

Metales en Erizos de Lima (*Diadema antillarum*) de las costas de la isla de Tenerife (Islas Canarias, España)–Bioindicadores de contaminación marina

Soraya Paz Montelongo^{1*}, Ofelia Dolores Hernández Velázquez¹, Carmen Rubio Armendáriz¹, Ángel Gutiérrez Fernández¹, Dailos González-Weller², Enrique García Melón³, Arturo Hardisson de la Torre¹

¹Departamento de Toxicología, Universidad de La Laguna, 38071 La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España.

²Servicio de Inspección Sanitaria y Laboratorio, Servicio Canario de Salud, 38006 S/C de Tenerife, Islas Canarias, España.

³Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación, Escuela Técnica Superior de Náutica, Máquinas y Radioelectrónica Naval, Universidad de La Laguna, 38001 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Tenerife, Islas Canarias, España.

*Correspondencia: spazmont@gmail.com. Tfno.: 634 541 612 Fax: 922-319279.

Recibido: 15-agosto-2017, revisado: 30-octubre-2017, aceptado 02-noviembre-2017

Resumen

Metales en Erizos de Lima (*Diadema antillarum*) de las costas de la isla de Tenerife (Islas Canarias, España) – Bioindicadores de contaminación marina

Introducción: el erizo de lima puede ser un bioindicador fiable de contaminación metálica del medio marino debido a su gran abundancia en los litorales de Canarias y su baja movilidad siendo representativos de la zona de estudio. Además, el consumo de erizos marinos está aumentando, siendo necesario determinar el contenido de metales potencialmente tóxicos para evaluar su seguridad.

Objetivos: determinar el contenido metálico en erizos de lima, diferenciando entre el exoesqueleto y el tejido interno, evaluar el grado de contaminación ambiental, estudiando posibles correlaciones entre los metales y las tallas, comparar el contenido entre las zonas de captura y evaluar el riesgo asociado a su consumo.

Material y métodos: se ha determinado el contenido de 6 metales (Mg, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Ni) en 367 ejemplares de erizo de lima recolectados en las costas de Tenerife mediante ICP-OES.

Resultados: en el tejido interno destaca el nivel de Fe (380 mg/kg peso seco) y, en el caparazón el de Mg (9322 mg/kg p.s.). Las mayores concentraciones medias encontradas en el tejido interno han sido registradas en la zona de Rapadura, a excepción del nivel de Fe (2262 mg/kg p.s.) y Mg (2282 mg/kg p.s.), que ha sido más elevado en la zona de Palmmar.

Conclusiones: el uso de esta especie como bioindicadores de contaminación puede ser posible, dadas las correlaciones entre contenido metálico y talla, y las diferencias entre las zonas estudiadas. El consumo de estos erizos conlleva

riesgos para la salud por elevados niveles de Fe y Ni.

Palabras clave: Contaminación marina. *Diadema antillarum*. Elementos traza. Evaluación toxicológica. Metales.

Summary

Metals in Lime Sea Urchins (*Diadema antillarum*) off the coast of the Tenerife island (Canary Islands, Spain) - Bioindicators of marine pollution

Introduction: the Lime Sea Urchins could be a consistent bioindicator of contaminant metals of the marine environment due to its abundance in Canary Islands coast and their low mobility being representative of the study area. In addition, the consumption of sea urchins is increasing, because of that is necessary to determine the content of potentially toxic metals to assess the risk.

Objectives: to determine the metal content in lime urchins, differentiating between exoskeleton (shell) and internal tissue, to assess the environmental contamination degree, studying possible correlations between metal concentration and sizes, to compare the metal content of the different study areas and to assess the toxicological risk through the consumption of that urchins.

Material and methods: the content of 6 metals (Mg, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Ni) was determined in 367 specimens of lima urchin collected from Tenerife island coast by ICP-OES.

Results: Fe level (380 mg/kg dry weight) and Mg (9322 mg/kg dw) were higher in the internal tissue and shell, respectively. The highest mean concentration found in internal tissue were recorded in Rapadura area, except for Fe (2262 mg/kg dw) and Mg (2282 mg/kg), which was higher in the Palmmar.

Conclusions: the studied species could be used as bioindicators of contamination, due to the correlations found between metal content and sizes as the differences found in the different studied areas. The consumption of lima urchin poses a health risk to human because of the high levels of Fe and Ni.

Key words: Marine pollution. *Diadema antillarum*. Trace elements. Toxicological evaluation. Metals.

Introducción.

Las actividades antropogénicas son la principal causa de contaminación marina. Los vertidos residuales e industriales, sobreexplotación de los recursos pesqueros o los vertidos de petróleo, causan graves daños sobre los litorales y la fauna marina [26]. Entre los diferentes contaminantes que pueden encontrarse en el medio marino, los metales constituyen uno de los de mayor interés debido a su gran persistencia en el medio y a su biomagnificación a través de la cadena trófica [4, 26, 33-35].

Las actividades antropogénicas, como las actividades portuarias o industriales, o los fenómenos naturales como la erosión de las rocas, lixiviación o las emisiones volcánicas, pueden liberar grandes cantidades de metales al medio marino. Los metales tienden a acumularse en los fondos formando parte de los sedimentos o manteniéndose en suspensión [2, 23, 36].

