pm 1,41$  mm, and a maximum size of 24,13 mm. Commercial size is in average 21 mm, which is the size suitable for reproduction. This became evident during the first sampling, due to the increase in the size of the gonads of the organisms, in particular at P5.

With regard to the concentration of metals in tissues, Pb (as well as in sediments) in *chipichipi* showed concentrations below the detection limits for each of the sampled points in the two samplings. This indicates that Pb is not a problem for the ecosystem and organism studied.

Cu had a similar pattern to that of pb, both for sediments and for organisms, and showed concentrations below the detection limits. This value was constant for the two samplings with the exception of P5 in the first sample, which showed a value of 63, 31 mg/kg dry weight (dw), which is high as compared to the values

organismo y en el sedimento [21, 22]. Esto permite predecir el grado de acumulación del compuesto químico biodisponible. El FB se estimó según la fórmula:

$$FB = \text{metal en tejido} / \text{metal en sedimentos}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis del agua:

Debido a la poca profundidad de la ciénaga no se presentaron diferencias significativas en la columna de agua, como los muestran los valores de temperatura en superficie ( $29.78 \pm 1.14^\circ\text{C}$ ) y fondo ( $29.10 \pm 1.11^\circ\text{C}$ ). El pH presentó un carácter básico tanto en superficie ( $8.65 \pm 0.20$ ) como en fondo ( $8.63 \pm 0.20$ ), en cuanto a salinidad para superficie ( $36.25 \pm 4.30$  ups) y fondo ( $36.66 \pm 4.30$  ups) se presentaron valores similares. Como era de esperarse los mayores valores de salinidad se dieron durante el segundo muestreo (42 ups) por ser la época de baja pluviosidad, pocos aportes de agua dulce y mayor entrada de agua marina a la laguna.

### Análisis del sedimento:

Los sedimentos de la ciénaga se componen mayormente por arena con puntos de fuerte acumulación de fango en P3, P7 y P8 (figura 2). Estos puntos, al igual que el P4, estuvieron relacionados con altos valores de materia orgánica (13.55%), como también lo indica León [2], estas zonas presentan problemas de contaminación orgánica debido a los lixiviados del antiguo botadero de basuras y por las aguas residuales domésticas del Barrio Amarillo. Los sedimentos de gran número de ríos, lagos y estuarios han sido contaminados por materiales orgánicos e inorgánicos [4]. Sin embargo, los altos valores de materia orgánica total en P3 y P4 se encuentran mayormente relacionados con los contenidos de fango en las mismas. Los contenidos de carbonatos en los sedimentos fueron bajos ( $1.60 \pm 0.49\%$ ), el máximo valor se presentó en P5 que tuvo una mayor presencia de Chipichipi por lo que se sugiere que los carbonatos presentes en la laguna son de origen biogénico, es decir, de conchas calcáreas presentes en el sedimento. No obstante a pesar de la abundancia del Chipichipi y otros moluscos en esta zona, las concha calcáreas se encuentran en muy pocas proporciones dentro del sedimento ya sea por la fuerte extracción comercial de los organismos o quizás por un carácter fuertemente reductor del sedimento.

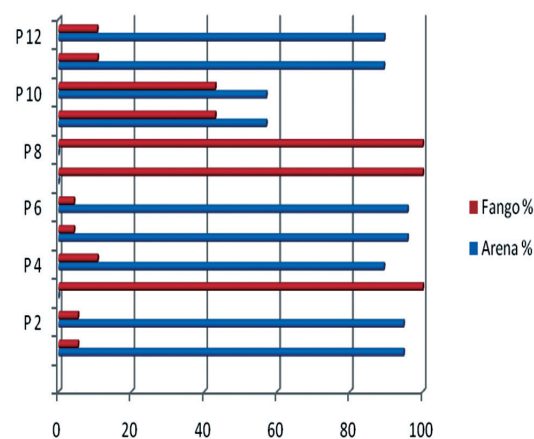


Figura 2. Principales fracciones del sedimento.

