

ULL

*Universidad de La Laguna.*



*Facultad de Ciencias  
Sección Biología.*

Metales pesados en lapas de las Islas  
Canarias.

Heavy metals in limpets from Canary  
Islands.

Imanol Herranz Bethencourt

Grado en Biología

Septiembre de 2016

<b>SOLICITUD DE DEFENSA Y EVALUACIÓN</b>  <b>TRABAJO FIN DE GRADO</b>  <b>Curso Académico: 2015/2016</b>	<b>ENTRADA</b>  Fecha:  Núm:
--	--

**Datos Personales**

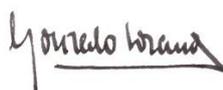
Nº DNI o pasaporte:	Nombre y Apellidos:
45852306N	Imanol Herranz Bethencourt
Teléfono:	Dirección de correo electrónico:
628596306	imaanol994@hotmail.com

**SOLICITA** la defensa y evaluación del Trabajo Fin de Grado

**TÍTULO**

<p>Metales pesados en lapas de las Islas Canarias.</p>
--

**Autorización para su depósito, defensa y evaluación**

<b>D./Dña.</b> Gonzalo Lozano Soldevilla	
<b>Profesor/a del Departamento de</b> Biología Animal y Edafología y Geología	
<b>y D./Dña.</b> Ángel José Gutiérrez Hernández	
<b>Profesor/a del Departamento de</b> Obstetricia y Ginecología, Pediatría, Medicina Preventiva y Salud Pública, Toxicología, Medicina Legal y Forense y Parasitología	
autorizan al solicitante a presentar la Memoria del Trabajo Fin de Grado	
Fdo.: 	Fdo.: 

La Laguna, a 02 de Septiembre de 2016

**Firma del interesado/a**



# Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. Antecedentes.....	7
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1. Características de metales pesados.....	8
3.2. Metales pesados tóxicos.....	8
3.2.1. Pb (Plomo).....	8
3.2.2. Cd (Cadmio).....	9
3.2.3. Al (Aluminio).....	9
3.3. Metales macronutrientes.....	9
3.3.1. Ca (Calcio).....	9
3.3.2. K (Potasio).....	9
3.3.3. Mg (Magnesio).....	9
3.3.4. Na (Sodio).....	9
3.4. Metales micronutrientes y elementos traza.....	10
3.4.1. B (Boro).....	10
3.4.2. Ba (Bario).....	10
3.4.3. Co (Cobalto).....	10
3.4.4. Cr (Cromo).....	10
3.4.5. Cu (cobre).....	10
3.4.6. Fe (Hierro).....	11
3.4.7. Li (Litio).....	11
3.4.8. Mn (Manganeso).....	11
3.4.9. Mo (Molibdeno).....	11
3.4.10. Ni (Níquel).....	11
3.4.11. Sr (Estroncio).....	11
3.4.12. V (Vanadio).....	11
3.4.13. Zn (Zinc).....	12
4. MATERIAL Y MÉTODOS.....	12
4.1. Especie de estudio.....	12
4.1.1. Descripción de la especie.....	12
4.1.2. Hábitat y ecología.....	12
4.1.3. Consideraciones sobre el consumo humano.....	12

4.2.	Diseño experimental. ....	13
4.2.1.	Zona de estudio. ....	13
4.2.2.	Procedimientos de laboratorio. ....	14
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
5.1.	Resultados de concentración de metales pesados por especie. ....	15
5.1.1.	Metales pesados tóxicos .....	16
5.1.2.	Metales macronutrientes.....	17
5.1.3.	Metales micronutrientes y elementos traza. ....	17
5.2.	Resultados de concentración de metales pesados en P. aspera por zona. ....	18
5.3.	Resultados de concentración de metales pesados en P. candei crenata por zona. ...	26
5.4.	Resultados de comparación de las tallas de P. aspera y P. candei crenata. ....	32
5.5.	Resultados del estudio de correlaciones tallas/concentración metálica de P. aspera. 33	
5.6.	Resultados del estudio de correlaciones de las tallas/concentración metálica de P. candei crenata. ....	35
5.7.	Resultados del estudio de correlaciones de las tallas de P. aspera y P. candei crenata y los metales.....	38
5.8.	Calculo del aporte a las IDAs e IDRs. ....	39
6.	Conclusiones.....	41
7.	Bibliografía .....	42
8.	Agradecimientos .....	44

## **Resumen.**

Se analizaron 20 metales pesados (Al, Cd, Pb, Ca, K, Mg, Na, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, V y Zn) mediante ICP de 37 muestras de *P.aspera* y 38 muestras de *P. candei crenata*.

Se establece diferencias de concentración de los metales entre ambas especies y entre las localizaciones de estudio, se analizan correlaciones entre la talla de los ejemplares y la concentración metálica, y se estudia la contribución de los metales a las IDRs e IDAs.

Al comparar ambas especies de lapas, comprobamos que existen diferencias significativas para algunos de los metales (Cd, Ca, K, B, Mo y V) y estos, se encuentran en mayor concentración en *P.aspera*.

Al comparar las localidades, encontramos que hay diferencias significativas para algunos de los metales en ambas especies de lapas. El Sr sólo se detectó en las lapas de Buenavista.

El consumo de lapas es seguro, pudiendo considerarse una fuente a tener en cuenta de Cr y Fe, pero hay que tener en cuenta que aporta una importante cantidad de Cd a la IDA.

## **Summary.**

20 heavy metals (Al, Cd, Pb, Ca, K, Mg, Na, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, V and Zn) were analyzed by ICP in 37 samples of *P. aspera* and 38 samples of *P. candei crenata*.

Differences in concentration of metals between the two species and between locations of study are established and correlations between the size of the specimens and the metal concentration are analyzed, and the contribution of metals to the IDRs and IDAs is studied.

When comparing the two species limpets, we found that there are significant differences for some of the metals (Cd, Ca, K, B, Mo and V) and these are found more abundant at *P.aspera*.

When comparing localities, we found that there are significant differences for some of the metals in both limpets species. Sr only detected in Buenavista limpets.

Limpets consumption is safe and can be considered a source to consider Cr and Fe, but must take account that supplies important of Cd to the IDA.

# 1. INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de fin de grado de Biología, ‘‘*Metales pesados en lapas de las Islas Canarias*’’, se centra en el estudio del contenido de metales pesados en *Patella aspera* Röding, 1789 y *Patella candei crenata* d’Orbigny, 1840, procedentes de distintos lugares de Tenerife, en dicho trabajo se establecen las concentraciones de los metales pesados en las dos especies y la contribución de estos metales a las ingestas diarias recomendadas (IDRs) e ingestas diarias admisibles (IDAs). Además, se realiza una comparación geográfica de los puntos de muestreo de los ejemplares atendiendo a la concentración de metales, y se analizan las correlaciones de las mediciones de los ejemplares con el contenido de metales pesados.

En Canarias existe una gran tradición marisquera en cuanto al consumo de lapas. Esta actividad se remonta a los aborígenes, como lo evidencia la presencia en los concheros repartidos por todas las islas. Como la mayoría de los moluscos, las lapas son especialmente ricas en proteínas de alto valor biológico, por lo que aportan la mayoría de aminoácidos esenciales. Además, también son bajas en grasas y calorías. También aportan vitaminas y minerales, entre los que podemos destacar el hierro, fósforo, potasio, sodio, zinc y yodo. Sin embargo, debido al aumento de la industria y la población, se ha agravado la polución y contaminación del ecosistema marino con la descarga de metales pesados (Rahman *et al.*, 2010). Estos metales debido a su persistencia y bioacumulación son asimilados por el ser humano a través de la red trófica, aumentando la posible aparición de efectos perjudiciales para la salud. En Canarias podemos encontrar numerosos puntos de vertidos al mar de aguas residuales urbanas e industriales, muchos de los cuales no presentan los tratamientos adecuados, contribuyendo a un aumento del riesgo de la posible contaminación del ecosistema y afectando directamente a la pesca, el baño y el ocio (Sistema de Información Territorial de Canarias - GRAFCAN).

Por un lado, los metales pesados tóxicos presentan efectos perjudiciales para el organismo. Sin embargo, los metales macronutrientes y micronutrientes (u oligoelementos) son requeridos por el organismo para un correcto funcionamiento de los sistemas biológicos. Por otro lado, los metales traza pueden presentar propiedades beneficiosas o perjudiciales en plantas, animales y humanos dependiendo de su concentración (Canpolat y Calta, 2003).

## **1.1. Antecedentes.**

La Universidad de La Laguna (ULL) desarrolla una línea de sobre el análisis y control de alimentos y contaminantes ambientales en el medio marino. Esta línea está integrada en el grupo TOXMAR y formada por la Unidad Departamental de Ciencias Marinas del Departamento de Biología Animal y Edafología y Geología de la ULL y por el Área de Toxicología del Departamento de Obstetricia y Ginecología, Pediatría, Medicina Preventiva y Salud Pública, Toxicología y Medicina Legal y Forense de la ULL.

Desde el año 1972 la UD de Ciencias Marinas desarrolla múltiples estudios de la composición general (proteínas, lípidos, glúcidos, humedad y cenizas) y el contenido en metales pesados. Estos estudios se han realizado en especies marinas de interés pesquero y alimentario de las aguas de Canarias y del Sahara. Además, se han estudiado diferentes especies, en fresco o procesadas, importadas para consumo humano. Siguiendo con esta línea de investigación se ha procedido a realizar el presente trabajo.

## **2. OBJETIVOS.**

Para este trabajo de investigación se han establecido los siguientes objetivos:

- 1) Determinar la concentración de los metales pesados tóxicos (Al, Cd y Pb) en *P. aspera* y *P. candei crenata*.
- 2) Determinar la concentración de los metales macronutrientes (Ca, K, Mg y Na) en *P. aspera* y *P. candei crenata*.
- 3) Determinar la concentración de los metales micronutrientes y elementos trazas (B, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mm, Mo, Ni, Sr, V y Zn) *P. aspera* y *P. candei crenata*.
- 4) Analizar las posibles diferencias significativas entre la concentración de metales en ambas especies de lapas.
- 5) Analizar si existen diferencias significativas entre las concentraciones metálicas teniendo en cuenta la zona de muestreo de los ejemplares.
- 6) Estudiar las correlaciones entre las concentraciones metálicas y la talla de los ejemplares.
- 7) Calcular el aporte a la IDA o IDR de los metales pesados, derivado del consumo de ejemplares de estas dos especies.

### **3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

#### **3.1. Características de metales pesados.**

El término de metal pesado presenta una gran controversia y encontramos diferentes definiciones:

- Todo metal que tenga una densidad superior a 5 g/cm<sup>3</sup>.
- Todo metal con número atómico superior al Na (Z=11).
- Todo metal con peso atómico comprendido entre 63,546 y 200,590.
- Todo metal que sea potencialmente tóxico para los sistemas biológicos.

En este estudio se analizan los metales pesados tóxicos (Al, Cd y Pb), macronutrientes (Ca, K, Mg y Na) y micronutrientes y elementos traza (B, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, V y Zn) en dos especies de *Patella*.

Para la evaluación nutricional y toxicológica, los cálculos dietéticos de los metales pesados esenciales están basados en las IDRs (Ingesta Diaria Recomendada) establecidas para la población española por la FESNAD (Federación Española de Sociedades de Nutrición, Alimentación y Dietética) en 2010 (FESNAD, 2010). Las IDRs señalan el consumo diario adecuado de los distintos metales para no sufrir las consecuencias negativas de su déficit. Para el cálculo dietético de los metales pesados tóxicos, nos basamos en las IDAs (Ingestas Diarias Admisibles) o, en su ausencia, en otros tipos de índices de seguridad publicados por comités especiales y agrupaciones reconocidas a nivel internacional como la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA).

#### **3.2. Metales pesados tóxicos.**

##### **3.2.1. Pb (Plomo).**

La vida media del plomo en la sangre es aproximadamente de 30 días en hombres adultos (Gulson, 2008). En los huesos la vida media del metal es de 20 años (WHO, 1995). Existe evidencia experimental de que dosis altas de Pb pueden inducir tumores en roedores. Además, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ha clasificado el Pb inorgánico como probable cancerígeno en humanos.

El Comité FAO/OMS (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) ha establecido para el plomo una Ingesta Semanal Tolerable Provisional (PTWI) de 25 µg/kg/semana. Para una persona de 70 kg esto supondría una IDA de 250 µg/día.

La legislación Europea permite como máximo 1,5 mg / Kg peso fresco para Moluscos bivalvos

### **3.2.2. Cd (Cadmio).**

La importancia toxicológica del cadmio deriva de su alta persistencia en el medio ambiente y de su larga vida media biológica (10 a 40 años en el cuerpo humano). Puede acumularse en el organismo y provocar afecciones renales, alteraciones óseas y fallos en el aparato reproductor.

La EFSA establece una TWI de 2,5 µg de Cd/kg de peso corporal/ semana.

La legislación Europea mediante el reglamento (UE) nº488/2014 de la Comisión de 12 de mayo de 2014 fija como máximo 1 mg / kg peso fresco para Moluscos bivalvos.

### **3.2.3. Al (Aluminio).**

El aluminio en las aguas superficiales oceánicas presenta un tiempo de persistencia corto de 4 semanas a 4 años (Orians y Bruland, 1985). Se considera un metal potencialmente tóxico, no carcinogénico que puede estar involucrado en el desarrollo varias enfermedades neurológicas.

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) establece una PTWI de 1 mg Al/kg peso corporal/semana.

## **3.3. Metales macronutrientes.**

### **3.3.1. Ca (Calcio).**

Es el quinto elemento más abundante del cuerpo humano. Es un elemento que presenta múltiples funciones en el organismo.

La FESNAD estableció la IDR para el calcio de 400-800 mg/día para niños (0-9 años) y de 900 - 1100 en adultos (> 10 años) (FESNAD, 2010).

### **3.3.2. K (Potasio).**

El potasio es un nutriente esencial que interviene en el equilibrio osmótico, electrolítico y ácido-base necesario para el funcionamiento celular normal. La FESNAD establece una IDR que varía según la edad y el sexo del individuo, siendo para niños (0-9 años) de 650-2000 mg/día, para hombres (> 10 años) de 3100 mg/día y para mujeres (> 10 años) 2.900 - 3100 mg/día.

### **3.3.3. Mg (Magnesio).**

El magnesio es el cuarto catión más abundante del cuerpo en mamíferos y el segundo catión más abundante del líquido intracelular. Las recomendaciones de la FESNAD sobre la IDR del magnesio son 40-170 mg/día para niños y 250-350 mg/día para adultos.

### **3.3.4. Na (Sodio).**

El sodio en los sistemas biológicos es el principal catión extracelular, actúa manteniendo el volumen extracelular y la osmolaridad del plasma.

Según las recomendaciones de la FESNAD para el sodio se establecen unas IDR de entre 1200-1500 mg/día en adultos (>10 años) y de entre 120-1200 mg/día para niños (0-9 años).

### **3.4. Metales micronutrientes y elementos traza.**

#### **3.4.1. B (Boro).**

El boro no se considera un nutriente esencial para el humano y no se ha identificado una función bioquímica específica en los animales superiores.

The ‘*Food and Nutrition Board*’ (FNB), estableció un nivel superior tolerable (UL) de 20 mg/día para adultos, correspondiente a 0,28 mg/kg de peso corporal/día (FNB, 2001). El Límite Superior de Ingesta Tolerable (UL) es el nivel máximo de ingesta diaria que es improbable que implique de efectos adversos secundarios.

#### **3.4.2. Ba (Bario).**

El bario presenta un Límite de Riesgo Mínimo (‘*Minimal Risk Level*’ = MRL). Esta medida es una estimación de la exposición humana diaria a una sustancia sin riesgo de ocasionar efectos adversos no carcinogénicos. La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) ha señalado un MRL para la exposición oral al bario de 0,2 mg/kg de peso corporal/día (NTP, 1994). Para una persona de 70 kg esto corresponde a 14 mg/día.