Los organismos marinos como los erizos pueden acumular grandes cantidades de metales traza pudiendo ser usados como bioindicadores de contaminación de las aguas marinas que permitan evidenciar una correlación directa del grado de contaminación del ecosistema [5, 20-22, 27, 31]. Además, el consumo de erizos marinos ha experimentado un aumento, por lo que es necesario conocer el contenido de ciertos metales que pueden suponer un riesgo tóxico para los consumidores.

Los macroelementos como el magnesio (Mg) son requeridos en grandes cantidades debido a las importantes funciones fisiológicas que desempeña siendo cofactor de más de 300 enzimas [33].

Algunos elementos traza son indispensables para el organismo humano, como el hierro (Fe), cobre (Cu), magnesio (Mg), manganeso (Mn) o zinc (Zn). No obstante, la ingesta de elevadas concentraciones de éstos puede producir efectos tóxicos [25, 32-34, 45]. Otros, como el níquel (Ni), aunque es esencial para diversos organismos, no ha sido demostrada su esencialidad en el organismo humano [34]. Elevadas ingestas de Ni pueden causar sensibilización de la piel [11].

Los erizos marinos son animales pertenecientes al grupo de los equinodermos, de hábitat exclusivamente marino, este grupo se caracteriza

principalmente por su esqueleto calcáreo formado de carbonato cálcico (CaCO_3) y una simetría radiada.

Diadema antillarum o erizo de lima, es una especie que habita en el Océano Atlántico y que puede encontrarse a profundidades de hasta 400 metros. Esta especie de erizo puede alcanzar los 8 – 9 cm de diámetro y, hasta 30 cm de diámetro contando las púas, las cuales son largas, ásperas y muy frágiles [9, 30].

La anatomía interna de los erizos se divide en dos hemisferios, oral y aboral con las partes dispuestas pentarradialmente en torno a un eje polar (Fig.1) [10,28].

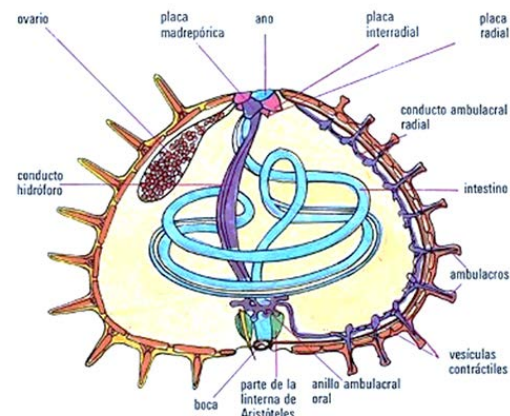


Figura 1. Anatomía interna de un erizo marino [10]

En el polo oral, el cual es el que se encuentra en contacto con el sustrato, se sitúa la boca que se encuentra rodeada del aparato masticador conocido como Linterna de Aristóteles, formado por cinco dientes calcáreos.

En el polo aboral, se localiza la región anal o periprocto, la placa ocular y el madreporito. En la cara interna de este polo se encuentran las cinco gónadas, las cuales son la parte comestible de los erizos.

Esta especie es considerada como un herbívoro regulador de la biomasa algal que puede encontrarse en los fondos rocosos. Se alimenta de restos orgánicos presentes en las rocas y los sustratos duros, donde se depositan los metales pudiendo ser ingeridos por los erizos. El erizo de lima tiene la capacidad de adaptarse a condiciones ambientales desfavorables, cuando el alimento es limitado, éste sufre una serie de adaptaciones fisiológicas tales como la disminución de sus actividades somáticas y reproductoras o cambios morfológicos en la linterna y el caparazón [3, 7, 24, 41]. Al tratarse de organismos poco exigentes, su proliferación indica una baja calidad de las aguas.

El erizo de lima puede ser un bioindicador fiable de contaminación metálica del medio marino debido a que, actualmente, esta especie es uno de los invertebrados más abundantes de los fondos

infralitorales de las Islas Canarias. Además, su baja movilidad les confiere una gran representatividad de la zona de estudio.

Objetivos. Se ha analizado el contenido de 6 elementos traza (Fe, Cu, Ni, Mn, Mg, Zn) en 367 muestras de erizo de lima (*Diadema antillarum*) procedentes de diferentes zonas de las costas de la isla de Tenerife mediante espectroscopía óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para (i) determinar el contenido metálico en esta especie, diferenciando entre el exoesqueleto y el tejido interno del erizo, (ii) evaluar el grado de contaminación ambiental, estudiando posibles correlaciones entre los metales estudiados y las tallas de los erizos, (iii) comparar el contenido metálico teniendo en cuenta las zonas de captura y (iv) evaluar el riesgo asociado a su consumo.

Material y Métodos

Muestreo

Se ha analizado un total de 367 ejemplares de erizo de lima (*Diadema antillarum*) recogidos directamente de su hábitat natural. Los erizos, procedentes de doce zonas costeras distintas de la isla de Tenerife (Islas Canarias, España), fueron recolectados durante los meses de octubre y noviembre de 2006.

Fueron tomados 30 ejemplares de cada zona costera seleccionada, los cuales se encontraban a una profundidad de entre 5 – 15 metros. Los erizos fueron congelados y transportados al laboratorio. Las doce zonas de muestreo elegidas representan homogéneamente el conjunto litoral de la isla de Tenerife (Fig. 2).