Las concentraciones de metales pesados en sedimentos sólo fueron evaluadas en los puntos en los cuales se recolectaron organismos (P2, P4, P5 y P6). Se observa que excepto el Zn, el resto de los metales estuvieron por debajo del límite de detección. Los metales presentaron el siguiente orden:  $Zn > Cu > Pb > Cd$ . El Zn presentó los valores más elevados. Sin embargo, las concentraciones siguen siendo bajas con respecto a lo señalado por Padilla [2], Acosta [12], Sierra [13] y Campos [14], con un valor medio de  $20.80 \pm 13.17$  mg/kg y un valor máximo de 46.64 mg/kg en el P4. Se conoce de la afinidad de los contaminantes y en especial de los metales pesados por las partículas finas, es posible que el valor máximo que muestra el Zn en P4 (tabla 3) esté relacionado con el porcentaje de fango en el sedimento de este punto que es mayor al de los otros puntos en los que se evaluó metales en sedimentos [15].

Tabla 3. Concentraciones de metales totales en sedimentos.

	Metales en sedimentos			
	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
P 2	< 0,126	< 0,10	22,183	< 0,040
P 4	< 0,126	< 0,10	<b>46,644</b>	< 0,040
P 5	< 0,126	< 0,10	16,267	< 0,040
P 6	< 0,126	< 0,10	30,137	< 0,040

### Análisis en organismos:

Los organismos seleccionados para el análisis de metales tuvieron una talla media de  $21.64 \pm 1.41$  mm, y una

reported for the Ciénaga Grande de Santa Marta commercial oyster, which had a maximum value of 42.6 mg/kg dw [14], low values equivalent to  $7.72 \pm 2.7$  mg/kg dw were also reported for Mallorquín clams [3]. This high value is likely to be related to the physiological activity of organisms at this point, since during the first sampling at P5 many of the organisms had an increase in the size of their gonads, which indicates reproductive activity. This greatly influences the accumulation of metal concentrations.

Important variations in the concentrations of metals are found (Fe, Cu and Zn) which increase during the spawning season [14]. As an essential element, Zn has higher concentrations than all the other metals tested both in sediment and in tissue. Additionally, in accordance to George [16] and Maan [17], mussels and oysters, which are bivalves similar to chipichipi, are considered strong accumulators of Zn. The first sampling showed the highest concentrations for all seasons; this is related to the sampling period, which was a rainy period in which nutrient levels in the wetland increased

considerably since fresh water inputs from Arroyo Leon increased.

The high values shown for the p4 in the first sampling (239,3 mg/kg dw) and the second sampling (127,7 mg/kg dw) are related to the Zn concentrations measured in sediments at that point they were the highest, which indicates that the metal is easily accumulated by the species, although it is known that essential metals are more easily accumulated [18].

Cd showed, in turn, concentrations below the detection limits during the first sampling. The exception was P5, which had a concentration of 5,215 mg/kg dw concentrations varied in each point during the second sampling, being P4 the point which recorded highest concentration in tissues (equivalent to 7,025 mg/kg dw) (table 3). Said concentration is above the average value reported for the Mallorquín clams, equivalent to  $1,47 \pm 0.3$  mg/kg [3], but very close to the values reported for the oyster of Ciénaga Grande de Santa Marta, with a maximum value equivalent to 10,22 mg/kg dw [14].

**Table 4.** Metal concentrations in organisms (mg/kg) dry weight.

Points	Metals in organisms							
	First sampling				Second sampling			
	mg/kgCu	mg/kgPb	mg/kgZn	mg/kgCd	mg/kgCu	mg/kgPb	mg/kgZn	mg/kgCd
P2	<0.126	<0.10	80.84	<0.04	<0.126	<0.10	58.32	4.78
P4	<0.126	<0.10	239.3	<0.04	<0.126	<0.10	127.7	7.03
P5	63.310	<0.10	65.22	5.22	<0.126	<0.10	84.7	3.55
P6	<0.126	<0.10	87.26	<0.04	<0.126	<0.10	76.61	<0.04

The Cd is a biotoxic and highly pollutant element [18]; its concentrations increased significantly from the first to the second sampling, most likely due to the increase in salinity in the area. The aforementioned salinity index increased substantially in the second sampling, causing thereby an increase in the bioavailability of cadmium [19].