#### **3.4.3. Co (Cobalto).**

Para el cobalto se ha establecido un MRL para la exposición oral de duración intermedia de 0,01 mg/kg de peso corporal/día (Davis y Fields, 1958). Para una persona de 70 kg correspondería a 0,7 mg/día.

#### **3.4.4. Cr (Cromo).**

El cromo es un oligoelemento indispensable para el metabolismo de la glucosa, colesterol y ácidos grasos. La FESNAD ha establecido una IDR para el cromo para niños (0-9 años) de 0,2-15 µg/día, para hombres (> 10 años): 25-35 µg/día y para mujeres (> 10 años): 20-25 µg/día.

#### **3.4.5. Cu (cobre).**

El cobre es un elemento esencial presente en todos los tejidos corporales, aunque la distribución varía con la edad, el estado fisiológico y la dieta. El hígado humano contiene los mayores niveles de cobre corporal, 15%, seguido por el cerebro y el músculo (O’Dell, 1981; Linder, 1988). La FESNAD ha publicado valores del IDR del cobre, establece para niños (0-9 años) 0,3-0,7 mg/día y para adultos (>10 años) 1-1,1 mg/día.

#### **3.4.6. Fe (Hierro).**

En Canarias, el 58,8% de las mujeres y el 12,6% de los hombres presentan riesgo de ingesta inadecuada de hierro (Rubio, 2002). Los valores de IDR proporcionados por la FESNAD son de 4,3-9 mg/día para niños (0-9 años), de 9-12 mg/día para hombres (> 10 años) y 10-18 mg/día para mujeres (> 10 años).

#### **3.4.7. Li (Litio).**

El litio está presente en todos los órganos y tejidos. Sin embargo, no tiene función biológica conocida y no parece ser un elemento esencial para la vida (Lenntech, 2007). La EPA (*Environmental Protection Agency*) señala una dosis de referencia provisional para la exposición subcrónica y crónica de litio (RfD) de 2µg/kg de peso/día. Para una persona de 70 kg correspondería a 140 µg/día.

#### **3.4.8. Mn (Manganeso).**

El manganeso se encuentra en la naturaleza generalmente combinado en forma de óxidos. Está ampliamente distribuido, detectándose en cualquier tipo de alimento o bebida. La IDR varía según el individuo, para niños (0-9 años) se ha establecido en 0,003-1,5 mg/día, para hombre (>10 años) en 1,9-2,3 mg/día y para mujeres (> 10 años) en 1,6-1,8 mg/día.

#### **3.4.9. Mo (Molibdeno).**

En molibdeno el valor IDR establecido por la FESNAD para niños (0-9 años) es de 2-22 µg/día y para adultos (>10 años) es de 34-45 µg/día.

#### **3.4.10. Ni (Níquel).**

El níquel no se bioacumula en cantidades significativas en los organismos acuáticos (McGeer *et al.*, 2003). Se ha establecido un nivel de ingesta tolerable (TDI) de 22 µg/kg de peso corporal/día (WHO, 2005). Para una persona adulta de 70 kg sería 1540 µg/día.

#### **3.4.11. Sr (Estroncio).**

El estroncio se encuentra ligado al calcio. Es retenido por plantas acuáticas y terrestres, concentrándose en los huesos de los animales que se alimentan de ellas. La EPA ha establecido un MRL para el estroncio de 2,0 mg/kg de peso/ día para la exposición oral de duración intermedia. Para una persona de 70 kg esto correspondería a 140 mg/día.

#### **3.4.12. V (Vanadio).**

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido. En general, las algas e invertebrados marinos contienen niveles más altos de este metal que las plantas y los animales terrestres. La ATSDR ha derivado un MRL para la exposición oral de duración intermedia al vanadio de 0,01 mg/kg de peso corporal/día (Fawcett *et al.*, 1997). Para una persona de 70 kg correspondería a 0,7 mg/kg.

### **3.4.13. Zn (Zinc).**

El zinc es un elemento esencial en los organismos, está ampliamente distribuido en la naturaleza, aunque no es abundante. Es el segundo micronutriente en cantidad total en el organismo, superado por el hierro (Kido *et al.*, 1988). La IDR de zinc recomendadas por la FESNAD es de 3-6,5 mg/día en niños, 8-11 mg/día en hombre (>10 años) y de 7-8 mg/día en mujeres (>10 años).

## **4. MATERIAL Y MÉTODOS.**

### **4.1. Especie de estudio.**

#### **4.1.1. Descripción de la especie.**

*Patella aspera* Röding, 1798, comúnmente llamada lapa blanca, debido a que el pie es de color claro (blanquecino, amarillento o anaranjado). La concha presenta costillas radiales numerosas, muy finas y rugosas, formando un borde muy aserrado. La coloración externa de la concha es normalmente blanquecina-grisácea, aunque la mayoría de las veces presenta cobertura algal. Talla máxima: 11 cm. Distribución: Desde el Atlántico Noreste (Noruega, Gran Bretaña, Irlanda), incluyendo el Mediterráneo, hasta las costas africanas (Angola). Canarias (todas las islas e islotes), Azores, Madeira e Islas Salvajes.

*Patella candei crenata* d'Orbigny, 1840, también llamada lapa negra, debido al color oscuro del pie. La concha presenta costillas radiales anchas alternando grandes y pequeñas en número variable. Posee un borde lobulado y no se observan líneas de crecimiento. La coloración externa es variable, pudiendo ser marrón oscuro o verde-grisácea si no presenta cobertura algal. Talla máxima: 11 cm. Distribución: Canarias (todas las islas e islotes) e Islas Salvajes.

#### **4.1.2. Hábitat y ecología**

*P. aspera* y *P.c.crenata* se localizan sobre rocas en el intermareal, donde se alimentan de algas (son ramoneadores).

#### **4.1.3. Consideraciones sobre el consumo humano.**

*P.aspera* y *P.candei crenata* son las lapas que tienen mayor interés pesquero y frecuentemente se comercializan como *Patella sp.*

Durante 1994 y 1995 el Departamento de Biología Animal de la Universidad de La Laguna llevó a cabo, por encargo de la Consejería de Pesca y Transportes del Gobierno de Canarias, el cartografiado de la distribución, biología y evaluación de los recursos marisqueros de moluscos litorales (lapas, almeja del país y mejillón).

Entre los resultados aportados por este estudio destacaban las recomendaciones de gestión para las diferentes especies estudiadas. En el caso de las lapas de pie negro y de pie blanco eran las siguientes:

- Veda en los meses de máxima actividad reproductora en todas las islas, desde septiembre hasta abril (ambos inclusive), como medida inicial para proteger el periodo de madurez y freza.
- Prohibir las capturas realizadas en la zona submareal.
- Establecer una talla mínima de captura de 4 cm para ambas especies.

- Establecer una talla máxima de captura de 7 cm, con el fin de proteger a los individuos con alta capacidad reproductora.
- Limitar el peso máximo de captura por pescador y día a 3 kg
- Establecer zonas de veda permanente, en número y extensión dependientes del tamaño de la isla y la complejidad de cada una.
- Prohibir la exportación y la importación de todas las especies de lapas en las islas.

La Orden 2492/2011 de 2 de mayo, fija 45 mm como talla mínima de recolección para ambas especies

## 4.2. **Diseño experimental.**

### 4.2.1. **Zona de estudio.**

Para el presente TFG se ha contado con ejemplares para el estudio procedentes de 4 zonas costeras diferente de Tenerife, Islas Canarias, España. Se muestrearon ejemplares procedentes de Buenavista y el Puerto de la Cruz, localizados en la zona norte de la isla, mientras que para la zona este-sur, tomamos ejemplares procedentes de Santa Cruz y Las Eras.



Figura 1: Zonas de muestreo de los ejemplares

En este estudio se estudiaron un total de 75 muestras, de las cuales 37 son de *P. aspera* y 38 de *P. candei crenata*:

- Buenavista: 12 muestras de *P. aspera* y 13 de *P. candei crenata*
- Santa Cruz: 8 muestras de *P. aspera* y 8 de *P. candei crenata*
- Puerto de la Cruz: 9 muestras de *P. aspera* y 8 de *P. candei crenata*
- Las Eras: 8 muestras de *P. aspera* y 9 de *P. candei crenata*

#### **4.2.2. Procedimientos de laboratorio.**

El procedimiento de laboratorio consta de la obtención, la preparación y el análisis de las muestras.

##### **4.2.2.1. Preparación y procesado de las muestras.**

Material utilizado: Balanza de precisión, cuchillo, pocillos de porcelana (limpios y exentos de metales y agua), libreta de estadillos y lápiz.

Para la preparación de las muestras se mide la longitud, anchura y altura de la concha. Una vez tomadas estas medidas se procede a obtener el peso húmedo, el menor peso obtenido fue de 0.27g, mientras que el mayor fue de 9.212 g. Para el estudio no se analizan los ejemplares como tal en caso de no alcanzar 8 g (cantidad mínima de partida), sino que se elige un grupo de lapas que presenten un tamaño similar, hasta que se llegue a ese mínimo de 8 g.

Para preparar las muestras para análisis se usaron los siguientes materiales: Balanza de precisión, pocillos de porcelana, estufa, horno mufla, placa calefactora, matraces aforado de 25 mL, varilla de vidrio, embudo, papel de filtro y frascos estériles de polipropileno.

Y las siguientes disoluciones:

- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) Suprapur® MERCK al 65%.
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) Suprapur® MERCK al 1,5%.

Las muestras se colocaron en los pocillos de porcelana y se introdujeron en la estufa a 70° C durante 24 horas, para asegurarse de eliminar su contenido en agua (humedad) y medimos el peso seco. A continuación, se introdujeron los pocillos en el horno mufla durante 48 horas; el horno se programa para que se alcance una temperatura de 450°C ± 25°C en las primeras 24 horas y se mantiene a esa temperatura durante otras 24 horas (un total de 48 horas). El control de la temperatura es muy importante ya que si se eleva muy rápidamente se forma una costra y el material no se mineraliza correctamente.

Normalmente, tras esta primera incineración no se obtienen cenizas blancas, por lo que es necesario añadir a los pocillos con las muestras unas gotas de HNO<sub>3</sub> al 65%, se dejaban secar en la placa calefactora o en la estufa hasta su completa evaporización y se volvía a introducir en el horno mufla durante 24 horas, elevando la temperatura hasta los 450° C ± 25° C durante 12 horas y manteniéndola durante las 12 horas siguientes. Esta segunda incineración puede ser más brusca debido a que con la primera ya se ha eliminado prácticamente toda la materia orgánica y no tenemos que preocuparnos de que se forme una costra en las muestras. Tras la segunda incineración, se obtienen cenizas

completamente blancas. En todas las muestras se obtuvo las cenizas blancas después del segundo periodo de incineración.

Las cenizas blancas se disolvieron en HNO<sub>3</sub> al 1,5%, y se calientan con la ayuda de la placa calefactora para una mejor disolución. Las cenizas disueltas se filtraron y se pasaron a un matraz aforado de 25 mL, se enrasó hasta los 25 mL con HNO<sub>3</sub> al 1,5%. Finalmente, se pasaron las muestras a los frascos estériles de polipropileno y se etiquetaron para su análisis mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

#### **4.2.2.2. Análisis estadístico de las muestras.**

Una vez obtenidos todos los datos de las concentraciones de los metales pesados se procedió al análisis estadístico de estas utilizando el programa estadístico IBM Statistic SPSS 22.0.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **5.1. Resultados de concentración de metales pesados por especie.**

La concentración media de los de metales pesados en *P. aspera* y *P. candei crenata* se muestran en la tabla 1.

		<i>P. aspera</i> Media ± desv. est. (mg/kg)	<i>P. candei crenata</i> Media ± desv. est. (mg/kg)
Metales pesados tóxicos	Pb	0,217 ± 0,15	0,206 ± 0,205
	Cd	0,394 ± 0,239	0,257 ± 0,19
	Al	10,34 ± 5,738	9,441 ± 6,127
Macronutrientes	Ca	2398,916 ± 1181,058	1675,063 ± 565,211
	K	1876,17 ± 290,438	1706,148 ± 370,46
	Mg	703,722 ± 134,264	632,69 ± 163,824
	Na	1940,444 ± 493,334	1769,222 ± 371,311
Micronutrientes	B	1,602 ± 0,594	1,245 ± 0,377
	Ba	0,312 ± 0,134	0,339 ± 0,3
	Co	0,044 ± 0,022	0,047 ± 0,035

Cr	0,339 ± 0,318	0,214 ± 0,177
Cu	1,235 ± 0,438	1,157 ± 0,569
Fe	67,471 ± 27,526	80,841 ± 38,851
Li	0,528 ± 0,216	0,543 ± 0,387
Mn	1,04 ± 0,523	1,123 ± 0,756
Mo	0,132 ± 0,023	0,081 ± 0,013
Ni	0,297 ± 0,14	0,372 ± 0,213
Sr	0,916 ± 2,705	0,552 ± 1,91
V	0,385 ± 0,161	0,324 ± 0,298
Zn	3,965 ± 1,294	3,58 ± 0,687

Tabla 1: Concentración media ± desviación estándar (mg/kg) halladas en *P. aspera* y *P. candei crenata*

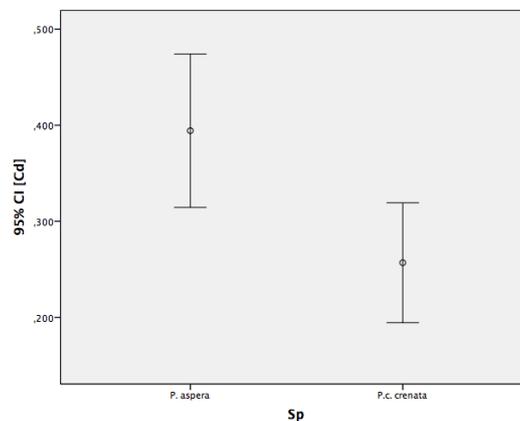
Para comprobar si los datos presentan normalidad se realizaron las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y homogeneidad de las varianzas mediante el estadístico de Levene. Los resultados mostraron la no normalidad de todos los datos, por lo tanto se pasó a realizar el test no paramétrico de U de Mann-Whitney.

El test U de Mann-Whitney reveló que no existen diferencias significativas para: Pb, Al, Mg, Na, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Sr y Zn. Mientras que los metales Cd, Ca, K, B, Mo y V si presentan diferencias significativas entre ambas especies de lapas.

### 5.1.1. Metales pesados tóxicos

De los tres metales tóxicos que estudiamos (Al, Cd y Pb), el Cd fue el único que presentó diferencias significativas, siendo más abundante en *P. aspera* (Gráfica 1).

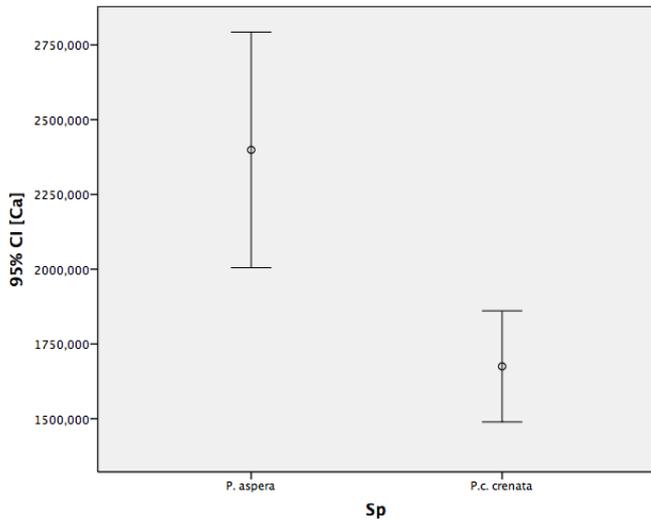
Gráfica 1: Concentración media de Cd (mg/kg) por especie



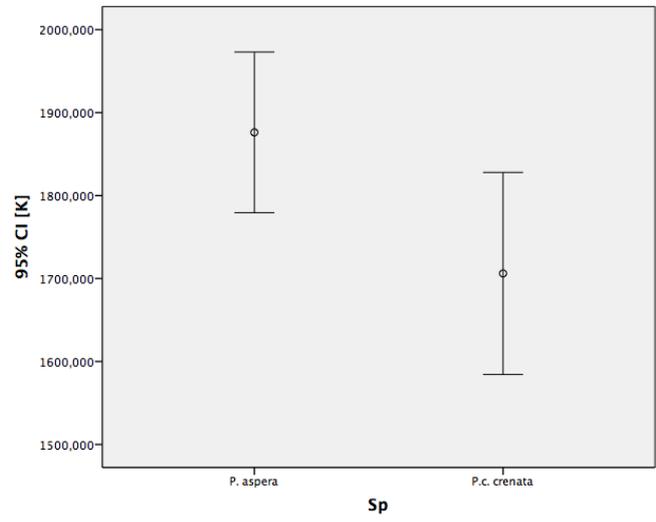
### 5.1.2. Metales macronutrientes.