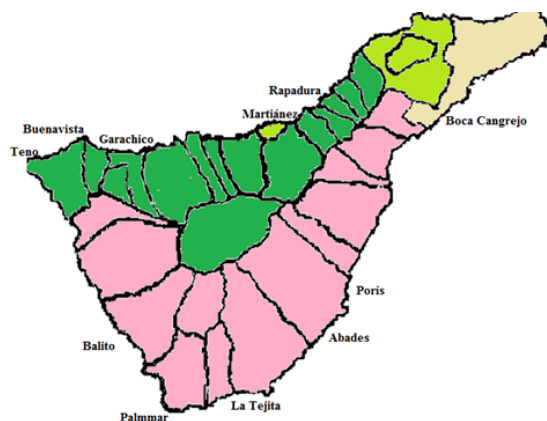


Figura 2. Zonas de recogida de los erizos analizados

Tratamiento de las muestras

En primer lugar, fue medido el diámetro del caparazón de cada ejemplar recolectado usando una regla calibradora milimétrica. La medida se tomó entre un extremo a otro de la cara ventral, sin incluir las púas y pasando por el centro del peristoma. A continuación, se extrae el contenido interno del erizo, separándolo de su caparazón, realizando una incisión en el madreporito y un corte en el dorsoventral del erizo. Se considera

caparazón al conjunto de testa, púas y Linterna de Aristóteles.

Etapas	1	2	3	4
Potencia (%)	100			
Presión (psi)	50	90	130	160
Tiempo de rampa (min)	5			
Tiempo de mantenimiento (min)	5	5	10	5
Ventilador (%)	100			

Tabla 1. Programa de digestión de microondas

El caparazón y el tejido interno fue colocado en cápsulas de porcelana (Staalich, Alemania) y sometidos a desecación en estufa (Nabertherm, Alemania) a 70 ± 10 °C hasta la toma de peso constante. Posteriormente, se procedió a la digestión del caparazón y del tejido interno, siendo necesarios dos procesos de digestión diferentes para cada parte.

Digestión seca del tejido interno: se pesó 1 gramo de la muestra seca en cápsulas de porcelana, las cuales fueron introducidas en un horno mufla (Nabertherm, Alemania) aplicando un programa de temperatura – tiempo de $450^{\circ}\text{C} - 12$ horas, con subida progresiva de la temperatura, hasta la obtención de cenizas blancas. Las cenizas obtenidas fueron disueltas en HNO_3 (Merck, Alemania) 5% hasta un volumen de 3 mL. La disolución fue filtrada usando papel de filtro (Whatman no.1), en un matraz aforado de 25 mL, siendo aforado con agua de calidad Milli-Q®.

Digestión húmeda por microondas del caparazón: fueron pesados 1.20 g de muestra seca, de forma precisa, y se adicionaron 5 mL de HNO_3 65%. La mezcla, formada por el ácido y la muestra, fue introducida en vasos de teflón perfectamente cerrados y fueron sometidas a la digestión por microondas aplicando el programa de digestión que se encuentra en la Tabla 1. Tras la digestión, las muestras, a temperatura ambiente, fueron llevadas a un volumen de 50 mL con agua calidad Milli-Q® en un matraz aforado.

Determinación del contenido metálico

Mediante espectrometría de emisión atómica fue determinado el contenido metálico de las muestras en estudio usando un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) modelo Thermo Scientific iCAP 6000 Spectrometer series (Waltham, MA, USA). Este método ha sido elegido por ser el más adecuado para la determinación simultánea de metales, por su fiabilidad, sensibilidad y por tratarse de un método automatizado [12, 13, 15].

Las condiciones instrumentales han sido las siguientes: flujo de gases (gas de nebulización y gas auxiliar) de 1.0 L/min, potencia aproximada

de radiofrecuencia de 1.2 kW (Cu, Zn) y 1.4 kW (Fe, Mn, Ni, Mg), flujo de la bomba de inyección de muestra (flujo de estabilización y de análisis) de 100 rpm.

En la Tabla 2 se recogen las longitudes de onda (λ) y los límites de detección de los metales en estudio. Los límites de detección instrumentales han sido obtenidos mediante el análisis de 15 blancos bajo condiciones de reproducibilidad, siendo calculados como 10 veces la desviación estándar obtenida [18].

Metal	λ (nm)	Límite de Detección (mg/L)
Fe	238.2	0.002
Mn	257.6	0.001
Ni	231.6	0.005
Cu	324.8	0.002
Zn	213.9	0.002
Mg	279.6	0.001

Tabla 2. Longitudes de onda (nm) y límites de detección (mg/L) instrumentales

La exactitud del método fue evaluada mediante un estudio de recuperación basado en la adición de un patrón conocido a muestras, tanto de tejido interno como de caparazón. Para asegurar la repetitividad del método, fueron realizadas 6 réplicas. Los porcentajes de recuperación fueron calculados como sigue:

$$R(\%) = \frac{\text{Concentración en la muestra enriquecida} - \text{Concentración en la muestra}}{\text{Factor de enriquecimiento}}$$

Los porcentajes de recuperación obtenidos (Tabla 3) han sido mayores al 97%. Además, se ha realizado un análisis estadístico concluyendo que no existen diferencias significativas ($p = 0$) entre la concentración encontrada y la adicionada a cada muestra.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de las muestras ha sido llevado a cabo usando el programa informático IBM Statistics SPSS 22.0 para MacTM, con el fin de determinar la existencia o no de diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las diferentes partes del erizo (caparazón y tejido interno), así como, entre las distintas zonas de captura de éstos.