In Colombia the only document which regulates the concentrations of harmful pollutants such as heavy metals in aquatic ecosystems is decree 1594 of 1984 [20], the allowable limits are herein set according to the purpose of the water resources. The results of this investigation, when compared to the allowable values of metal concentrations in marine and estuarine water for the preservation of flora and fauna, show that although sediment concentrate metals in higher levels [5], said

values were lower than the limits established by the decree for Cd, Cu, and Pb, but for Zn the values found in sediments exceeded the permissible limits in said regulation. These high values of Zn were bioaccumulated at high levels in soft tissues of the body (table 4), And it is worrisome to evidence the ease with which said element is assimilated by the fauna associated with the sediments of the coastal lagoon, such as *chipichipi* [16,17].

BF showed a single value equivalent to 1 for Pb, which means that the concentrations of the said metal found in sediments and organisms are the same, not having found any signs of concentration in the tissues of chipichipi in any of the samples for each relevant point.

Cu also maintained a value equivalent to 1, but P5 showed a value of 502,46 which indicates that concen-



talla máxima de 24.13mm. La talla comercial tiene un valor promedio de 21mm. Esta es la talla apta para la reproducción, la cual se hizo notoria durante el primer muestreo por el aumento en el tamaño de las gónadas de los organismos y en especial los provenientes de P5.

Con respecto a la concentración de metales en tejidos, el Pb al igual que en los sedimentos, en el Chipichipi mostró concentraciones por debajo del límite de detección para cada uno de los puntos muestreados durante los dos muestreos. Esto indica que el Pb no es un problema para el ecosistema y organismo estudiado.

El Cu tuvo un comportamiento similar al Pb, tanto para sedimentos como para organismos, presentó concentraciones por debajo del límite de detección. Este valor fue constante durante los dos muestreos con excepción del P5 que en el primer muestreo mostró un valor de 63.31 mg/kg p.s., el cual es alto en comparación a los valores reportados para la ostra comercial de la Ciénaga Grande de Santa Marta con un valor máximo de 42.6 mg/kg p.s. [14], también se reporta valores bajos de  $7.72 \pm 2.7$  mg/kg p.s. para la almeja de Mallorquín (3). Es posible que este valor alto esté relacionado con la actividad fisiológica de los organismos en este punto, ya que durante el primer muestreo en P5 muchos de los organismos presentaban gónadas de gran tamaño indicando actividad reproductiva, la cual influye en gran manera en la acumulación de las concentraciones de metales.

Se conocen de importantes variaciones de las concentraciones de metales (Fe, Cu y Zn) las cuales aumentan durante la época de desove [14]. Como elemento

esencial el Zn supera las concentraciones de los demás metales evaluados tanto en sedimento como en tejidos, además según George [16] y Maan [17] los mejillones y las ostras que son bivalvos similares al Chipichipi son considerados fuertes acumuladores de Zn. El primer muestreo reveló las concentraciones más altas para todas las estaciones, esto está relacionado con el periodo de muestreo que fue una época lluviosa en la cual los niveles de nutrientes en la ciénaga aumentan de manera considerable por aumentar así los aportes de agua dulce del Arroyo León.

Los altos valores que se presentan para el P4 durante el primer muestreo (239,3 mg/kg p.s.) y el segundo muestreo (127,7mg/kg p.s.) tienen relación con las concentraciones de Zn medidas en los sedimentos de ese punto que fueron las más altas, lo que indica que el metal es fácilmente acumulado por la especie, si bien se conoce que los metales esenciales son acumulables más fácilmente [18].

El Cd por su parte durante el primer muestreo mostró concentraciones por debajo del límite de detección a excepción del P5 con una concentración de 5.215 mg/kg p.s.. Durante el segundo muestreo las concentraciones variaron en cada punto siendo el P4 el que mostró mayor concentración en tejidos de 7.025 mg/kg p.s., (tabla 3) el cual está por encima del valor medio señalado para la almeja de Mallorquín de  $1.47 \pm 0.3$  mg/kg p.s (3), pero muy cercano a valores reportados para la ostra de la Ciénaga Grande de Santa Marta con un valor máximo de 10.22 mg/kg p.s. [14].