El Ca y K presentan diferencias significativas entre ambas especies de lapas, siendo *P.aspera* la que tiene mayor contenido en ambos metales (Gráfica 2 y 3).

Gráfica 2: Concentración media de Ca (mg/kg) por especie.



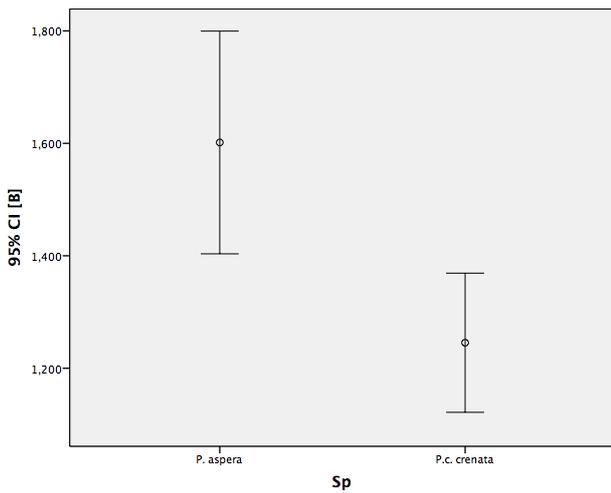
Gráfica 3: Concentración media de K (mg/kg) por especie.



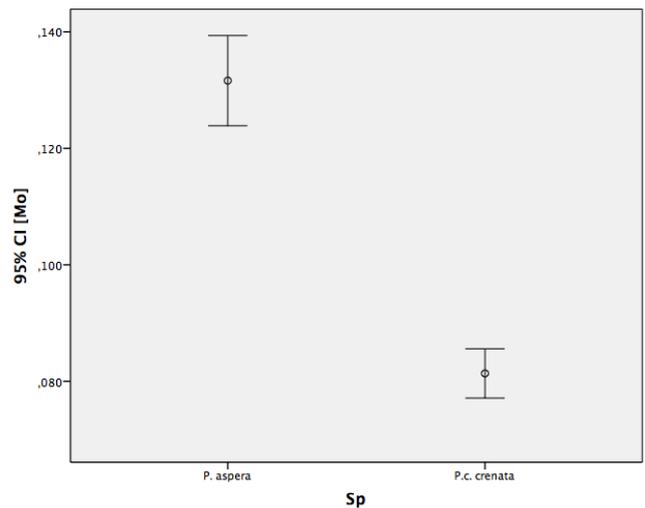
### 5.1.3. Metales micronutrientes y elementos traza.

El B, Mo y V son los micronutrientes que presentan diferencias significativas y se encuentran en mayor cantidad en *P. aspera* (Gráfica 4,5 y 6).

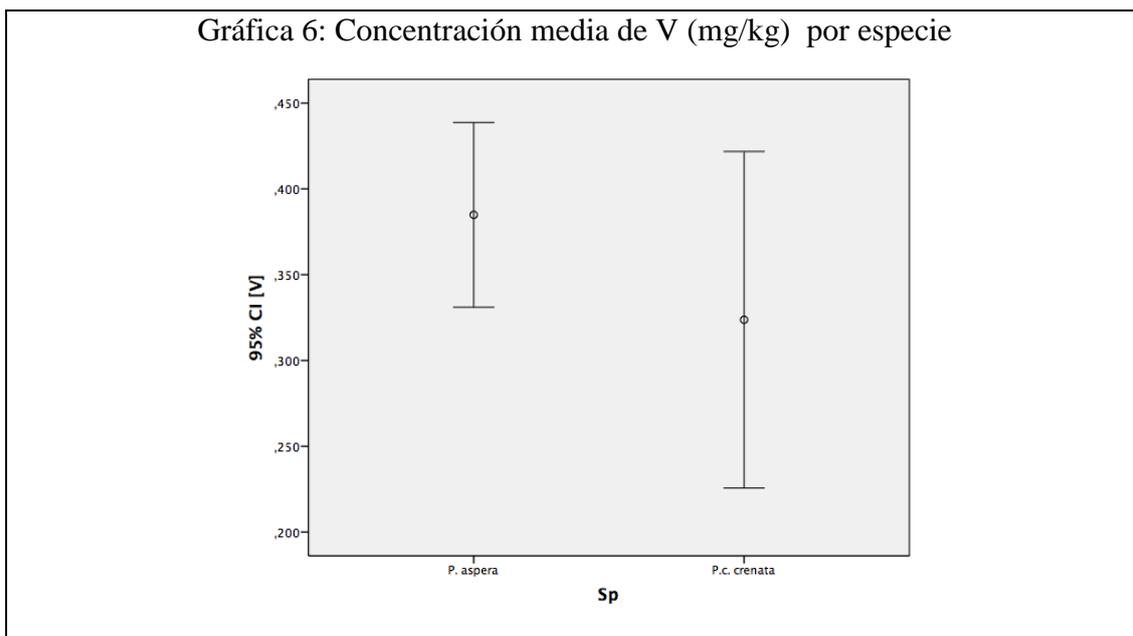
Gráfica 4: Concentración media de B (mg/kg) por especie.



Gráfica 5: Concentración media de Mo (mg/kg) por especie.



Gráfica 6: Concentración media de V (mg/kg) por especie



## 5.2. Resultados de concentración de metales pesados en *P. aspera* por zona.

Los ejemplares de diferentes localizaciones no están sometidos a los mismos factores ambientales ni al mismo riesgo de contaminación, por lo tanto sus concentraciones metálicas pueden variar. La concentración media de los de metales pesados en *P. aspera* se muestran en la Tabla 2.

<i>P.aspera</i>					
	Zona	Media ± desv. est. (mg/kg)		Zona	Media ± desv. est. (mg/kg)
Pb	1	0,255 ± 0,154	Cr	1	0,124 ± 0,072
	2	0,401 ± 0,073		2	0,17 ± 0,095
	3	0,095 ± 0,02		3	0,276 ± 0,13
	4	0,111 ± 0,009		4	0,834 ± 0,221
Cd	1	0,658 ± 0,124	Cu	1	1,2519 ± 0,662
	2	0,102 ± 0,011		2	1,413 ± 0,3
	3	0,482 ± 0,077		3	0,985 ± 0,225
	4	0,224 ± 0,032		4	1,275 ± 0,204
Al	1	8,58 ± 5,759	Fe	1	43,085 ± 16,832
	2	12,879 ± 4,335		2	82,167 ± 16,677
	3	14,06 ± 6,716		3	93,937 ± 31,582

	4	7,124 ± 3,178		4	63,398 ± 8,76
Ca	1	2630,434 ± 1417,729	Li	1	0,597 ± 0,244
	2	2985,547 ± 1241,955		2	0,477 ± 0,221
	3	1746,555 ± 736,736		3	0,436 ± 0,173
	4	2148,653 ± 876,474		4	0,561 ± 0,201
K	1	2181,998 ± 194,64	Mn	1	0,992 ± 0,288
	2	1726,019 ± 293,542		2	1,223 ± 0,275
	3	1792,315 ± 140,066		3	1,451 ± 0,822
	4	1676,404 ± 142,03		4	0,576 ± 0,108
Mg	1	768,08 ± 88,514	Mo	1	0,117 ± 0,025
	2	820,449 ± 115,147		2	0,144 ± 0,019
	3	668,158 ± 98,177		3	0,12 ± 0,011
	4	545,765 ± 33,773		4	0,15 ± 0,014
Na	1	2520,686 ± 200,554	Ni	1	0,369 ± 0,199
	2	1884,554 ± 327,36		2	0,346 ± 0,078
	3	1731,33 ± 223,611		3	0,253 ± 0,065
	4	1402,348 ± 157,366		4	0,195 ± ,022
B	1	1,106 ± 0,359	Sr	1	2,825 ± 4,249
	2	2,307 ± 0,409		2	0
	3	1,895 ± 0,48		3	0
	4	1,375 ± 0,231		4	0
Ba	1	0,217 ± 0,092	V	1	0,41 ± 0,183
	2	0,308 ± 0,104		2	0,372 ± 0,097
	3	0,346 ± 0,13		3	0,492 ± 0,132
	4	0,412 ± 0,136		4	0,268 ± 0,14
Co	1	0,049 ± 0,018	Zn	1	3,055 ± 0,579
	2	0,051 ± 0,015		2	5,825 ± 1,301
	3	0,051 ± 0,035		3	3,496 ± 0,495
	4	0,026 ± 0,009		4	3,942 ± 0,676

Tabla 2: Esta tabla muestra la concentración media ± desviación estándar (mg/kg) de los metales pesados en *P. aspera*, diferenciando las zonas de muestreo. La zona 1 corresponde a Buenavista, la zona 2 a Santa Cruz, la zona 3 a Las Eras y la zona 4 al Puerto de la Cruz.

Para comprobar si los datos presentan normalidad se realizaron las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y homogeneidad de las varianzas mediante el estadístico de Levene. Los resultados muestran normalidad para Al, K, Na Mo, V y Zn y la no normalidad para el resto.

Para Al, K, Na Mo, V y Zn se pasa a realizar un test ANOVA para analizar si hay diferencias significativas de concentración de metales pesados entre zonas de captura. El test ANOVA muestra que si existen diferencias significativas para estos metales.

En el caso del Al (Gráfica 7), las zonas del Puerto de la Cruz y Las Eras quedan bien diferenciadas entre ellas, mientras que Buenavista y Santa Cruz resultan como un grupo intermedio entre ellas.

Respecto al K (Gráfica 8), Las Eras, Santa Cruz y el Puerto de la Cruz forman un grupo que se diferencia bien de Buenavista.

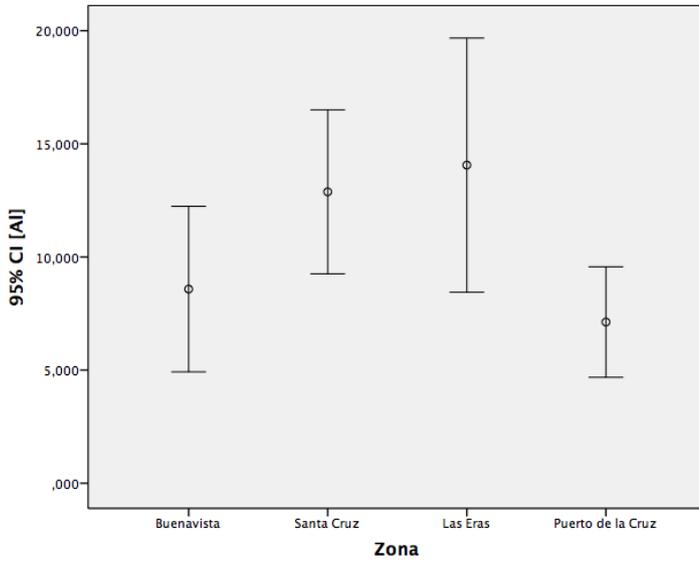
Para el Na (Gráfica 9), distinguimos tres grupos bien diferenciados entre ellos, uno formado por Las Eras y Santa Cruz, otro por el Puerto de la Cruz y el último formado por Buenavista.

Con el Mo (Gráfica 10) tenemos dos grupos bien diferenciados, por un lado Buenavista y Las Eras y por otro lado, Santa Cruz y el Puerto de la Cruz.

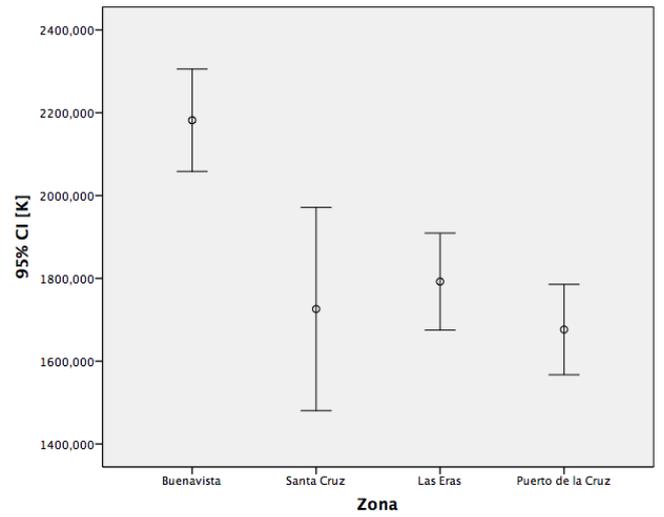
Para el V (Gráfica 11), el Puerto de la Cruz y Las Eras quedan bien diferenciados entre ellos, mientras que Santa Cruz y Buenavista quedan como un grupo intermedio que no se diferencian significativamente de ellos.

Para el Zn (Gráfica 12), Santa Cruz queda bien diferenciado del resto de las zonas.

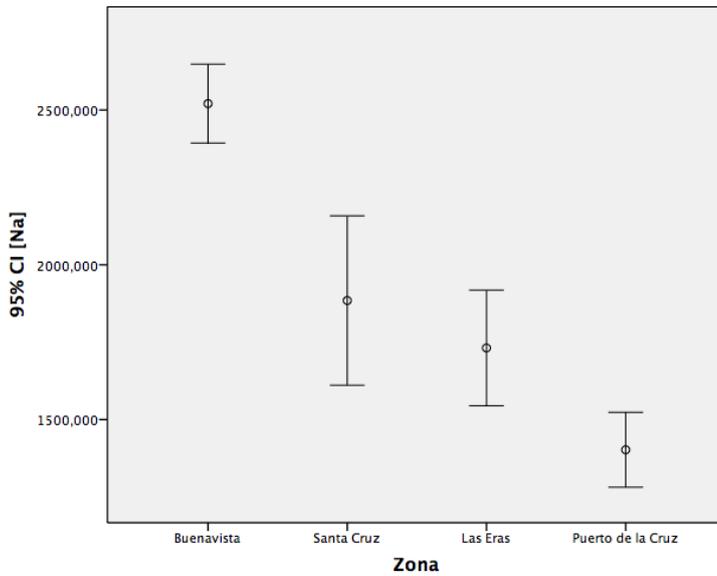
Gráfica 7: Concentración media de Al (mg/kg) en *P. aspera*.



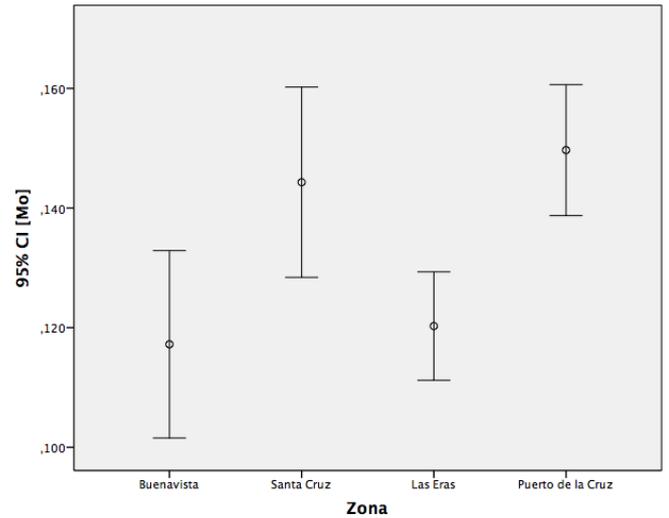
Gráfica 8: Concentración media de K (mg/kg) en *P. aspera*.