Los test de Kolmogorov – Smirnov y Shapiro – Wilk han sido aplicados para conocer la distribución de los datos [33]. Dado que los datos no seguían una distribución normal, se ha recurrido a la aplicación de test no paramétricos como el test de Kruskal – Wallis y el de U de Mann – Whitney [14, 19].

Por otro lado, con el objeto de estudiar las posibles correlaciones entre el contenido metálico y la talla de los erizos, se ha llevado a cabo un estudio de correlación mediante el coeficiente de

correlación de Pearson (r), a través de cual se analiza la linealidad existente entre los metales en estudio y las tallas de los erizos [13]. En los casos en los que la concentración metálica aumente con la talla del erizo, existirá correlación positiva ($r > 0$), mientras que, en los casos en los que la concentración metálica disminuya al aumentar el tamaño del erizo, existirá correlación negativa ($r < 0$). Por último, en los casos en los que no exista correlación alguna, el coeficiente será cero ($r = 0$).

Metal	R (%)	
	Caparazón	Tejido interno
Fe	99	98
Mn	99	99
Ni	98	97
Cu	101	100
Zn	98	98
Mg	98	98

Tabla 3. Porcentajes de recuperación (%) obtenidos del estudio de recuperación

Resultados

La Tabla 4 recoge las tallas (mm) de los erizos, las concentraciones medias (mg/kg peso seco) y las desviaciones estándar de los metales estudiados.

Independientemente de las zonas de captura se tiene que el mayor contenido metálico se encuentra en el tejido interno, a excepción del Mg y el Zn, cuyas mayores concentraciones han sido detectadas en el caparazón. Además, en el tejido interno destaca el nivel de Fe (380 mg/kg peso seco), seguido de Mg > Mn > Zn > Cu > Ni. Mientras que, en el caparazón el metal mayoritario ha sido el Mg (9322 mg/kg peso seco), seguido por Fe > Zn > Cu > Mn > Ni. Tras realizar el análisis estadístico, han sido detectadas diferencias significativas entre el tejido interno y el caparazón para todos los metales estudiados.

En cuanto a las zonas de captura, se tiene que, en general, las mayores concentraciones medias encontradas en el tejido interno han sido registradas en la zona de Rapadura, a excepción del nivel de Fe (2262 mg/kg peso seco) y Mg (2282 mg/kg peso seco), que ha sido más elevado en la zona de Palmmar. Las concentraciones medias más bajas se encuentran en las zonas de Teno y Martiánez. Además, el análisis estadístico ha demostrado la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) entre el contenido de Fe y Mg de las zonas de Palmmar y Rapadura con las demás zonas analizadas. Mientras que, existen

diferencias significativas entre el contenido de Ni, de las zonas de La Tejita y Teno con el resto de zonas. Los niveles de Cu han sido significativamente diferentes en las zonas de Rapadura, Porís, Abades y Tixera con el resto de zonas. El nivel de Zn en las diferentes zonas estudiadas puede agruparse en tres grupos con marcadas diferencias, encontrándose diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.005$) entre el primer grupo (Palmmar y Rapadura), el segundo grupo (Bocacangrejo, Balito, La Tejita, Porís y Abades) y el tercer grupo (Buenavista, Garachico, Tixera, Teno y Martiáñez).

En relación con el contenido metálico en caparazones encontrado por zonas, es similar entre todas las zonas en estudio, destacando entre todas, la zona de Balito, donde ha sido registrada

la mayor concentración media de Ni (6.68 mg/kg peso seco). Tras realizar el análisis estadístico han sido encontradas diferencias significativas en el contenido de Fe entre las zonas de Rapadura, Porís y Martiáñez con el resto, y entre las zonas de Bocacangrejo y Teno con el resto. Las concentraciones medias de Mn de las zonas de Palmmar, Bocacangrejo, Balito, Teno y Martiáñez se diferencian significativamente de las otras zonas analizadas. En cuanto a la concentración de Ni de la zona de Balito, ésta se diferencia significativamente del resto de las zonas. El nivel de Cu de la zona de Bocacangrejo, así como el nivel de Zn de las zonas de Rapadura y Garachico y de las zonas de Balito, La Tejita y Porís, muestra diferencias significativas con las otras zonas.