**Tabla 4.** Concentración de metales en organismos (mg/kg) peso seco.

Puntos	Metales en organismos							
	Primer muestreo				Segundo muestreo			
	mg/kgCu	mg/kgPb	mg/kgZn	mg/kgCd	mg/kgCu	mg/kgPb	mg/kgZn	mg/kgCd
P2	<0.126	<0.10	80,84	<0.04	<0.126	<0.10	58,32	4,78
P4	<0.126	<0.10	239,3	<0.04	<0.126	<0.10	127,7	7,03
P5	63.310	<0.10	65,22	5,220	<0.126	<0.10	84,7	3,55
P6	<0.126	<0.10	87,26	<0.04	<0.126	<0.10	76,61	<0.04

El Cd resulta ser un elemento biotóxico y muy contaminante [18], sus concentraciones se elevaron significativamente del primer muestreo al segundo muestreo muy probablemente debido al aumento en la salinidad de la zona la cual aumentó sustancialmente hacia el segundo muestreo provocando un aumento en la biodisponibilidad del cadmio [19].

En Colombia el único documento que reglamenta las concentraciones de contaminantes peligrosos como los metales pesados en ecosistemas acuáticos es el Decreto 1594 de 1984 [20]. En este se fijan límites admisibles según la destinación del recurso agua. Los resultados de esta investigación al ser comparados con los valores admisibles de concentraciones de metales en agua ma-

trations in tissues were largely concentrated on this point. This is attributed to the reproductive physiological status of the organisms, which was notorious at this point, since concentrations of Cu may rise in some physiological states of species [16].

During the first sampling, Cd had a BF equivalent to 1 at all points except P5, with a high value equivalent to 130.37. However, BF increased during the second sampling at all points except P6, which remained unchanged. The increase in BF in the second sampling indica-

tes that the metal became more bioavailable during this period, which coincides with low rainfall and an increase in salinity [19]. However, Zn showed at all points higher concentrations in tissues (table 5), Compared to concentrations in sediments, due to the fact that it is an essential metal in living organisms. Values increased in the first sampling possibly due to the increase in the nutritional supply of the ecosystem during this specific season; thus, along with the increase in concentrations in tissues, the bioaccumulation factor values for Zn also increased at all points.

**Table 5.** Bioaccumulation factor.

	Bioaccumulation factor - BF							
	First sampling				Second sampling			
	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd
<b>P 2</b>	1.00	1	4.39	1.00	1	1	3.80	140.92
<b>P 4</b>	1.00	1	5.13	1.00	1	1	2.73	<b>175.62</b>
<b>P 5</b>	<b>502.46</b>	<b>1</b>	<b>5.33</b>	<b>130.37</b>	1	1	<b>5.67</b>	134.87
<b>P 6</b>	1.00	1	3.06	1.00	1	1	2.54	1.00

It is only appropriate to point out that the bioaccumulation of heavy metals by organisms is related to several physiological factors of the species, such as size, nutrition, gonadal state and other abiotic factors such as the bioavailability of metals, which depends on the chemical manners in which these metals are to be found in the environment (speciation). No discrimination was made between the physiological conditions of the species during this study; only average commercial size was taken into account. In addition to this, metal absorption by organisms depends not only on sediment concentrations but also on the concentrations of in the water column, as well as the species used, as each species indicates a metal better than another species or several species at the same time. Such is the example of *tivela mactroides* clams; they are good indicators of Cu [12]. However, Phillips [23] states that mollusca in general are not good indicators of Cu in aquatic environments, due to the metabolic regulation mechanism which they adopt regarding this metal.

## CONCLUSIONS

This study showed the close relationship between the fine fraction of sediments and organic matter content in them [24], which were the highest values for P7 and P8 due to continuous discharge of domestic sewa-

ge from Barrio Amarillo and leachates from the former landfill, as well as P3 which becomes an area of stagnant water and sediment due to its location and its shape within the coastal lagoon.