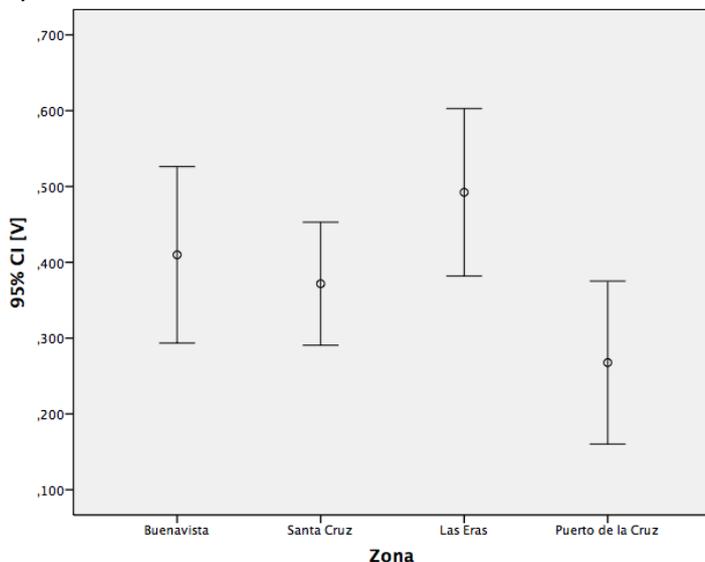
Gráfica 9: Concentración media de Na (mg/kg) en *P. aspera*.



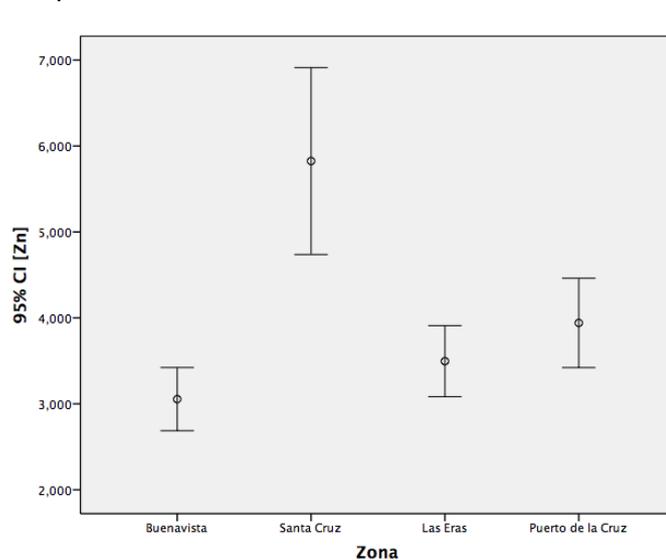
Gráfica 10: Concentración media de Mo (mg/kg) en *P. aspera*.



Gráfica 11: Concentración media de V (mg/kg) en *P. aspera*.



Gráfica 12: Concentración media de Zn (mg/kg) en *P. aspera*.



Para los metales que no mostraron normalidad en los datos se realiza el test de Kruskal-Wallis.

El test señala la existencia de diferencias significativas para Pb, Cd, Mg, B, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni y Sr. A los datos de estos metales se les aplica la prueba U de Mann-Whitney, para mostrar entre que localizaciones se producen estas diferencias significativas. Por otro lado, aparecen diferencias no significativas para Ca, Cu y Li.

Para el Pb (Gráfica 13), Las Eras y el Puerto de la Cruz forman un grupo, que se diferencia significativamente de Buenavista y de Santa Cruz.

Par el Cd (Gráfica 14), todas las zonas están bien diferenciadas unas de otras.

En el caso del Mg (Gráfica 15), Buenavista y Santa Cruz forman un grupo, mientras que Las Eras y el Puerto de la Cruz se diferencian significativamente del resto.

Para el B (Gráfica 16), se forman dos grupos bien diferenciados, el primero compuesto por el Puerto de la Cruz y Buenavista y el segundo por Santa Cruz y Las Eras.

Con respecto al Ba (Gráfica 17), Buenavista está bien diferenciada del resto.

Con el Co (Gráfica 18), El Puerto de la Cruz está bien diferenciado del resto.

En el caso del Cr (Gráfica 19), distinguimos tres grupos bien diferenciados entre ellos, Buenavista y Santa Cruz forman un grupo, las Eras forma otro y el último lo compone el Puerto de la Cruz.

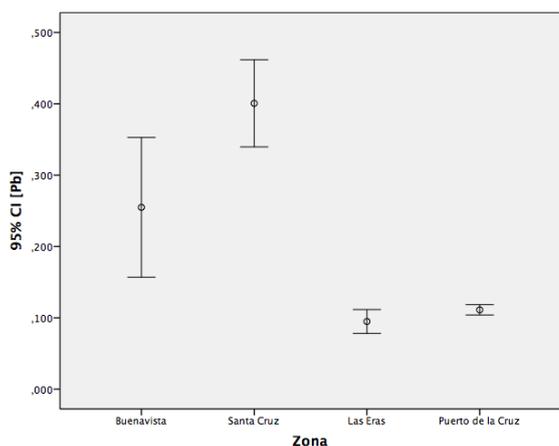
Para el Fe (Gráfica 20), Santa Cruz y las Eras forman un grupo, Buenavista otro y el Puerto de la Cruz también queda diferenciado del resto.

Respecto al Mn (Gráfica 21), Buenavista, Santa Cruz y Las Eras forman un grupo que se diferencia significativamente del Puerto de la Cruz.

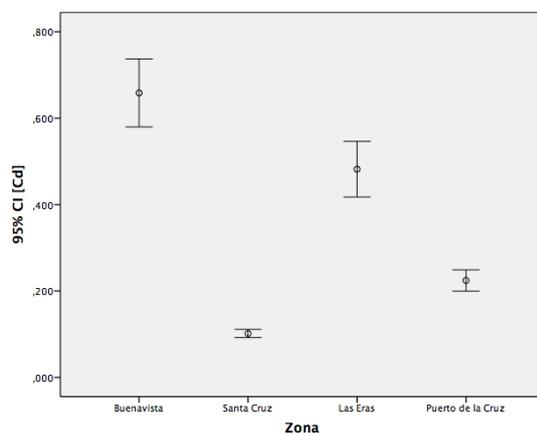
Para el Ni (Gráfica 22), El Puerto de la Cruz queda significativamente diferenciado del resto.

En *P. aspera* el Sr (Gráfica 23) sólo fue detectado en las muestras de Buenavista debido a una polución local, en el resto de zonas se encuentra por debajo del límite de detección.

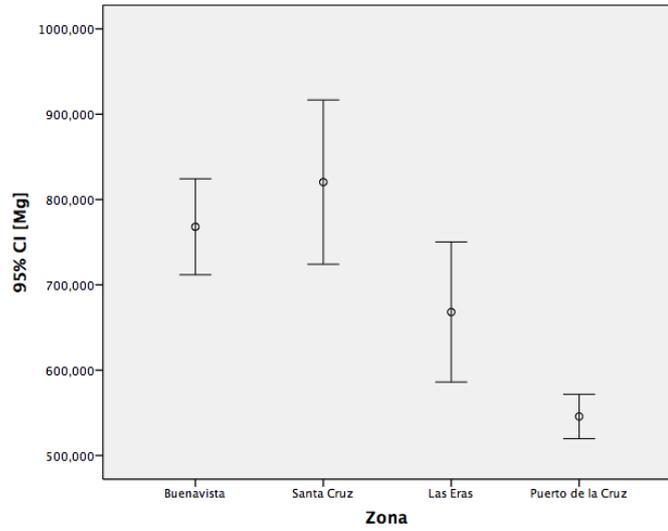
Gráfica 13: Concentración media de Pb (mg/kg) en *P. aspera*.



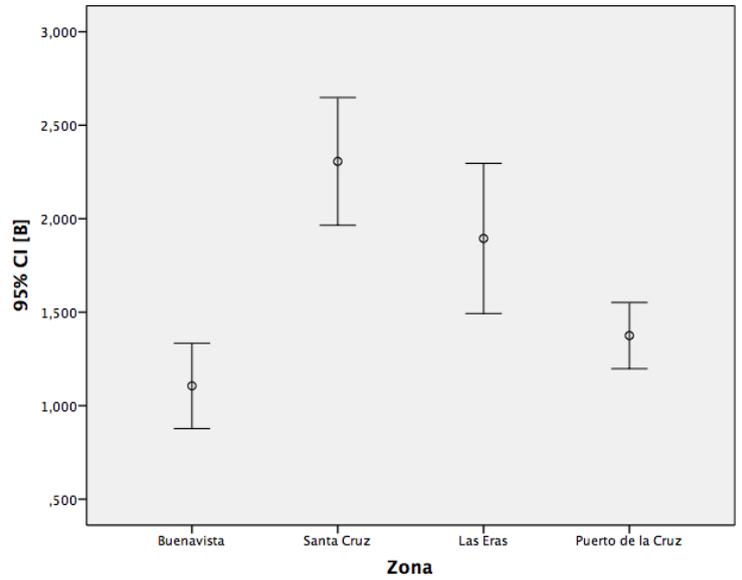
Gráfica 14: Concentración media de Cd (mg/kg) en *P. aspera*.



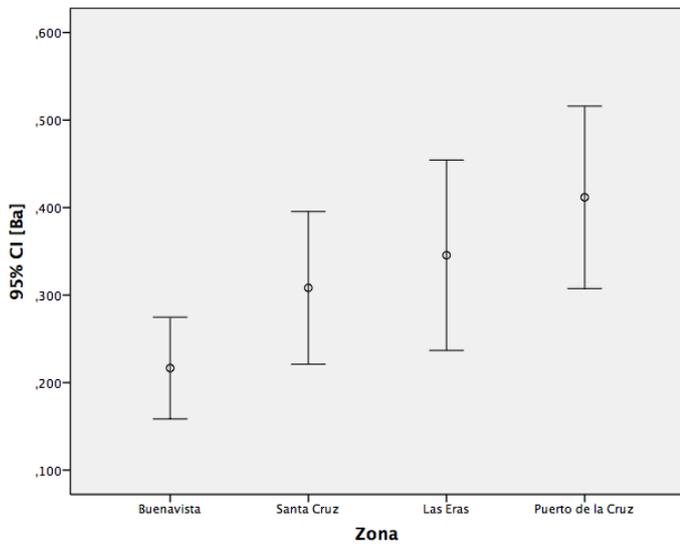
Gráfica 15: Concentración media de Mg (mg/kg) en *P. aspera*.



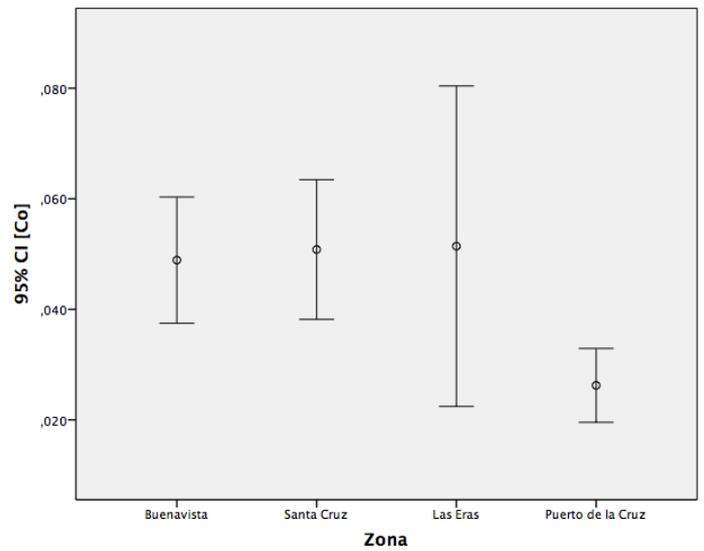
Gráfica 16: Concentración media de B (mg/kg) en *P. aspera*.



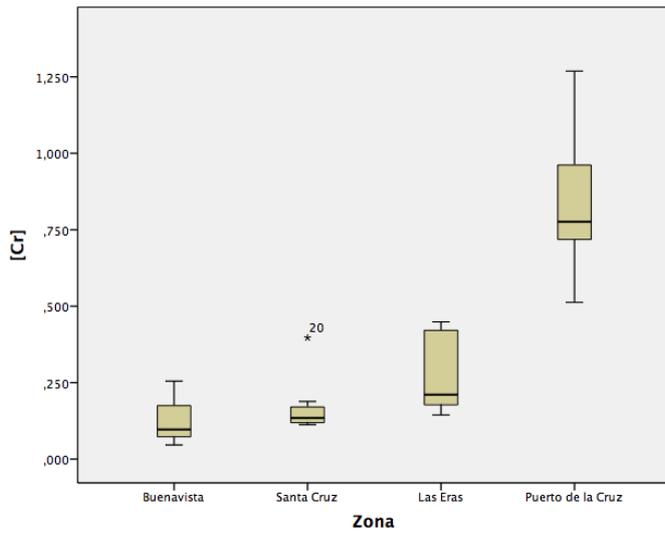
Gráfica 17: Concentración media de Ba (mg/kg) en *P. aspera*.



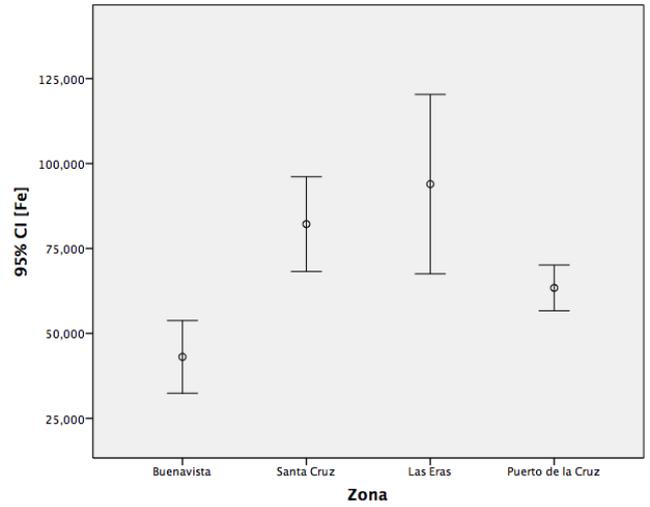
Gráfica 18: Concentración media de Co (mg/kg) en *P. aspera*.



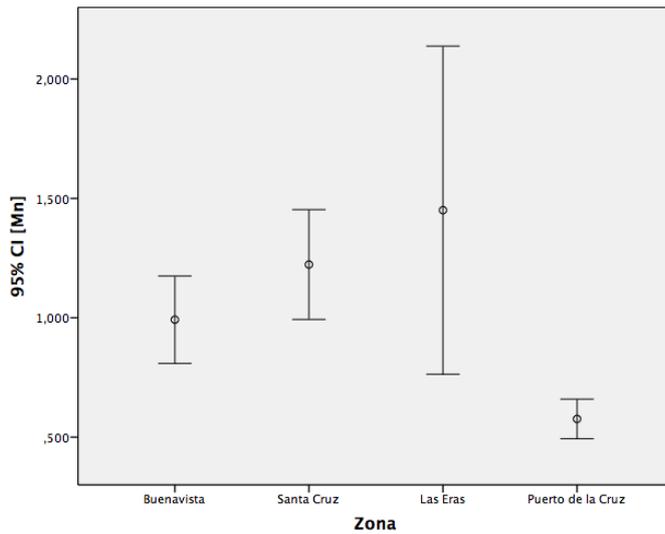
Gráfica 19: Concentración media de Cr (mg/kg) en *P. aspera*.