Zona	Talla (mm)	Tejido interno						Caparazón					
		Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Mg
Palmmar	41.4±5.67	2262±1233	57.4±33.2	5.03±4.64	3.57±2.72	29.5±15.6	2282±658	74.6±35.8	2.56±0.90	1.63±0.38	2.30±0.46	14.6±7.46	9039±679
Rapadura	60.2±6.52	1901±1222	69.8±35.6	22.1±23.2	17.9±16.9	27.2±26.8	1448±547	54.9±62.1	2.11±2.96	1.32±0.48	2.49±2.24	9.13±3.68	8992±433
Bocacangrejo	45.4±4.37	170±377	14.8±20.8	5.26±5.62	6.39±6.86	12.1±18.1	158±71.0	112±63.5	2.74±1.39	1.97±1.00	4.20±1.46	15.5±8.80	9726±591
Balito	32.2±3.81	84.0±217	10.6±12.0	7.27±5.04	7.46±5.78	7.72±10.9	52.8±12.1	67.8±36.7	2.62±1.28	6.68±5.41	2.74±0.54	13.7±6.36	9672±222
La Tejita	55.9±7.80	91.1±160	18.8±9.06	1.88±1.14	3.05±1.52	14.8±13.4	72.6±31.8	141±109	5.18±2.05	1.80±0.48	2.48±0.62	13.5±8.08	9092±332
Porís	34.8±11.0	86.3±255	9.12±9.71	15.3±19.0	17.7±22.4	6.95±8.66	48.5±25.5	57.9±46.1	2.90±1.34	1.60±0.43	2.34±0.70	14.0±9.30	9327±494
Abades	32.2±4.74	18.0±22.6	8.56±4.13	12.8±13.9	14.1±14.9	12.3±15.1	121±48.8	42.3±35.0	1.56±0.88	1.75±0.71	3.17±0.69	16.1±8.10	10203±550
Buenavista	54.1±6.15	7.06±11.9	2.07±1.73	4.54±3.19	4.95±3.50	2.30±1.61	23.7±6.65	32.1±40.4	1.27±0.58	1.95±0.70	3.22±0.71	12.2±4.63	9043±368
Garachico	43.1±4.82	3.95±3.53	1.96±1.41	3.46±2.10	3.90±2.55	2.00±1.20	18.9±8.27	18.7±6.86	0.99±0.27	1.24±0.59	2.92±0.86	8.52±4.80	8887±479
Tixera	34.5±5.51	6.58±5.99	3.54±4.34	9.29±5.17	9.66±6.31	2.68±3.39	28.2±12.6	89.8±68.9	4.60±6.12	1.55±0.66	3.16±0.86	13.1±6.42	9510±931
Teno	43.5±6.11	5.10±5.70	2.08±1.46	2.16±1.65	2.26±1.91	2.25±1.13	21.7±7.03	112±81.7	2.46±1.28	1.78±0.82	3.23±0.66	15.7±11.4	9389±500
Martiáñez	39.5±5.67	2.38±1.45	1.72±0.85	3.65±2.59	4.23±2.46	1.75±1.6	17.9±3.61	51.1±47.9	2.25±1.18	1.42±0.73	2.24±1.50	17.5±12.0	9125±727
Media±SD		380±915	16.5±26.9	7.78±11.5	8.01±12.6	10.0±15.4	352±733	70.1±66.6	2.60±2.56	2.04±2.16	2.87±1.19	13.6±8.59	9322±666

Tabla 4. Tallas (mm), concentraciones medias (mg/kg peso seco) y desviaciones estándar (SD) dependiendo de la parte y zona de captura del erizo

		Tejido interno					
		Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Mg
C. correlación (r)	Talla	0.237	0.294	-0.061	-0.099	0.132	0.203
		Caparazón					
		Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Mg
C. correlación (r)	Talla	-0.037	-0.079	-0.206	-0.017	-0.153	-0.362

Tabla 5. Coeficientes de correlación (r) entre las tallas de los erizos (mm) y las concentraciones de cada metal (mg/kg peso seco) en tejido inter y caparazón

Metal	Límite máximo	Referencia	C. media (mg/kg)	IDE (mg/día)	(%) contribución
Fe	45 mg/día	[15]	380	114	> 100
Mn	11 mg/día	[15]	16.5	4.95	45
Ni	2.8 µg/kg pc/día	[6]	7.78	2.33	> 100
Cu	10 mg/día	[15]	8.01	2.40	24
Zn	40 mg/día	[15]	10.0	3.00	7.50
Mg	-	-	352	106	-

Tabla 6. Ingesta diaria estimada (IDE) y porcentajes de contribución a los valores máximos para adultos. IDE= Concentración media metal (mg/kg)· Consumo diario (kg/día); (%) contribución= IDE/(Valor límite*)·100, *en casos de valores límite dependientes del peso corporal, debe dividirse el resultado entre el peso medio de 68.48 kilos [1].

Por último, las concentraciones de Mg encontradas en las zonas Bocacangrejo y Balito, en las zonas de Rapadura y Garachico y en las de Palmmar y Buenavista, muestran diferencias estadísticamente significativas con el resto de zonas en estudio.

La Tabla 5 presenta los coeficientes de correlación entre las tallas de los erizos y las concentraciones de cada metal estudiado.

Las concentraciones de Fe, Mn, Zn y Mg han mostrado una correlación positiva ($r > 0$) con el tamaño de los erizos en el tejido interno, es decir que, al aumentar la talla de los erizos, se acumulan mayores cantidades de estos metales. Mientras que, tanto las concentraciones de Ni como las de Cu, muestran una correlación negativa ($r < 0$), lo que indica que, al aumentar la talla de los erizos, se produce una disminución de las concentraciones de estos metales en el tejido interno.

En cuanto al caparazón, los niveles de Fe, Mn, Ni, Cu, Zn y Mg muestran coeficientes negativos ($r < 0$) con las tallas de los erizos, lo que muestra que, al aumentar la talla de los erizos, disminuye la concentración de estos metales en el caparazón.