The low values in the concentrations of total heavy metals in sediments for Cu, Cd, Pb and Zn evidence low degree of sediment contamination, or lack thereof. However, the metal contents in soft tissues of the organisms showed values higher than those found in sediments with the exception of Pb, as the sources of this metal in the ecosystem are a few and as a consequence it showed low concentrations in sediments and organisms. Zn showed the highest values with respect to the other metals tested; Zn increased its bioavailability in the rainy season as salinity is reduced. Cu concentrations in organisms are related to their reproductive physiology, with increased concentrations in the spawning season. Cd, which is a biotoxic metal, presents an increase in bioavailability during the dry period as salinity increases.

It is then hereby concluded that *Corbula caribaea* during the reproductive state is not a reliable indicator of Cu concentrations in the environment, albeit it shows very well the bioavailable concentrations of Pb, Cd and Zn. Likewise, it is then hereby concluded that Cd bioavailability increases during the dry season but Zn bioavailability increases during the rainy season in this

rina y estuarina destinada a la preservación de la flora y fauna, muestran que a pesar de que los sedimentos concentran los metales en mayores niveles [5] éstos se mostraron por debajo de lo permitido por el decreto para Cd, Cu, y Pb, sin embargo para Zn los valores encontrados en sedimentos sobrepasaron los límites admisibles en la norma. Estos elevados valores de Zn se bioacumulaban en altos niveles en los tejidos blandos del organismo (tabla 4), siendo preocupante la facilidad con que es asimilado por la fauna asociada a los sedimentos de la Ciénaga como lo es el Chipichipi [16,17].

FB mostró un valor único de 1 para el Pb, lo que quiere decir que las concentraciones encontradas de este metal en sedimentos y en organismos son las mismas, no reportándose signos de concentración en los tejidos del Chipichipi en ninguno de los muestreos para cada punto respectivo.

El Cu se mantuvo también con un valor de 1 pero para el P5 mostró un valor de 502,46 indicando esto que las concentraciones en los tejidos se concentraron en gran manera para este punto. Lo anterior se atribuye

al estado fisiológico reproductivo de los organismos de este punto que fue notorio, ya que las concentraciones de Cu pueden elevarse en algunos estados fisiológicos de las especies [16].

El Cd presentó durante el primer muestreo un FB de 1 en todos los puntos con excepción P5 con un valor alto de 130.37. Sin embargo durante el segundo muestreo se incrementó el FB en todos los puntos con excepción del P6 que se mantuvo igual. El aumento en el FB del segundo muestreo indica que el metal se hizo más biodisponible durante esta época que coincide con poca precipitación y un aumento en la salinidad (19). El Zn sin embargo mostró en todos los puntos concentraciones superiores en tejidos (tabla 5) con respecto a las concentraciones en sedimentos por ser un metal esencial en los seres vivos. En el primer muestreo los valores aumentaron posiblemente por el aumento en la oferta nutricional del ecosistema durante este muestreo, así con el aumento de las concentraciones en tejidos aumentaron también los valores del factor de bioacumulación para el Zn en todos los puntos.

**Tabla 5.** Factor de Bioacumulación.

	Factor de Bioacumulación FB							
	Primer muestreo				Segundo muestreo			
	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd
<b>P 2</b>	1.00	1	4.39	1.00	1	1	3.80	140.92
<b>P 4</b>	1.00	1	5.13	1.00	1	1	2.73	<b>175.62</b>
<b>P 5</b>	<b>502.46</b>	<b>1</b>	<b>5.33</b>	<b>130.37</b>	1	1	<b>5.67</b>	134.87
<b>P 6</b>	1.00	1	3.06	1.00	1	1	2.54	1.00

Es apropiado precisar que la bioacumulación de metales pesados por parte de los organismos está relacionada con varios factores fisiológicos de las especies como la talla, la nutrición, los estados gonadales y otros factores abióticos como la biodisponibilidad de los metales, la cual depende de las formas químicas en las que estos metales se encuentran en el medio (especiación). Durante este estudio no se discriminó entre las condiciones fisiológicas de la especie, sino que únicamente se tuvo en cuenta un promedio de talla comercial, además de esto la absorción metálica de los organismos no solo depende de las concentraciones en sedimentos sino también de las concentraciones de los mismos en la columna de agua y de la especie usada puesto que cada especie indica mejor un metal que otro o varios a la vez, como la almeja *Tivela mactroides* que es un buen indicador de Cu [12]. Sin embargo, Phillips [23] señala que los moluscos en general no son buenos indicadores de cobre en el medio ambiente acuático debido al

mecanismo de regulación metabólica que presentan respecto a este metal.