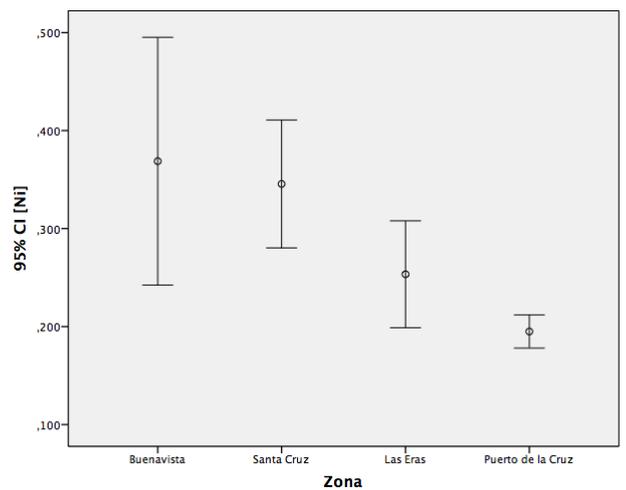
Gráfica 20: Concentración media de Fe (mg/kg) en *P. aspera*.



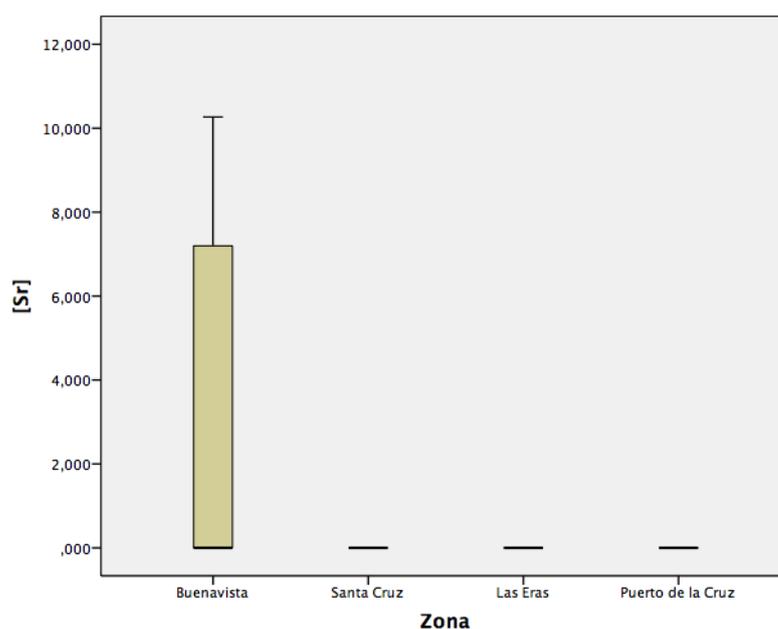
Gráfica 21: Concentración media de Mn (mg/kg) en *P. aspera*.



Gráfica 22: Concentración media de Ni (mg/kg) en *P. aspera*.



Gráfica 23: Concentración media de Sr (mg/kg) en *P. aspera*.



### 5.3. Resultados de concentración de metales pesados en *P. candei crenata* por zona.

La concentración media de los de metales pesados en *P. candei crenata* se muestran en la Tabla 3.

<i>P. candei crenata</i>					
	Zona	Media $\pm$ desv. est. (mg/kg)		Zona	Media $\pm$ desv. est. (mg/kg)
Pb	1	0,252 $\pm$ 0,267	Cr	1	0,237 $\pm$ 0,203
	2	0,156 $\pm$ 0,252		2	0,15 $\pm$ 0,104
	3	0,114 $\pm$ 0,0215		3	0,34 $\pm$ 0,212
	4	0,277 $\pm$ 0,065		4	0,124 $\pm$ 0,069
Cd	1	0,466 $\pm$ 0,119	Cu	1	1,347 $\pm$ 0,818
	2	0,278 $\pm$ 0,067		2	0,988 $\pm$ 0,157
	3	0,108 $\pm$ 0,022		3	0,864 $\pm$ 0,122
	4	0,041 $\pm$ 0,013		4	1,329 $\pm$ 0,53
Al	1	13,08 $\pm$ 6,468	Fe	1	73,309 $\pm$ 34,077
	2	12,347 $\pm$ 5,375		2	113,756 $\pm$ 56,053
	3	4,285 $\pm$ 1,358		3	75,721 $\pm$ 14,031

	4	5,4126 ± 2,727		4	61,17 ± 15,152
Ca	1	1601,018 ± 527,99	Li	1	0,69 ± 0,546
	2	1591,09 ± 506,276		2	0,386 ± 0,132
	3	1510,2 ± 405,971		3	0,466 ± 0,124
	4	2054,721 ± 733,421		4	0,558 ± 0,405
K	1	1883,912 ± 297,001	Mn	1	1,58 ± 0,843
	2	1662,221 ± 69,559		2	1,466 ± 0,667
	3	1387,557 ± 529,385		3	0,508 ± 0,122
	4	1785,289 ± 322,639		4	0,611 ± 0,108
Mg	1	714,89 ± 110,406	Mo	1	0,081 ± 0,015
	2	556,66 ± 211,302		2	0,081 ± 0,014
	3	517,313 ± 81,944		3	0,086 ± 0,007
	4	700,022 ± 151,147		4	0,0782 ± ,0127
Na	1	2080,751 ± 264,565	Ni	1	0,488 ± 0,23
	2	1547,215 ± 121,913		2	0,281± 0,06
	3	1402,167 ± 177,687		3	0,219 ± 0,047
	4	1879,8 ± 385,547		4	0,439 ± 0,274
B	1	1,278 ± 0,461	Sr	1	1,613 ± 3,065
	2	1,405 ± 0,201		2	0
	3	1,09 ± 0,186		3	0
	4	1,168 ± 0,485		4	0
Ba	1	0,509 ± 0,44	V	1	0,256 ± 0,111
	2	0,293 ± 0,13		2	0,674 ± 0,442
	3	0,224 ± 0,139		3	0,219 ± 0,082
	4	0,229 ± 0,146		4	0,146 ± 0,066
Co	1	0,071 ± 0,03	Zn	1	3,201 ± 0,62
	2	0,066 ± 0,032		2	3,53 ± 0,546
	3	0,016 ± 0,004		3	3,323 ± 0,211
	4	0,017 ± 0,005		4	4,51 ± 0,337

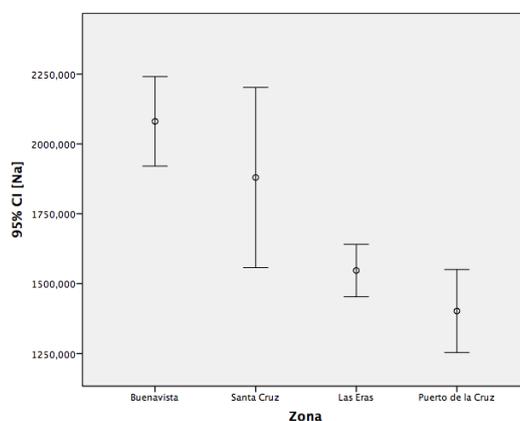
Tabla 3: Esta tabla muestra la concentración media ± desviación estándar (mg/kg) de los metales pesados en *P. candei crenata*, diferenciando las zonas de muestreo. La zona 1 corresponde a Buenavista, la zona 2 a Las Eras, la zona 3 al Puerto de la Cruz y la zona 4 a Santa Cruz.

Para comprobar si los datos presentan normalidad se realizaron las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y homogeneidad de las varianzas mediante el estadístico de Levene. Los resultados muestran normalidad para el Ca y Na y la no normalidad para el resto de los metales.

Para Ca y Na se pasa a realizar un test ANOVA para analizar si hay diferencias significativas de concentración de metales pesados entre zonas de captura. El test ANOVA muestra que si existen diferencias significativas para el Na, pero no para el Ca.

Para el Na (Gráfica 24), se diferencian significativamente dos grupos: el primero formado por Buenavista y Santa Cruz y el segundo compuesto por Las Eras y el Puerto de la Cruz.

Gráfica 24: Concentración media de Na (mg/kg) en *P. candei crenata*.



Para los metales que no mostraron normalidad en los datos se realiza el test Kruskal-Wallis. El test señala la existencia de diferencias significativas para Pb, Cd, Al, Mg, Co, Cr, Mn, Ni, V y Zn. A los datos de estos metales se les aplica la prueba U de Mann-Whitney, para mostrar entre que localizaciones se producen estas diferencias significativas. Por otro lado, aparecen diferencias no significativas para K, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mo y Sr.

Para el Pb (Gráfica 25), Buenavista, Santa Cruz y el Puerto de la Cruz forman un grupo que se diferencia significativamente de Las Eras.

En el caso del Cd (Gráfica 26), Cada zona queda significativamente diferenciada de las demás.

Respecto al Al (Gráfica 27), Buenavista y Las Eras forman un grupo que se diferencia significativamente de Santa Cruz y el Puerto de la Cruz.

Para el Mg (Gráfica 28), Buenavista y Santa Cruz forman un grupo, mientras que Las Eras y el Puerto de la Cruz se diferencian entre ellos.

Para el caso del Co (Gráfica 29), Buenavista y Las Eras forman un grupo que se diferencia de Santa Cruz y el Puerto de la Cruz.

Para el Cr (Gráfica 30), Buenavista, Santa Cruz y Las Eras forman un grupo que se diferencia significativamente del Puerto de la Cruz.

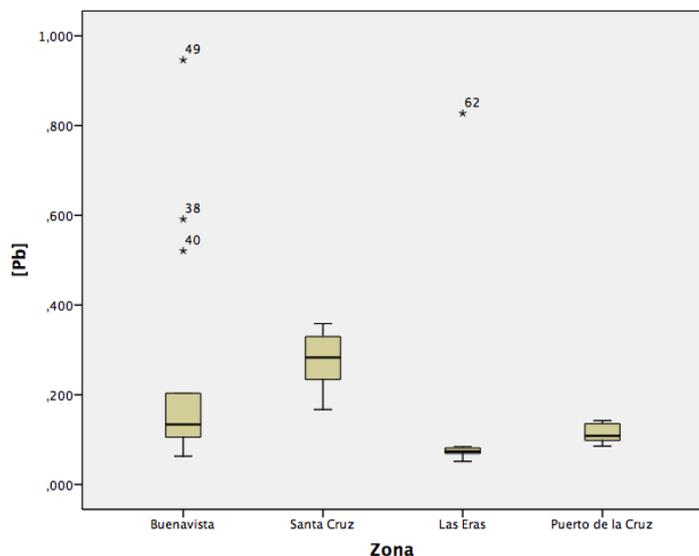
Respecto al Mn (Gráfica 31), Buenavista y Las Eras forman un grupo, mientras que Santa Cruz y el Puerto de la Cruz se diferencian de entre ellos.

Para el Ni (Gráfica 32), Santa Cruz y Las Eras forman un grupo, mientras que Buenavista y el Puerto de la Cruz quedan bien diferenciados.

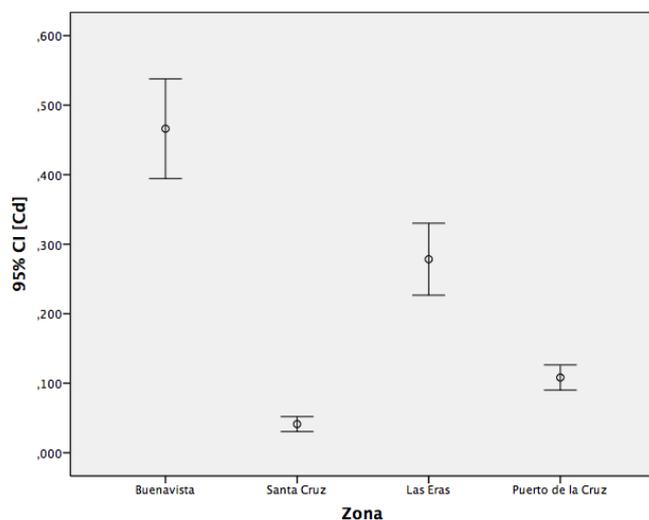
Con respecto al V (Gráfica 33), Buenavista, Santa Cruz y el Puerto de la Cruz forman un grupo que se diferencia significativamente de Las Eras.

Para el Zn (Gráfica 34), Buenavista, Las Eras y el Puerto de la Cruz forman un grupo que se diferencia significativamente de Santa Cruz.

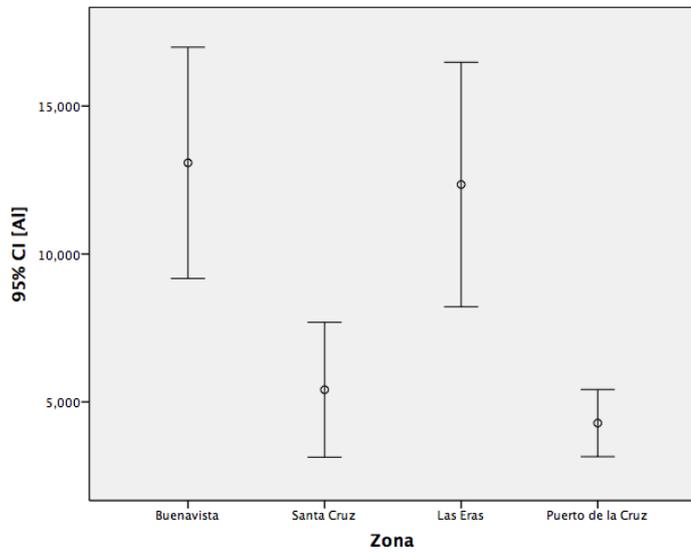
Gráfica 25: Concentración media de Pb (mg/kg) en *P. candei crenata*.



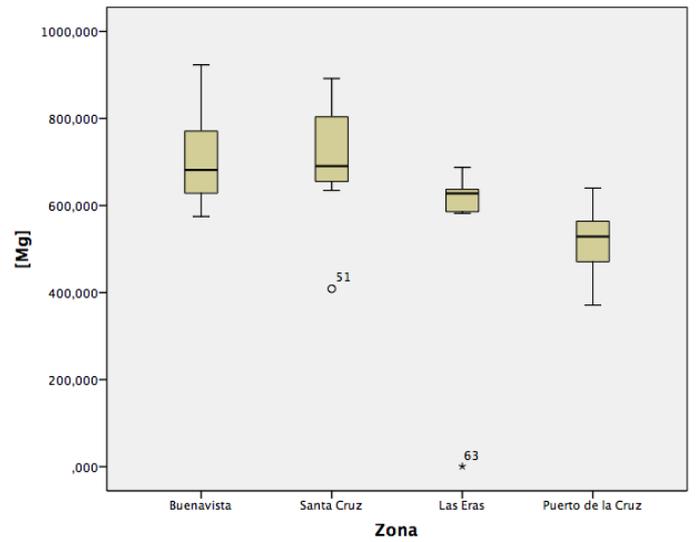
Gráfica 26: Concentración media de Cd (mg/kg) en *P. candei crenata*.



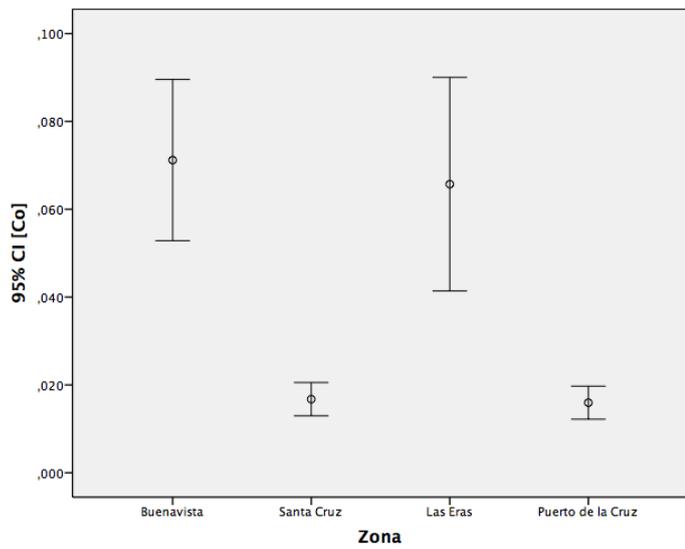
Gráfica 27: Concentración media de Al (mg/kg) en *P. candei crenata*.