Discusión

El muestreo de este estudio ha sido realizado en una época del año (Octubre – Noviembre) en la que el índice gonadal de los erizos recogidos se encontraba en su nivel más bajo. Es necesario tener en consideración la periodicidad reproductiva de la especie *Diadema antillarum* pues, la acumulación y la toxicidad de los metales se ve afectada por los ciclos reproductivos de los organismos, como en el caso del Zn, que se acumula en grandes cantidades en las gónadas de los erizos y cuya concentración depende del ciclo reproductivo y el índice gonadal [40].

A la vista de los resultados obtenidos en este

estudio, queda demostrada la diferencia existente entre el contenido metálico encontrado en el tejido interno de los erizos, el cual sigue un orden de concentración de Fe > Mg > Mn > Zn > Cu > Ni, con el contenido del caparazón, que sigue la secuencia de Mg > Fe > Zn > Cu > Mn > Ni. Las diferentes concentraciones encontradas entre ambas partes del erizo se deben a factores como la vida media de los metales, la cual depende del tipo de tejido [38, 39, 44].

Comparando estos resultados con los obtenidos por Storelli et al. en otro tipo de equinodermo, la holoturia (*Holothuria polii*) procedente del Mar Adriático (Italia), las concentraciones encontradas en el tejido interno siguen un orden de concentración de Fe > Zn > Cu, en tejidos internos y de Fe > Cu > Zn, en exoesqueleto [37], siendo similares a las obtenidas en este estudio.

Metales como el Mg o el Zn se acumulan mayoritariamente en el caparazón de los erizos de lima. El Mg es uno de los elementos mayoritarios del esqueleto del erizo. Datos obtenidos por Warnau et al. para erizos de la especie *Paracentrotus lividus* procedentes del Mediterráneo, muestran grandes acumulaciones de Zn en el caparazón de esta especie [42]. No obstante, otros autores han demostrado mayores concentraciones de Zn, Fe y Cu en las gónadas que en el caparazón [8], aunque esta diferencia pueda deberse al índice gonadal de las especies analizadas en este estudio.

Warnau et al. [43] encontró en el erizo *Paracentrotus lividus* procedente del Mediterráneo relaciones similares a las encontradas en este trabajo para los niveles de Fe, Mn y Cu del tejido interno. Mientras que, la misma relación fue demostrada por Temara et al. [40] para estrellas de mar de la especie *Asterias rubens* del Mar del Norte.

De acuerdo con las diferentes zonas de recogida

de los erizos, han sido encontradas diferencias en el contenido de todos los metales, exceptuando el Mg del caparazón, cuyo nivel no varía notablemente entre zonas. Las zonas de Rapadura y el Palmmar, situadas al norte y sur de la isla de Tenerife, respectivamente, son las que muestran las mayores concentraciones de los metales estudiados en el tejido interno de los erizos, estas concentraciones pueden deberse a la cercanía de emisarios, en el caso de Rapadura, o a la presencia de jaulas de cultivo de peces alimentados con piensos de alto contenido mineral, en el caso del Palmmar. Por otro lado, las zonas de La Tejita, Bocacangrejo y Abades, al sureste de la isla, así como Balito, al suroeste de la isla, son las que han mostrado las mayores concentraciones de metales en los caparazones de los erizos, esto niveles elevados pueden deberse a los vertidos industriales de estas zonas.

Las diferencias encontradas entre las zonas de muestreo de este trabajo se deben a factores como el pH y temperatura del agua, diferentes hábitats, cercanía a veritos domésticos y/o industriales, corrientes, etc [8, 17, 29].

En cuanto a las correlaciones encontradas entre la talla del erizo y el contenido de cada metal estudiado, no han sido encontradas evidencias bibliográficas al respecto.

Debido a que las gónadas de los erizos son consumidas, se ha realizado una evaluación del riesgo toxicológico derivado del consumo de estos erizos. Para lo cual, se ha asumido un consumo medio de 300 gramos al día por persona, siendo calculada la ingesta diaria estimada (IDE) y el porcentaje de contribución a la ingesta máxima, teniendo en cuenta los valores establecidos por diversas instituciones (Tabla 6).

El consumo de 300 gramos de los erizos analizados conlleva una elevada ingesta de Fe y Ni, viéndose superados de forma muy amplia, los valores límites de ingesta, siendo para el caso del Fe dos veces superiores al 100% de la ingesta máxima y, en el caso del Ni, hasta 10 veces superiores al 100% de la IDT (ingesta diaria tolerable).

Por lo tanto, los erizos estudiados no son seguros para su consumo. Además, cabe destacar que, las concentraciones metálicas encontradas corresponden a las épocas de menor índice gonadal, por lo que un consumo de erizos recolectados en los meses de mayor índice gonadal podría suponer un mayor riesgo para la salud. No obstante, debido a que se superan los límites máximos para el Fe y para el Ni, se desaconseja el consumo de estos erizos.

Conclusión

Los resultados obtenidos en este estudio confirman la existencia de diferencias entre el

contenido metálico del tejido interno, formado por las gónadas, y el caparazón del erizo. Además, han sido encontradas correlaciones entre las concentraciones de los diferentes metales estudiados y la talla del erizo, como en el caso del Fe, Mn, Mg y Zn en el tejido interno, cuyos niveles son mayores al aumentar la talla del erizo, o en el caso del Ni en el tejido interno, que disminuye al aumentar la talla del mismo. Por otro lado, se han detectado diferencias entre las diferentes zonas de muestreo, por lo que el uso de estos erizos como bioindicadores de contaminación puede ser posible. Finalmente, se desaconseja el consumo de estos erizos dado los elevados niveles de Fe y Ni, que superaban ampliamente las ingestas máximas establecidas, por lo que, su consumo podría dar lugar a efectos dañinos sobre la salud humana.