## CONCLUSIONES

Este estudio reflejó la estrecha relación existente entre la fracción fina de los sedimentos y el contenido de materia orgánica presente en los mismos [24] y que fueron los máximos valores para el P7 y P8 debido a las continuas descargas de aguas residuales domésticas del barrio Amarillo y los lixiviados del antiguo botadero de basuras, y el P3 el cual se convierte en una zona de estancamiento del agua y sedimentación debido a su ubicación y forma dentro de la ciénaga.

Los bajos valores en las concentraciones de metales pesados totales en sedimentos evidencian para los metales Cu, Cd, Pb y Zn un grado de contaminación del

coastal lagoon, and despite the continuous discharge of untreated sewage, the contribution from the Magdalena river and Arroyo Leon, the lake has as yet no alarming levels of heavy metals. However, said levels are to be careful with and to continuously monitor.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to hereby express our gratefulness to the laboratory of water quality of TRIPLE A company, for their assistance in this study, especially pharmaceutical chemist Efraín Cárcamo and Water Laboratory Director, Dr. Luis Benavides. We would also like to hereby express our gratefulness to the CORMAGDALENA Hydraulic Laboratory for their help, especially the engineer Carlos de la Hoz, and the water laboratory of the Universidad del Norte, particularly engineer Jorge Arrieta, for facilitating valuable information on the construction of this document.

## BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- [1] GARAY, J *et al.* Programa Nacional de Investigación, Evaluación Prevención, Reducción y Control de Fuentes Terrestres y Marinas de Contaminación al Mar- PNICM. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras "José Benito Vives De Andrés"- INVEMAR. Santa Marta. 2004;110p.
- [2] León, I. Y Padilla, K. Geoquímica y contaminación por metales pesados (Fe, Cu, Pb y Zn) en sedimentos intermareales y submareales en la Ciénaga de Mallorca (Barranquilla-Colombia). Memorias del III Simposio Internacional de Medio Ambiente, ISBN 959-7145-04-9. La Habana, Cuba 7-10 de julio de 2008.
- [3] INVEMAR. Metales pesados en agua, sedimento y organismos de la ciénaga de Mallorca – Departamento del Atlántico. Informe Técnico: 2005;12 p.
- [4] Guven D. Y Akinci G. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences* 2008(20); 413–418.
- [5] Giarratano, E., Amin, O.A., Heavy metals monitoring in the southernmost mussel farm of the world (Beagle Channel, Argentina). *Ecotoxicology Environmental Safety* 2010(doi:10.1016/j.ecoenv.2010.06.023).
- [6] León I, Méndez G, Rubio B. Fases geoquímicas del Fe y grado de pirritización en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España): implicaciones del cultivo del mejillón en bateas. *Ciencias Marinas* 2004;30(4):585-602.
- [7] Whitfield J. Vital Sings. *Nature* 2001(411):989- 990.
- [8] Díaz M, Riba I, Martínez C, Delvalls A. Biodisponibilidad de metales en sedimentos de estuarios españoles utilizando *Carcinus maenas*. *Ciencias Marinas* 2006;32(2B):412-420.
- [9] Yap K, Ismail A, Tan G, Rahim A. Assessment of different soft tissues of the green-lipped mussel *Perna viridis* (*Linnaeus*) as biomonitoring agents of Pb: field and laboratory studies. *Water, air, and soil pollution* 2006;153:253-268.
- [10] Guitián F, Carballas T. Técnicas de Análisis de Suelos. Santiago de Compostela: Pico Sacro 2006;288p.
- [11] Mc Crath, S. Y Cunliffe, C. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Ni, Pb, Cr, Co, and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* 1985;36, 794-798.
- [12] Acosta V, Lodeiros C. Metales pesados en la almeja *Tivela Mactroides* Born, 1778 (Bivalvia: *Veneridae*) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias marinas* 2004;30(2):323-333.
- [13] Sierra, F. Cantidad de metales pesados (Cobre, Cadmio y Zinc) en la lisa (*Mungil incilis*) en la ciénaga de Mallorca Atlántico. Trabajo de Grado. Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas 2002.
- [14] Campos N. La ostra comercial de la ciénaga de Santa Marta *Crassostrea rhizophorae* y la problemática de la contaminación por metales. *TRIANEA* (Acta. Científica. Técnica. INDERENA) 1991;4: 623-631.
- [15] Zhao H. Xunyong L, Xiaomei W. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China, *J. Hazardous Materials*. 2010(doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.012).
- [16] George S., S. Pirie, A. Cheyne, T. Coombs Y Grant. T. Detoxification of metals by marine bivalves: an ultrastructural study of the compartmentation of copper and zinc in the oyster *Ostrea edulis*. *Mar. Biol.* 1978;45: 147-156.
- [17] Maanan M. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental Pollution*. 2008(153); 176-183.
- [18] Castillo, I., Acosta, V., Martínez, G. Y Núñez, M. Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón marrón, *Perna perna*, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. *Zootecnia Tropical* 2005;23(2):141-154.