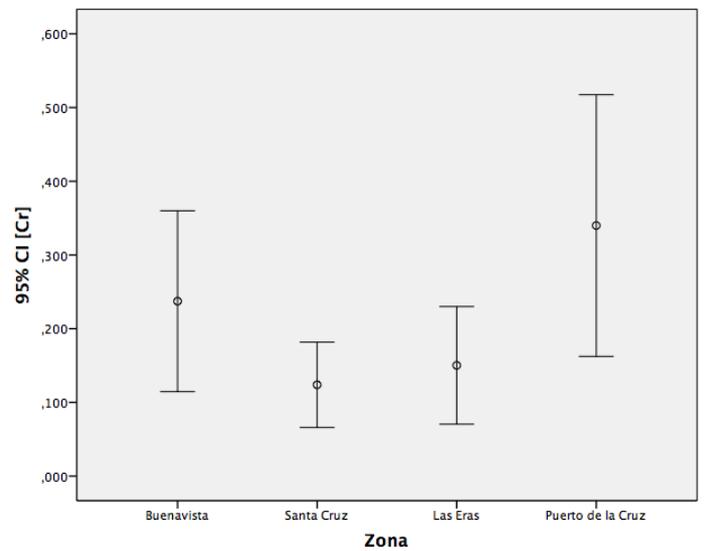
Gráfica 28: Concentración media de Mg (mg/kg) en *P. candei crenata*.



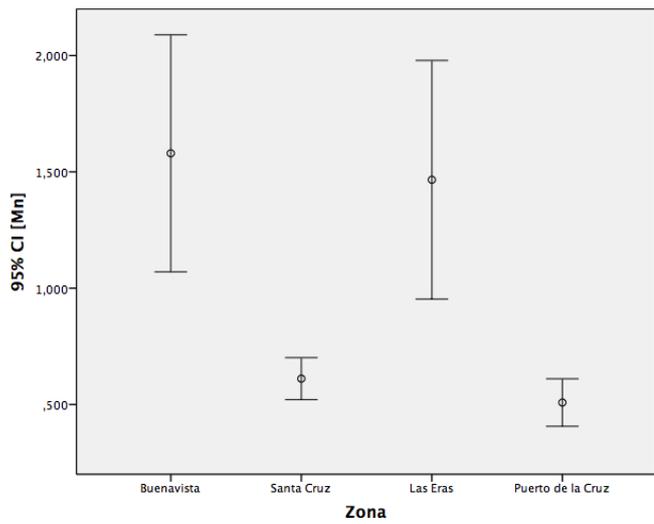
Gráfica 29: Concentración media de Co (mg/kg) en *P. candei crenata*.



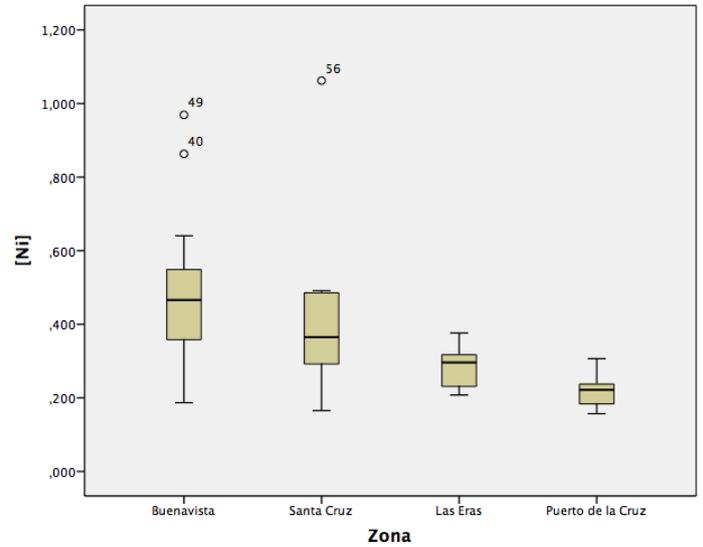
Gráfica 30: Concentración media de Cr (mg/kg) en *P. candei crenata*.



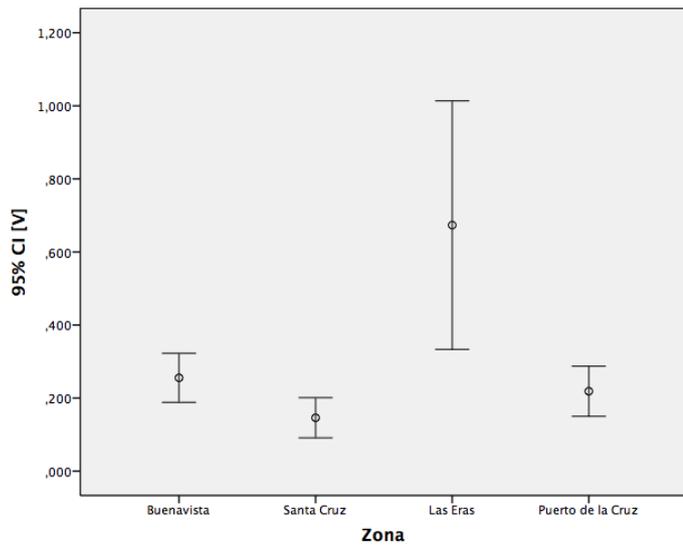
Gráfica 31: Concentración media de Mn (mg/kg) en *P. candei crenata*.



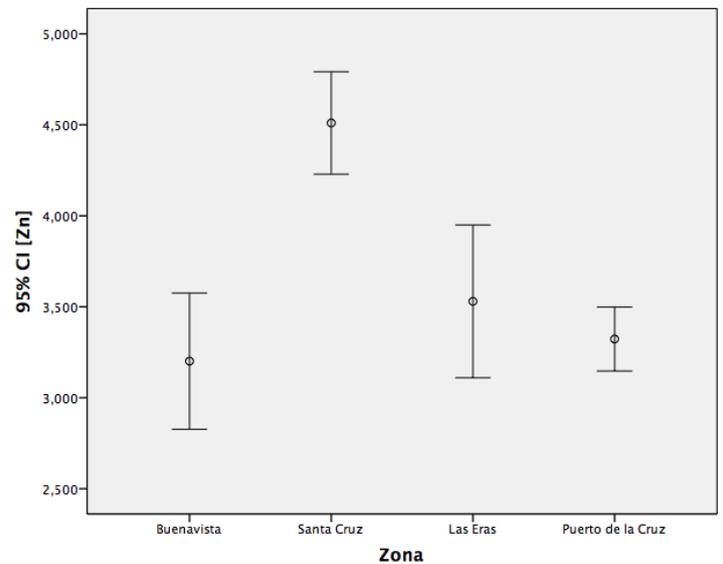
Gráfica 32: Concentración media de Ni (mg/kg) en *P. candei crenata*.



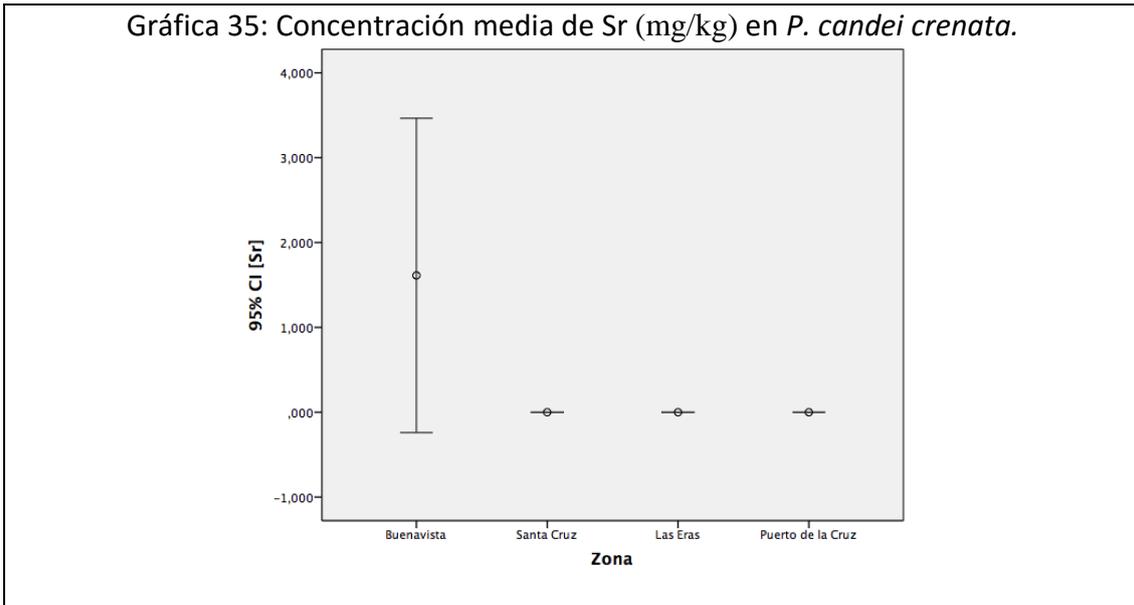
Gráfica 33: Concentración media de V (mg/kg) en *P. candei crenata*.



Gráfica 34: Concentración media de Zn (mg/kg) en *P. candei crenata*.



Al igual que ocurrió con *P. aspera*, el Sr (Gráfica 35), sólo se detectó en la zona de Buenavista



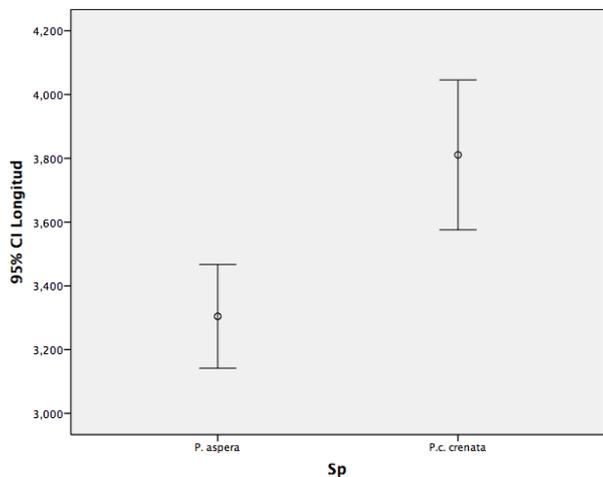
#### 5.4. Resultados de comparación de las tallas de *P. aspera* y *P. candei crenata*.

Para comprobar si los datos presentan normalidad se realizaron las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y de homogeneidad de las varianzas mediante el estadístico de Levene. Los resultados mostraron la no normalidad de los datos (longitud, altura y anchura), por lo tanto se pasó a realizar el test no paramétrico U de Mann-Whitney.

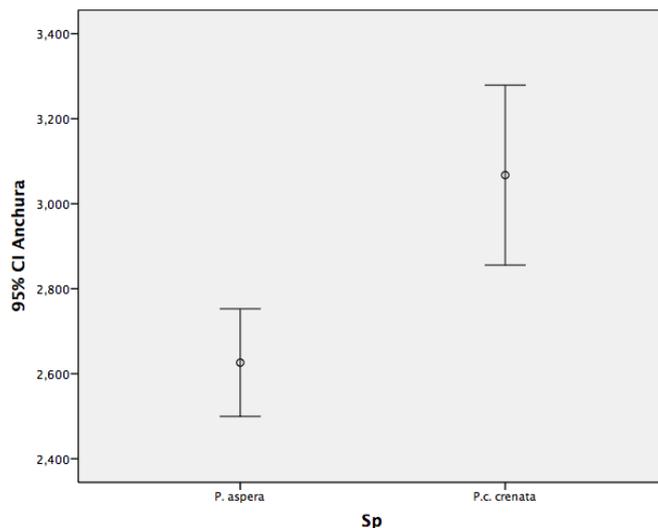
El test U de Mann-Whitney reveló que no existen diferencias significativas para la altura, pero sí para la longitud y la anchura.

Al comparar las medidas de las muestras de estudio (Gráficas 36, 37 y 38), concluimos que *P. candei crenata* presenta mayor talla que *P. aspera*, para las muestras recolectadas.

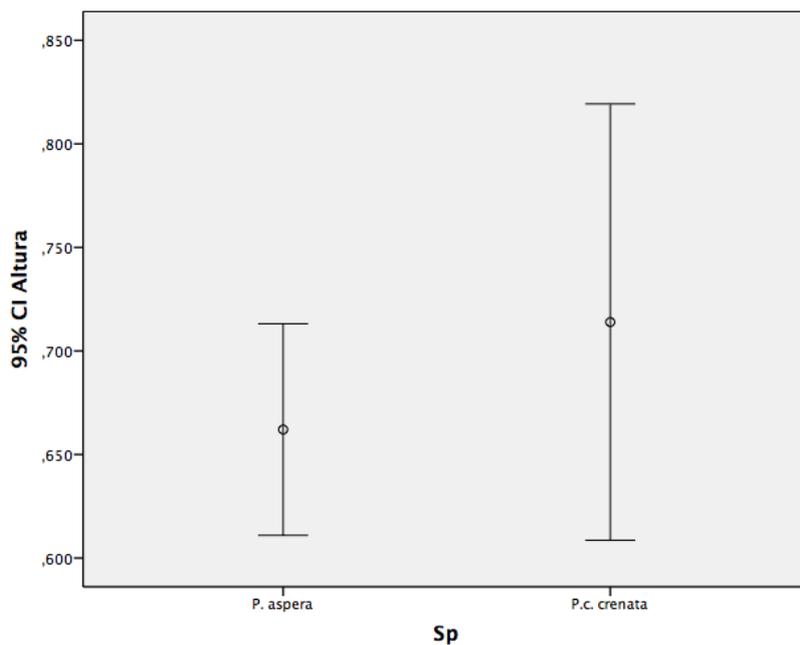
Gráfica 36: Comparación de longitud media (cm) de *P. aspera* y *P. candei crenata*



Gráfica 37: Comparación de anchura media (cm) de *P. aspera* y *P. candei crenata*.

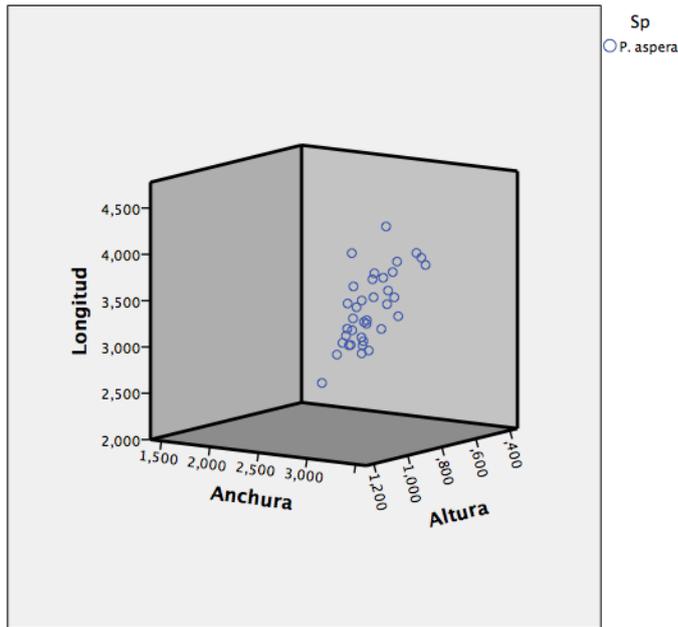


Gráfica 38: Comparación de la altura media (cm) de *P. aspera* y *P. candei crenata*



### 5.5. Resultados del estudio de correlaciones tallas/concentración metálica de *P. aspera*.

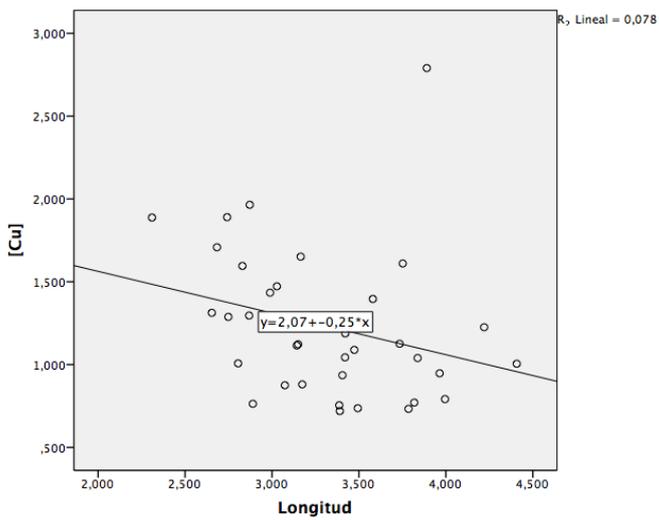
Procedemos a estudiar la correlación de las medidas de *P. aspera*. Concluimos mediante la Rho de Spearman que están correlacionadas de forma positiva tal y como se puede observar en la Gráfica 39.