Bibliografía

1. AESAN (Spanish Agency for Food Safety and Nutrition). Spanish model diet for the determination of consumer exposure to chemicals. Ministry of Health, Social Services and Equality 2006. Madrid, Spain.
2. Ansari TM, Marr IL, Tariq N. Heavy Metals in Marine Pollution Perspective-A Mini Review. *J Appl Sci* 2004; 4(1): 1-20.
3. Arnedo M, Ibáñez M. Estudio comparativo de la Linterna de Aristóteles en dos poblaciones del erizo de mar *Paracentrotus lividus* (Lamarck) (Echinodermata, Echinoidea). *Actas V Simposio Ibérico de Estudios de Bentos Marino* 1991; 1: 255-272.
4. Brunetti R, Marin M, Bressan M, Zordan M, Soggia A. Effects of the chelating agent Nitrilotriacetic Acid (NTA) on the toxicity of metals (Cd, Cu, Zn and Pb) in the sea urchin *Paracentrotus lividus* LMK. *Vie Mileu* 1991; 41(1): 39-43.
5. Cesar A, Marín A, Marín-Guirao L, Vita R. Amphipod and sea urchin tests to assess the toxicity of Mediterranean sediments: the case of Portman Bay. *Sci Mar* 2004; 67(S3): 205-213.
6. EFSA (European Food Safety Authority). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA J* 2015; 13(2): 4002-4204.
7. Fernández C, Boudouresque CF. Phenotypic plasticity of *Paracentrotus lividus* (Echinoidea: Echinodermata) in a lagoonal environment. *Mar Ecol Prog Ser* 1997; 152:145-154.
8. Flammang P, Warnau M, Temara A, Lane DJW, Jangoux M. Heavy metals in *Diadema setosum* (Echinodermata, Echinoidea) from

- Singapore coral reefs. *J Sea Res* 1997; 38(1-2):35-45.
9. Garrido Sanahuja MJ. Contribución al conocimiento de “*Diadema antillarum*” Philippi 1845, en Canarias. Tesis Doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria 2003.
 10. Gomez-Martos I, Varela M. La gran amenaza de los pies descalzos: el erizo de mar. *Posidoniaecosports*. 2015.
 11. González Muñoz MJ, Meseguer Soler I, Mateos Vega CJ. Elementos ultratrazas. ¿Nutrientes o tóxicos? *Rev Toxicol* 2009; 26:93-103.
 12. González-Weller D, Rubio C, Gutiérrez AJ, Luis González G, Caballero Mesa JM, Revert Gironés C, Burgos Ojeda A, Hardisson A. Dietary intake of barium, bismuth, chromium, lithium, and strontium in a Spanish population (Canary Islands, Spain). *Food Chem Toxicol* 2013; 62: 856-868.
 13. González-Weller D, Rubio C, Gutiérrez AJ, Pérez B, Hernández-Sánchez C, Caballero JM, Revert C, Hardisson A. Dietary Content and Evaluation of Metals in Four Types of Tea (White, Black, Red and Green) Consumed by the Population of the Canary Islands. *Pharma Anal Acta* 2015; 6: 1-10.
 14. Gutiérrez A, González Weller D, González T, Burgos A, Lozano G, Hardisson A. Content of trace metals (iron, zinc, manganese, chromium, copper, nickel) in canned variegated scallops (*Chlamys varia*). *Int J Food Sci Nutr* 2008; 59(6): 535-543.
 15. Hardisson A, Revert C, González-Weller D, Gutiérrez A, Paz S, Rubio C. Aluminium Exposure Through the Diet. *HSOA J Food Sci Nutr* 2017; 3:019 DOI: 10.24966/FSN-0176/100019
 16. IOM (Institute of Medicine). Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine of the National Academies. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. National Academy Press 2001; Washington, USA.
 17. Ip CCM, Li XD, Zhang G, Wong CSC, Zhang WL. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary, South China. *Environ Pollut* 2005; 138:494-504.
 18. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities. *Pure Appl Chem* 1995; 67: 1699-1723.
 19. Jaudenes JR, Hardisson A, Paz S, Rubio C, Gutiérrez AJ, Burgos A, Revert C. Potentiometric Determination of Fluoride Concentration in Beers. *Biol Trace Elem Res* 2017; DOI 10.1007/s12011-017-1029-8
 20. Kobayashi N, Okamura H. Effects of heavy metals on sea urchin embryo development. Tracing the cause by the effects. *Chemosphere* 2004; 55(10): 1403-1412.
 21. Kobayashi N. Fertilized sea urchin eggs as an indicator material for marine pollution bioassay, preliminary experiments. *P-SMBL* 1971; 18: 379-406.
 22. Kremling K, Streu P. Further evidence for a drastic decline of potentially hazardous trace metals in Baltic Sea surface waters. *Mar Pollut Bull* 2000; 40: 674-679.
 23. Kuang-Chung Y, Li-Jyur T, Shih-Hsiuns C, Shien-Tsong H. Correlation analyses binding behaviour of heavy metals with sediment matrices. *Water Res* 2001; 35(10): 2417-2428.
 24. Levitan DR. Skeletal changes in the test and jaws of the sea urchin *Diadema antillarum* in response to food limitation. *Mar Biol* 1991; 111(3):431-435.
 25. Luis G, Rubio C, Revert C, Espinosa A, González-Weller D, Gutiérrez AJ, Hardisson A. Dietary intake of metals from yogurts analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *J Food Comp Anal* 2015; 39: 48-54.
 26. Luque A. Capítulo 41. La contaminación del litoral. En: Fernández-Palacios JM y Martínez Esquivel JL (eds.), *Naturaleza de las Islas Canarias. Ecología y Conservación*. Segunda edición. Publicaciones Turquesa S.L 2008; España.
 27. Manzo S. Sea urchin embryotoxicity test: proposal for a simplified bioassay. *Ecotoxicol Environ Saf* 2004; 57(2): 123-128.
 28. Minsuk SB, Raff RA. Pattern Formation in a Pentamerous Animal: Induction of Early Adult Rudiment Development in Sea Urchins. *Dev Biol* 2002; 247:335-350.
 29. Pagano G, Meriic SR, De Biase A, Iaccarino M, Petruzzelli D, Tunay O, Warnau M. Toxicity of Bauxite Manufacturing By-products in Sea Urchin Embryos. *Ecotoxicol Environ Saf* 2002; 51:28-34.
 30. Pérez Sánchez JM, Batet EM. *Invertebrados Marinos de Canarias*. Ediciones del Cabildo Insular de Gran Canaria 1991; 335.
 31. Radenac G, Fichet D, Miramand P. Bioaccumulation and toxicity of four dissolved metals in *Paracentrotus lividus* sea-urchin embryo. *Mar Environ Res* 2001; 51(2): 151-66.
 32. Rojas E, Herrera LA, Poirier LA, Ostrosky-Wegman P. Are metals dietary carcinogens?

- Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagenesis 1999; 443(1-2): 157-181.
33. Rubio C, Napoleone G, Luis-González G, Gutiérrez AJ, González-Weller D, Hardisson A, Revert C. Metals in edible seaweed. *Chemosphere* 2017; 173: 572-579.
 34. Rubio C, Paz S, Ojeda I, Gutiérrez AJ, González-Weller D, Hardisson A, Revert C. Dietary Intake of Metals from Fresh Cage-Reared Hens' Eggs in Tenerife, Canary Islands. *J Food Qual* 2017; DOI: 10.1155/2017/5972153
 35. Scudiero R, Capasso C, Del Vecchio-Blanco F, Savino G, Capasso A, Parente A, Parisi E. Isolation and primary structure determination of a metallothionein from *Paracentrotus lividus* (Echinodermata, Echinoidea). *Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol* 1995; 111(2): 329-336.
 36. Sherrell RM, Boyle EA. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth Planet Sci Lett* 1992; 111: 155-174.
 37. Storelli M, Storelli A, Macotrigiano GO. Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea, Italy: Macroalgae, sediments and benthic species. *Environ Int* 2001; 26(7-8):505-509.
 38. Temara A, Aboutoul P, Warnau M, Jangoux M, Dubois P. Uptake and fate of lead in the common asteroid *Asterias rubens* (Echinodermata). *Water Air Soil Pollut* 1998; 102:201-208.
 39. Temara A, Skei JM, Gillan D, Warnau M, Jangoux M, Dubois P. Validation of the Asteroid *Asterius rubens* (Echinodermata) as a Bioindicator of Spatial and Temporal Trends of Pb, Cd and Zn Contamination in the Field. *Mar Environ Res* 1998; 45(4-5):341-356.
 40. Temara A, Warnau M, Jangoux M, Dubois P. Factors influencing the concentrations of heavy metals in the asteroid *Asterias rubens* L. (Echinodermata). *Sci Tot Environ* 1997; 203:51-63.
 41. Tuya F, Sanchez-Jerez P, Haroun R. Influence of fishing and functional group of algae on sea urchin control of algal communities in the eastern Atlantic. *Mar Ecol Prog Ser* 2005; 287: 255-260.
 42. Warnau M, Biondo R, Temara A, Bouqueneau J-M, Jangoux M, Dubois Ph. Distribution of heavy metals in the echinoid *Paracentrotus lividus* (Lmk) from the Mediterranean *Posidonia oceanica* ecosystem: seasonal and geographical variations. *J Sea Res* 1998; 39:267-280.
 43. Warnau M, Ledent G, Temara A, Bouqueneau JM, Jangouxant M, Dubois F. Heavy metals in *Posidonia oceanica* and *Paracentrotus zividus* from seagrass beds of the north-western Mediterranean. *Sci Total Environ* 1995; 171:95-99.
 44. Warnau M, Teyssie JL, Fowler SW. Cadmium Bioconcentration in the Echinoid *Paracentrotus Zividus*: Influence of the Cadmium Concentration in Seawater. *Mar Environ Res* 1997; 43(4):303-314.
 45. Zyadah MA, Abdel-Baky TE. Toxicity and bioaccumulation of Copper, Zinc and Cadmium in some aquatic organisms. *B Environ Contam Tox* 2000; 64: 740-747.