sedimento bajo o ausente. Sin embargo los contenidos de metales en los tejidos blandos del organismo presentaron valores más altos que los presentes en sedimentos a excepción del Pb, debido a que las fuentes de este metal en el ecosistema son pocas, por lo tanto se presentaron bajas concentraciones en sedimentos y en organismos. El Zn presentó los valores más altos con respecto a los otros metales evaluados el cual aumentó su biodisponibilidad en época lluviosa al reducir la salinidad. Las concentraciones de Cu en los organismos están relacionados con su fisiología reproductiva, aumentando las concentraciones en época de desove. El Cd que es un metal biotóxico, presenta un aumento de biodisponibilidad durante el periodo seco con el aumento de la salinidad.

Se concluye entonces que el *Corbula caribaea* durante la época reproductiva no es un indicador confiable de las concentraciones de Cu en el medio, pero indica muy bien las concentraciones biodisponibles de Pb, Cd y Zn, y que el Cd aumenta su biodisponibilidad durante la época seca pero el Zn aumenta su biodisponibilidad durante la época lluviosa en esta laguna costera, y que a pesar de las continuas descargas de aguas residuales no tratadas, los aportes del río Magdalena y el Arroyo León, la laguna aún no presenta concentraciones de metales pesados alarmantes pero si de cuidado y continuo monitoreo.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al laboratorio de calidad de agua de la empresa TRIPLE A por su colaboración en este trabajo, en especial al químico farmacéutico Efraín Cárcamo y al director del laboratorio de aguas, Dr. Luís Benavides. También se agradece al laboratorio hidráulico de COR-MAGDALENA por su ayuda, entre ellos al Ingeniero Carlos de la Hoz, y al Laboratorio de aguas de la Universidad del Norte, en especial al Ingeniero Jorge Arrieta por facilitar información de gran valor en la construcción de este documento.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARAY, J *et al.* Programa Nacional de Investigación, Evaluación Prevención, Reducción y Control de Fuentes Terrestres y Marinas de Contaminación al Mar- PNICM. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras "José Benito Vives De Andrés"- INVEMAR. Santa Marta. 2004;110p.
- [2] León, I. Y Padilla, K. Geoquímica y contaminación por metales pesados (Fe, Cu, Pb y Zn) en sedimentos intermareales y submareales en la Ciénaga de Mallorquín (Barranquilla-Colombia). Memorias del III Simposio Internacional de Medio Ambiente, ISBN 959-7145-04-9. La Habana, Cuba 7-10 de julio de 2008.
- [3] INVEMAR. Metales pesados en agua, sedimento y organismos de la ciénaga de Mallorquín – Departamento del Atlántico. Informe Técnico: 2005;12 p.
- [4] Guven D. Y Akinci G. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences* 2008(20); 413–418.
- [5] Giarratano, E., Amin, O.A., Heavy metals monitoring in the southernmost mussel farm of the world (Beagle Channel, Argentina). *Ecotoxicology Environmental Safety* 2010(doi:10.1016/j.ecoenv.2010.06.023).
- [6] León I, Méndez G, Rubio B. Fases geoquímicas del Fe y grado de piritización en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España): implicaciones del cultivo del mejillón en bateas. *Ciencias Marinas* 2004;30(4):585-602.
- [7] Whitfield J. Vital Sings. *Nature* 2001(411):989- 990.
- [8] Díaz M, Riba I, Martínez C, Delvalls A. Biodisponibilidad de metales en sedimentos de estuarios españoles utilizando *Carcinus maenas*. *Ciencias Marinas* 2006;32(2B):412-420.
- [9] Yap K, Ismail A, Tan G, Rahim A. Assessment of different soft tissues of the gree-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) as biomonitoring agents of Pb: field and laboratory studies. *Water, air, and soil pollution* 2006;153:253-268.
- [10] Guitián F, Carballas T. Técnicas de Análisis de Suelos. Santiago de Compostela: Pico Sacro 2006;288p.
- [11] Mc Crath, S. Y Cunliffe, C. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Ni, Pb, Cr, Co, and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* 1985;36, 794-798.
- [12] Acosta V, Lodeiros C. Metales pesados en la almeja *Tivela Mactroides* Born, 1778 (Bivalvia: *Veneridae*) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias marinas* 2004;30(2):323-333.
- [13] Sierra, F. Cantidad de metales pesados (Cobre, Cadmio y Zinc) en la lisa (*Mungil incilis*) en la ciénaga de Mallorquín Atlántico. Trabajo de Grado. Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas 2002.