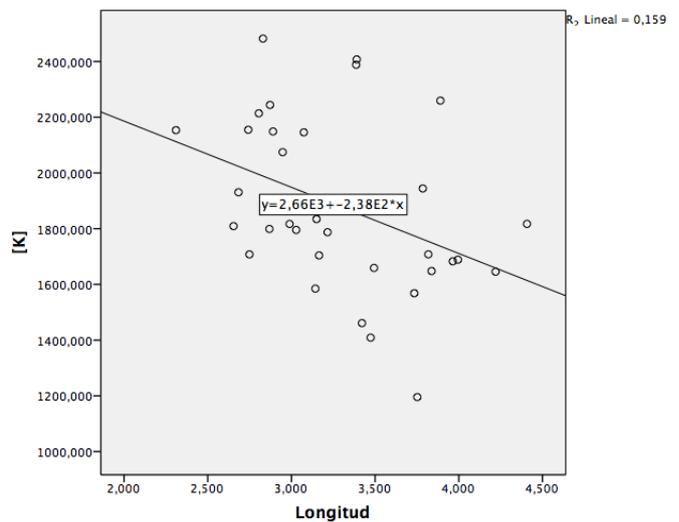
Gráfica 39: Resultado de la correlación de la longitud, anchura y altura de *P. aspera*.

Al estar las medidas fuertemente relacionadas, escogemos una de ellas (en nuestro caso la longitud) para comprobar si esta correlacionada con alguno de los metales. Concluimos mediante la Rho de Spearman que el Cu y el K lo están con  $\alpha = 0.01$  y que el Ca, Li y Na con  $\alpha = 0.05$  (Gráficas 40-44).

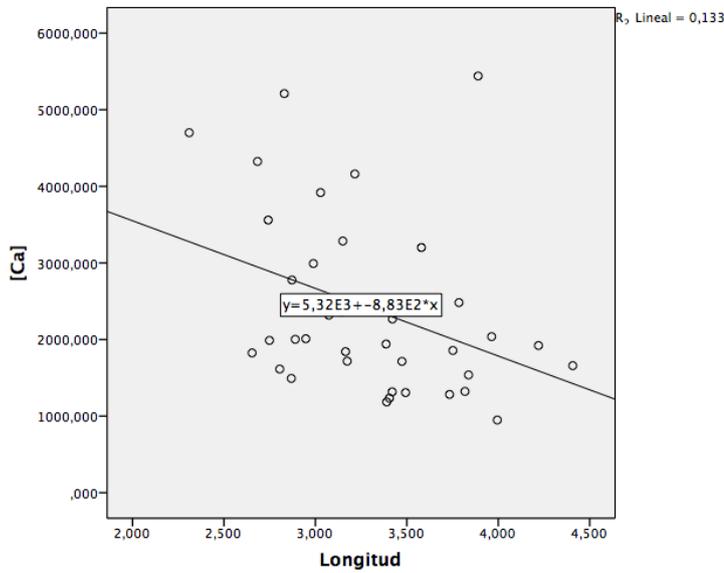
Gráfica 40: Resultado de la correlación del contenido en Cu y de la longitud en *P. aspera*.



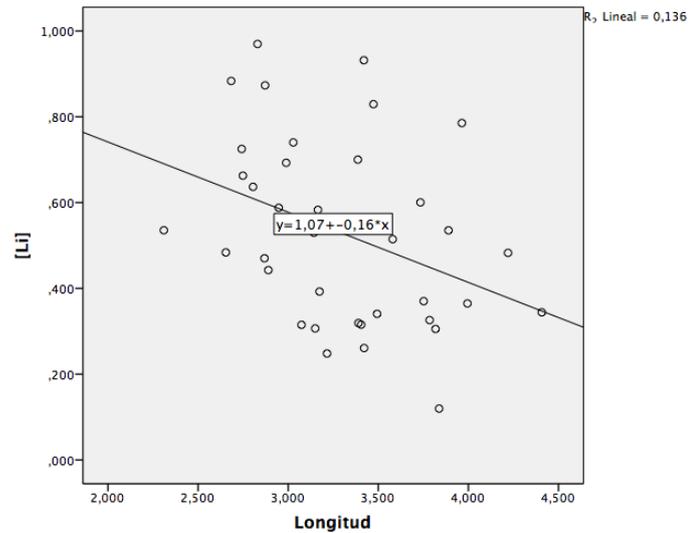
Gráfica 41: Resultado de la correlación del contenido en K y de la longitud en *P. aspera*.



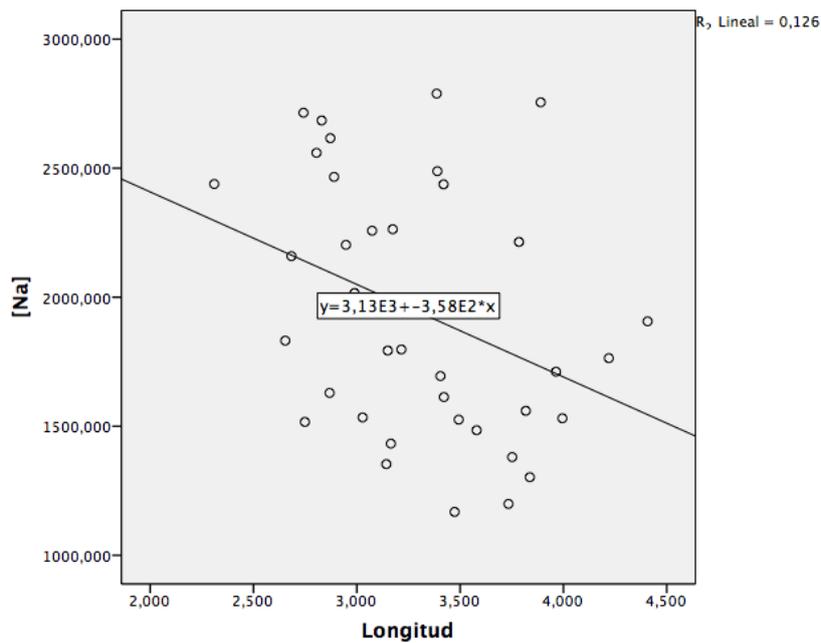
Gráfica 42: Resultado de la correlación del contenido en Ca y de la longitud en *P. aspera*.



Gráfica 43: Resultado de la correlación del contenido en Li y de la longitud en *P. aspera*.

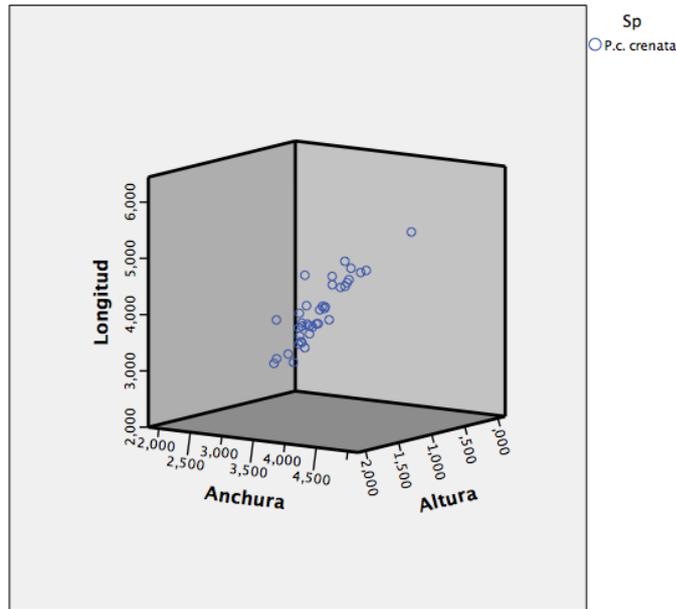


Gráfica 44: Resultado de la correlación del contenido en Na y de la longitud en *P. aspera*.



### 5.6. Resultados del estudio de correlaciones de las tallas/concentración metálica de *P. candei crenata*.

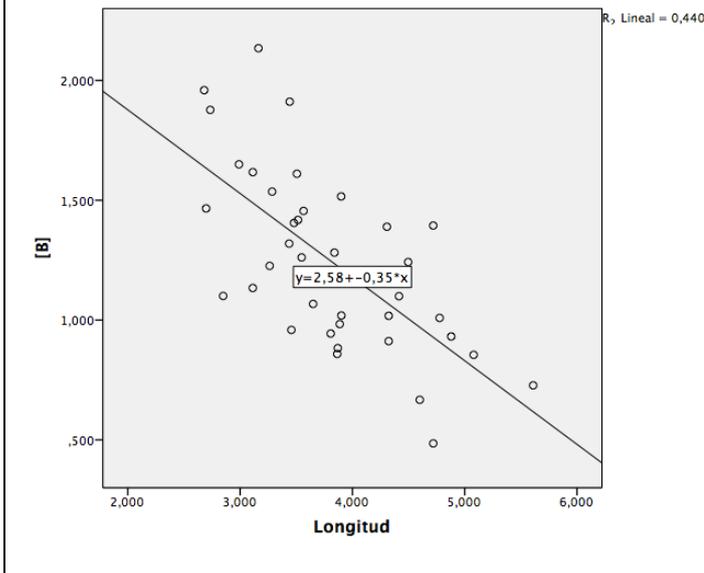
Procedemos a estudiar la correlación de las medidas de *P. aspera*. Concluimos mediante la Rho de Spearman que están correlacionadas de forma positiva (Gráfica 45).



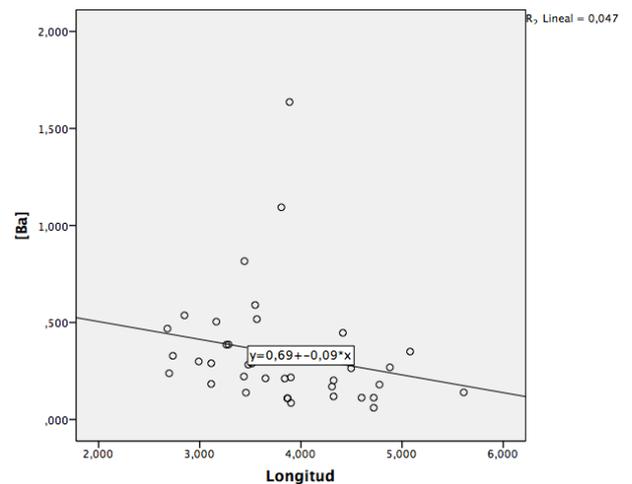
Gráfica 45: Resultado de la correlación de la longitud, anchura y altura de *P. candeii crenata*.

Al estar las medidas muy relacionadas, escogemos una de ellas (la longitud) para comprobar si esta correlacionada con alguno de los metales. Concluimos mediante la Rho de Spearman que el B, Ba, Fe y Mo lo están con  $\alpha = 0.01$  y que el Cr y Li lo están con  $\alpha = 0.05$  (Gráficas 46-51).

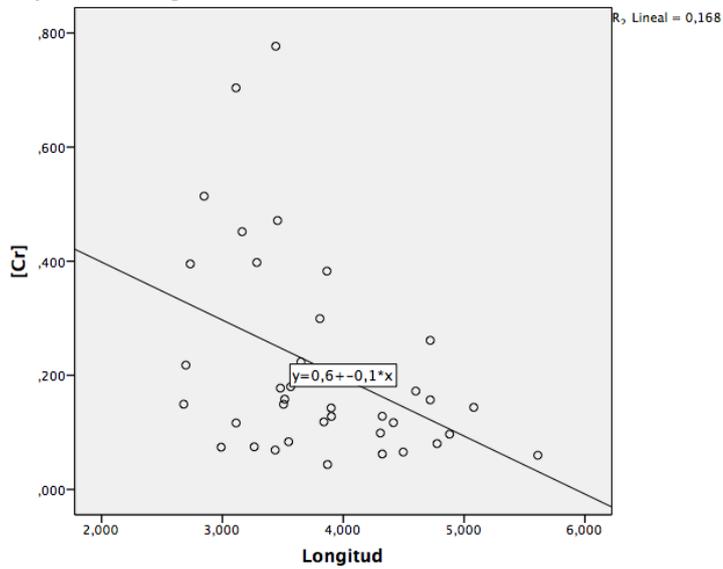
Gráfica 46: Resultado de la correlación del contenido en B y de la longitud en *P. candeii crenata*.



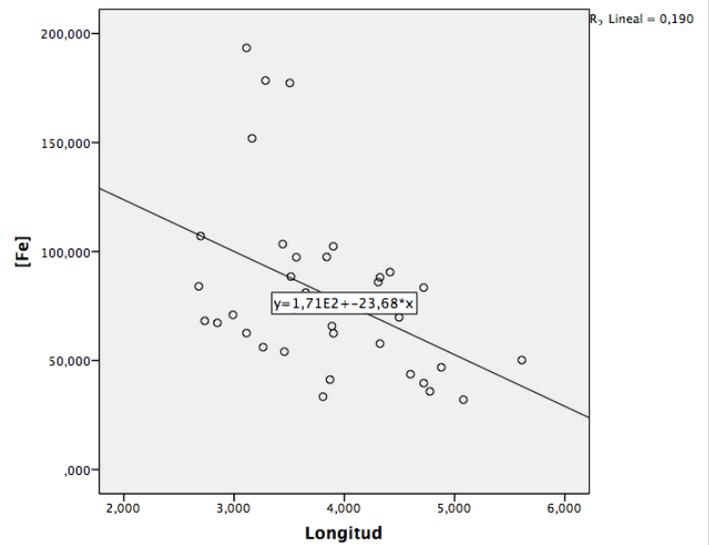
Gráfica 47: Resultado de la correlación del contenido en Ba y de la longitud en *P. candeii crenata*.



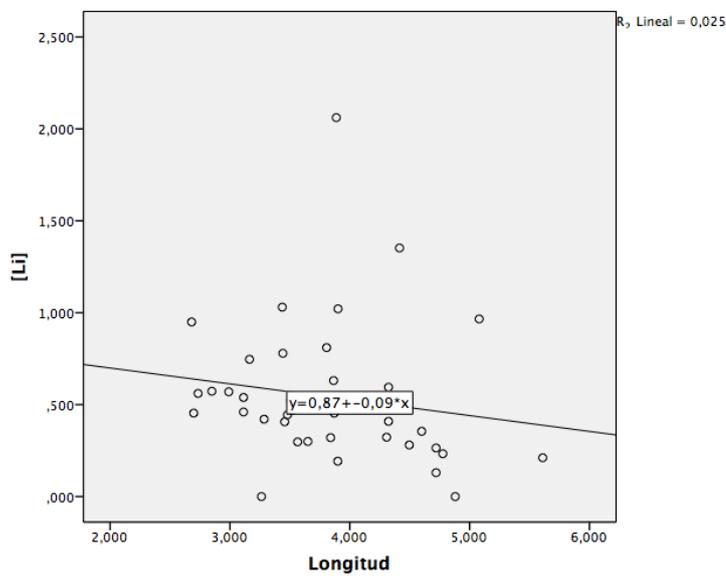
Gráfica 48: Resultado de la correlación del contenido en Cr y de la longitud en *P. candei crenata*.