- [19] Förstner U. Y W. Salomons. freistzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten. Geowissenschaften in unserer Zeit. 1. Jahrg. 1983;2: 37-45.
- [20] Ministerio de Agricultura. Decreto 1594: Usos del Agua y Residuos líquidos. Diario Oficial N° 36.700 del 26 de Junio del 1984.
- [21] Van Der Oost, Beyer J. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment. **Environmental toxicology and pharmacology**. 2003;13:57-149.
- [22] Förstner U. Y W. Salomons. Freistzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten. Geowissenschaften in unserer Zeit. 1. Jahrg. 1983;2: 37-45.
- [23] Phillips, D. Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Applied Science Publications Ltd. London 1980;488 p.
- [24] Pedro S., Canastreiro V., Cacador I., Pereira E., Duarte A., Raposo P. Granulometric selectivity in *Liza ramada* and potential contamination resulting from heavy metal load in feeding areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2008;80: 281–288.

- [14] Campos N. La ostra comercial de la ciénaga de Santa Marta *crassostrea rhizophorae* y la problemática de la contaminación por metales. TRIANEA (Acta. Científica. Técnica. INDERENA) 1991;4: 623-631.
- [15] Zhao H. Xunyong L, Xiaomei W. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China, *J. Hazardous Materials*. 2010(doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.012)
- [16] George S., S. Pirie, A. Cheyne, T. Coombs Y Grant. T. De-toxification of metals by marine bivalves: an ultrastructural study of the compartmentation of copper and zinc in the oyster *Ostrea edulis*. *Mar. Biol.* 1978;45: 147-156.
- [17] Maanan M. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental Pollution*. 2008(153); 176-183.
- [18] Castillo, I., Acosta, V., Martínez, G. Y Núñez, M. Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón marrón, *Perna perna*, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. *Zootecnia Tropical* 2005;23(2):141-154.
- [19] Förstner U. Y W. Salomons. freistzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten. *Geowissenschaften in unserer Zeit*. 1. Jahrg. 1983;2: 37-45.
- [20] Ministerio de Agricultura. Decreto 1594: Usos del Agua y Residuos líquidos. Diario Oficial N° 36.700 del 26 de Junio del 1984.
- [21] Van Der Oost, Beyer J. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2003;13:57-149.
- [22] Förstner U. Y W. Salomons. Freistzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten. *Geowissenschaften in unserer Zeit*. 1. Jahrg. 1983;2: 37-45.
- [23] Phillips, D. Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Applied Science Publications Ltd. London 1980;488 p.
- [24] Pedro S., Canastreiro V., Cacador I., Pereira E., Duarte A., Raposo P. Granulometric selectivity in *Liza ramada* and potential contamination resulting from heavy metal load in feeding areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2008;80: 281-288.