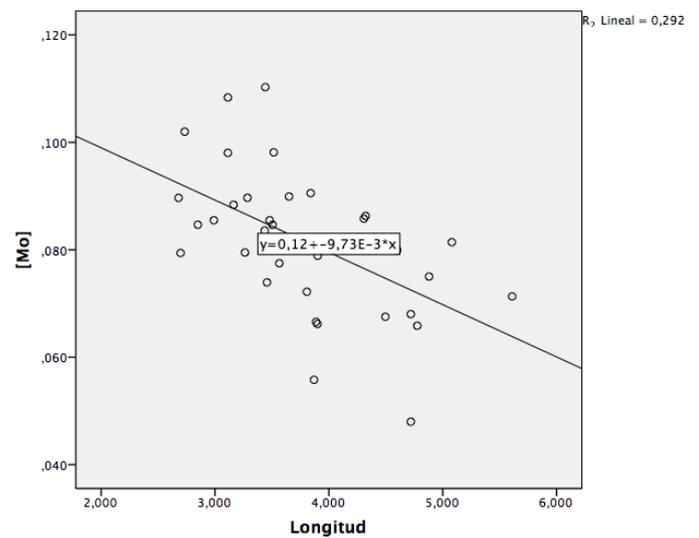
Gráfica 49: Resultado de la correlación del contenido en Fe y de la longitud en *P. candei crenata*.



Gráfica 50: Resultado de la correlación del contenido en Li y de la longitud en *P. candei crenata*.

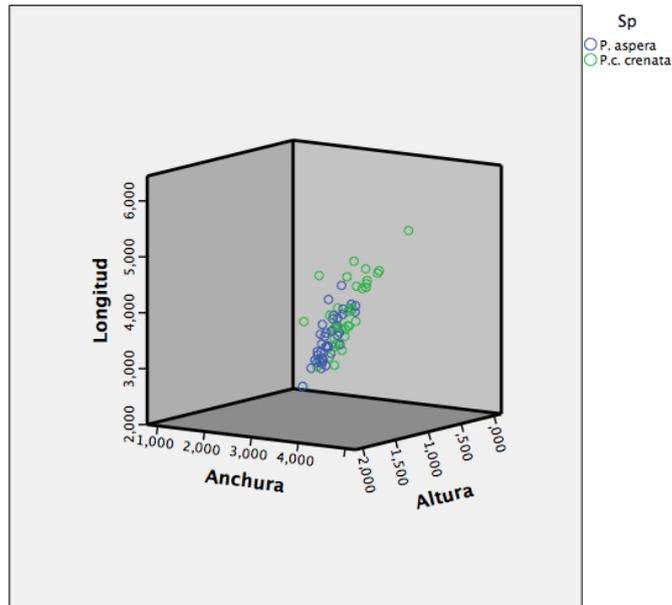


Gráfica 51: Resultado de la correlación del contenido en Mo y de la longitud en *P. candei crenata*.



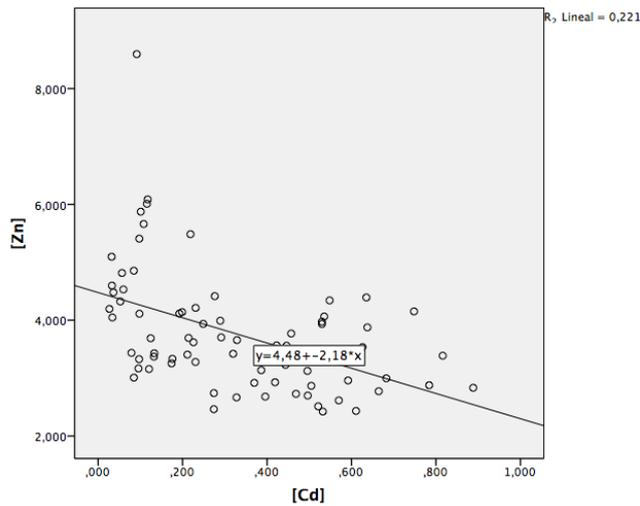
### 5.7. Resultados del estudio de correlaciones de las tallas de *P. aspera* y *P. candei crenata* y los metales.

Procedemos a estudiar la correlación de las medidas de *P. aspera* y *P. candei crenata* con los metales. Concluimos mediante la Rho de Spearman que no es significativa la correlación cuando comparamos simultáneamente ambas lapas.



Gráfica 52: Comparación de la correlación de la longitud, anchura y altura de *P. aspera* con *P. candei crenata*.

Detectamos la presencia de antagonismo entre el Zn y el Cd (Gráfica 53).



Gráfica 53: Resultado del antagonismo entre el Zn y el Cd.

## 5.8. Cálculo del aporte a las IDAs e IDRs.

Se realiza un análisis del aporte a las IDAs e IDRs, considerando la cantidad de lapas que deberíamos consumir para alcanzar las IDA del metal (si es un macro o un microelemento) o la IDR (si se trata de un metal pesado tóxico), esto queda reflejado en la Tabla 4.

Calculamos el peso medio de los ejemplares de ambas especies de lapas:

- Peso medio de un ejemplar de *P. aspera*: 1,59 g
- Peso medio de un ejemplar de *P. candei crenata*: 1,99 g

Metal	IDA/IDR	Concentración	Especie	Cantidad para el 100%	N° de individuos aproximado
Pb	IDA	250µg/día	<i>P. aspera</i>	1152.07g	724.57
			<i>P. candei crenata</i>	1213.59g	609.84
Cd	IDA	25µg/día	<i>P. aspera</i>	63.45 g	39.91
			<i>P. candei crenata</i>	97.28 g	48.88
Al	IDA	10mg/día	<i>P. aspera</i>	967.18 g	608.29
			<i>P. candei crenata</i>	1059.32 g	532.32
Ca	IDR	900mg/día	<i>P. aspera</i>	375.17 g	235.96
			<i>P. candei crenata</i>	537.29 g	270
K	IDR	3100mg/día	<i>P. aspera</i>	1652.3 g	1039.18
			<i>P. candei crenata</i>	1817.12 g	913.13
Mg	IDR	250mg/día	<i>P. aspera</i>	355.25 g	223.43
			<i>P. candei crenata</i>	395.14 g	198.56
Na	IDR	1200mg/día	<i>P. aspera</i>	618.42 g	388.94
			<i>P. candei crenata</i>	678.26 g	340.83
B	IDA	16.6mg/día	<i>P. aspera</i>	12250 g	7704.4
			<i>P. candei crenata</i>	15680 g	7879.4
Ba	IDA	14mg/día	<i>P. aspera</i>	45161.29 g	28403.32
			<i>P. candei crenata</i>	41176.47 g	20691.69
Co	IDA	0.7mg/día	<i>P. aspera</i>	15909.09 g	10006.09
			<i>P. candei crenata</i>	14893.62 g	7484.23
	IDR	25µg/día	<i>P. aspera</i>	73.53 g	46.25

Cr			<i>P. candei crenata</i>	119.05 g	59.82
Cu	IDR	1mg/dia	<i>P. aspera</i>	813 g	511.32
			<i>P. candei crenata</i>	862.07 g	433.2
Fe	IDR	9mg/dia	<i>P. aspera</i>	133.39 g	83.89
			<i>P. candei crenata</i>	111.33 g	55.94
Li	IDR	140µg/dia	<i>P. aspera</i>	265.15 g	166.76
			<i>P. candei crenata</i>	257.83 g	129.56
Mn	IDR	1.9mg/dia	<i>P. aspera</i>	1826.92 g	1149
			<i>P. candei crenata</i>	1696.43 g	852.48
Mo	IDR	34µg/dia	<i>P. aspera</i>	257.58 g	162
			<i>P. candei crenata</i>	419.75 g	210.93
Ni	IDR	1540µg/dia	<i>P. aspera</i>	5185.19 g	3261.13
			<i>P. candei crenata</i>	4139.78 g	2080.29
Sr	IDR	140mg/dia	<i>P. aspera</i>	152838.43 g	96124.8
			<i>P. candei crenata</i>	253623.19 g	127448.84
V	IDR	0.7mg/dia	<i>P. aspera</i>	1818.18 g	1143.51
			<i>P. candei crenata</i>	2160.49 g	1085.67
Zn	IDR	8mg/dia	<i>P. aspera</i>	2020.2 g	1270.57
			<i>P. candei crenata</i>	1433.69 g	720.45

Tabla 4: En esta tabla se muestra la cantidad de lapas que habría que tomar (en gramos y en ejemplares) para alcanzar la IDA o el IDR. Los cálculos están realizados para un adulto con un peso corporal de 70 kg.

Tal y como se refleja en la tabla, las lapas aportan una cantidad considerable de Cr y Fe a la IDA.

Respecto a los metales pesados tóxicos, hay que tener en cuenta al Cd a la hora de consumir lapas, ya que aporta mucho a la IDA. En cuanto al Pb y Al haría falta consumir una gran cantidad de lapas por día para que resulten tóxicos (más de 500 lapas).

Podemos concluir que las lapas son un buen alimento, pero no es suficiente para cumplir con las IDRs. Como se observa en la tabla anterior, para estos metales es necesario consumir una cantidad considerable de lapas. Por ejemplo, para cumplir con las demandas de Ca deberíamos consumir al día más de 200 lapas.

## **6. Conclusiones.**

1. Al comparar ambas especies de lapas, comprobamos que existen diferencias significativas para algunos de los metales (Cd, Ca, K, B, Mo y V) y estos, se encuentran en mayor concentración en *P. aspera*.
2. *P. candei crenata* presenta una talla mayor que *P. aspera* para las muestras de estudio.
3. Al comparar las poblaciones de las distintas zonas, encontramos que se diferencian para varios de los metales que estudiamos, para ambas especies de lapas.
4. El Sr sólo se detectó en las lapas procedentes de Buenavista debido a una polución local, en el resto de las zonas se encuentra por debajo del límite de detección.
5. Observamos que existe correlación entre la talla y la concentración metálica para cada especie (de forma individual). Sin embargo, cuando estudiamos ambas especies simultáneamente, no hay correlación entre la talla y la concentración metálica.
6. El Zn y el Cd presentan antagonismo.
7. El principal aporte por el consumo de las lapas es a las IDR es de Cr y Fe.
8. Las lapas aportan mayor cantidad de Cd a la IDA que el Pb y el Al.
9. La concentración de los metales pesados tóxicos no superan el máximo de concentración establecido en la legislación.
10. No hay un máximo reglamentado para el Al en moluscos, por lo que recomendamos que se tenga en cuenta esta carencia, por precaución y seguridad alimentaria, en futura reglamentación.

## **Conclusions.**

1. When comparing the two species limpets, we found that there are significant differences for some of the metals (Cd, Ca, K, B, Mo and V) and these are found in higher concentrations in *P. aspera*.
2. *P. candei crenata* has a higher size than *P. aspera* for the study samples.
3. When comparing populations of different areas, we find that are differences for various metals we studied, for both species limpets.
4. Sr is only detected in Buenavista limpets logically from a local pollution, because in the other zones is under the detection limit.

5. We observe that there is a correlation between the size and the metal concentration for each species (individually). However, when we study both species simultaneously, there is no correlation between the size and the metal concentration.
6. The Zn and Cd present antagonism.
7. The main contribution for the consumption of limpets is the IDR is Cr and Fe.
8. Cd contribute as much to the IDA that Pb and Al in limpets
9. The concentration of toxic heavy metals do not exceed the maximum concentration established by legislation.
10. There is no regulation maximum for Al in molluscs, so we recommend that consider this lack, due to food security precaution, in future regulations.

## 7. Bibliografía

1. Rahman, M.S., Molla, A.H. & Arafat, S.M.Y. (2010). Status of pollution around Dhaka export processing zone and its impact on Bangshi River water, Bangladesh. *Journal of Nature Science and Sustainable Technology*. 4:91–110.
2. Canpolat, O. & Calta, M. (2003). Heavy metals in some tissues and organs of *Capoeta capoeta umbra* (Heyckeli 1843) fish species in relation to body size, age, sex and seasons. *Fresenius Environmental Bulletin* 12: 961–966.
3. FNB/IOM (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc (2000). A Report of the Panel on Micronutrients, subcommittees on upper reference levels of nutrients and of interpretation and uses of dietary reference intakes, and the standing committee on the scientific evaluation of dietary reference intakes. Food and Nutrition Board. Institute of Medicine. Washington, DC: National Academy Press: 510-520. Washington. USA.
4. FESNAD (2010). Ingestas Dietéticas de Referencia (IDR) para la Población Española, 2010. *Actividad Dietética*. 14(4): 196-197.
5. Gulson, B.L. (2008). Stable lead isotopes in environmental health with emphasis on human investigations. *Science of The total Environment* 400: 75-92.
6. WHO (World Health Organization) (1995). Environmental health criteria 165. Inorganic Lead. Lead.
7. WHO (World Health Organization) (2005). Nickel in drinking water, background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality (WHO/SDE/WSH/05.08/55). Geneva, Switzerland.
8. Orians, K.J. & Bruland, K.W. (1985). Dissolved aluminum in the Central North Pacific. *Nat* 316 (6027): 427–429.
9. Davis, J.E. & Fields, J.P. (1958). Experimental production of polycythemia in humans by

- administration of cobalt chloride. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*. 99: 493-495.
10. O'Dell, B.L. (1981). Roles of iron and copper in connective tissue biosynthesis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. B294: 91-104.
  11. Rubio, C. (2002) Ingesta dietética de contaminantes metálicos (Hg, Pb, Cd, Fe, Cu, Zn y Mn) en la Comunidad Autónoma Canaria. Tesis doctoral. Universidad de La Laguna. España.
  12. Lenntech (2007). Lithium and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects., vol. 2011, Rotterdamseweg, Delft, Zuid-Holland, The Netherlands: Lenntech- Water treatment solutions. Holland. Netherlands.
  13. McGeer, J.C., Brix, K.V., Skeaff, J.M., DeForest, D.K., Brigham, S.I., Adams, W.J. & Green, A. (2003). Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology Chemistry*. 22(5): 1017-1037.
  14. Linder MC (ed.) (1988). Nutrición. Aspectos bioquímicos, metabólicos y clínicos. EUNSA: 505. Pamplona. España.
  15. Moro Abad, L. y Herrera Pérez R. (2000). CEPLAM. Las lapas, un recurso en extinción. Revista de la Consejería de Política y Territorial y Medio Ambiente. Gobierno de Canarias.
  16. NTP (National Toxicology Program) (1994). Toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dehydrate-(CAS No 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice. TR432.
  17. Serra, L., Cabrera, A. y Sierra, A. (2000). Conclusiones de la Encuesta de Nutrición de Canarias (1997-98). Bases para una política de nutrición en Canarias. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. 50(1), Suplemento.
  18. Díaz C., Galindo L., García-Montelongo F., Larrechi M.S., & Rius X. (1992). Trace metals in Limpets (*Patella* sp) from the coast of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands). *Environmental Contamination Toxicology*. 48:55-62.
  19. Díaz Romero C., Galindo Martín L. & García Montelongo F.(1989). Mercury levels in limpets from the coast of Santa Cruz de Tenerife, Canary Islands. *Archo Oceanogr. Limnol*. 21: 191-198.
  20. Usero J., Gonzalez-Regalado E., & Gracia I. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the atlantic coast of southern Spain. *Environment International*, Vol. 23, No 3, pp.291-298, 1997.

#### Páginas Web:

21. Sistema de Información Territorial de Canarias – IDECanarias [En línea]. Gobierno de Canarias. <<http://visor.grafcan.es/visorweb/#>>. [Consulta: julio 2016]
22. [http://books.nap.edu/openbook.php?record\\_id=10026&page=R2](http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=10026&page=R2).
23. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>
24. [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt\\_rpts/tr432.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt_rpts/tr432.pdf)

## **8. Agradecimientos**

Quiero agradecer al doctor Gustavo González Lorenzo su ayuda y asesoría durante la elaboración de este TFG.

¡Muchas gracias, Gustavo!