

# Elementos metálicos traza en caracoles terrestres *Helix aspersa* de un ecosistema semiárido

Gasó I.<sup>1</sup>, Segovia N.<sup>1</sup>, Morton O.<sup>2</sup>, Armienta M.A.<sup>2</sup>, Zarazua G.<sup>1</sup>, Hernández E.<sup>2</sup>, Montes F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

<sup>2</sup> IGF-UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico D.F., Mexico



MX0200044

## Resumen

Se analizaron las concentraciones de algunos elementos mayores y traza en muestras de suelo y de caracoles terrestres comestibles *Helix aspersa*, recolectados en el Centro de Almacenamiento de Desechos Radiactivos (CADER) y en otros sitios de referencia. La metodología incluye la utilización de un espectrofotómetro de absorción atómica, de un equipo de fluorescencia de rayos X y de un ICP-MS. Las concentraciones de algunos elementos tóxicos (Ba, Cd, Cr, Ni, Pb and V) en el tejido blando de los caracoles, fueron superiores a los niveles tóxicos reportados en la literatura para dichos elementos traza. Comparados con otros alimentos silvestres comestibles, los caracoles presentan coeficientes de transferencia suelo-caracol, relativamente altos.

## Palabras clave

Ecosistema semiárido; suelo; caracoles *Helix aspersa*; elementos mayores y traza; parámetros de transferencia suelo-caracol.

## Introducción

Los caracoles de jardín (*Helix aspersa* Müller) han sido considerados desde hace tiempo, como importantes bioindicadores ecológicos de contaminación en suelo. Los caracoles terrestres y acuáticos se consideran excelentes bioindicadores debido a su capacidad de bioacumulación de metales, radionúclidos y pesticidas (Frantsevich et al., 1996; Lau et al., 1998; Pihan y de Vaufléury, 2000). La gran tolerancia hacia los metales que presentan los caracoles terrestres en los ambientes contaminados, se debe probablemente a la capacidad que tienen de acumular y separar los metales pesados en sus tejidos. Dicha tolerancia está relacionada con la secreción de metalotioneínas (proteínas con núcleos metálicos) que intervienen en la excreción de los metales (Gomot y Pihan, 2000).

El <sup>226</sup>Ra, es uno de los radionúclidos de mayor radiotoxicidad, relacionado principalmente con el procesamiento del uranio. Tanto el <sup>226</sup>Ra como el <sup>40</sup>K, son los principales radionúclidos de origen natural que se incorporan por vía terres-

tre a los vegetales y por lo tanto constituyen una fuente de radiación interna para el hombre y los animales. Se han reportado con anterioridad, datos del contenido de <sup>226</sup>Ra, <sup>137</sup>Cs y <sup>40</sup>K en suelos y en caracoles terrestres obtenidos en el Centro de Almacenamiento de Desechos Radiactivos (CADER) y en otros sitios de referencia localizados en los ecosistemas semiáridos de la región central de México (Gasó et al., 1995; 1999). Con la finalidad de observar, bajo condiciones naturales de campo, los posibles efectos de la contaminación causada por los restos o colas de mineral de uranio depositados en el suelo del CADER, se midieron las concentraciones de algunos elementos mayores y traza en muestras de suelo, así como de tejido blando y concha del caracol terrestre comestible *Helix aspersa* recolectados en dicha instalación y en otros sitios de referencia. Se calcularon los coeficientes de transferencia suelo-caracol, para algunos de los elementos traza analizados.

## Metodología

El CADER (190 47' 39" N; 980 50' 04" W) está localizado en la parte central del eje Neovolcánico Mexicano a una altitud promedio de 2475 m. El clima es templado

subhúmedo y la precipitación media anual durante el periodo de lluvias (junio a septiembre) es de 638.5 mm. La vegetación es característica de la región central semiárida de México. En la época de lluvias se desarrollan poblaciones locales de caracoles terrestres *Helix aspersa*.

Tanto las muestras de suelo como las de caracoles terrestres se recolectaron en el CADER y en otros sitios de referencia situados a 15 km. Las muestras se procesaron de acuerdo a una metodología previamente reportada (Gaso et al., 1999). Alícuotas representativas de muestras de suelo y caracoles se digirieron en una mezcla de (10 ml de HF y 2 ml de HClO<sub>4</sub> concentrados) y se calentaron en una placa de laboratorio hasta la aparición de humo blanco. El residuo obtenido se disolvió con HCl y se diluyó con un volumen de 25 ml de agua desionizada.

El contenido de elementos mayores en las muestras se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380. La concentración de elementos traza se determinó mediante espectrometría de masas inductivamente acoplada a plasmas (ICP-MS) con un espectrómetro VG Elemental-PQ3. El contenido elemental de algunas muestras se determinó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Ital-Structures, TX-2000. Para la validación de los procedimientos analíticos se utilizaron los patrones IAEA SOIL 7, SRM-2586 (NIST) y 1573a (NIST).

Datos previos de <sup>226</sup>Ra junto con la concentración de Ca estable medida en este trabajo, se utilizaron para calcular el factor de discriminación (DF) Ra/Ca y el factor de concentración (CF) suelo-caracol para el <sup>226</sup>Ra, con las siguientes ecuaciones (Gaso et al., 1999):  $DF_{226Ra} = (226Ra/Ca)_{caracol} / (226Ra/Ca)_{suelo}$  y  $CF_{226Ra} = DF_{226Ra} \times TF_{Ca}$ .

## Resultados y discusión

El contenido de Ca, Na, Fe, Mg and K en las muestras de suelo y de caracol del interior del CADER, junto con los coeficientes de transferencia (TF) suelo-caracol se indican en la Tabla 1. Como se observa el K se concentra en el tejido blando del caracol, mientras que la concentración promedio de Ca en la concha es un orden de magnitud superior a la del tejido blando.

ELEMEN TOg kg-1 (p. seco)	SUELO(S U)N=6	CARACOL TERRESTRE			
		TEJIDO BLANDO (TB)N=5	CONCHA( CO)N=5	TF(TB)	TF(CO)
Ca	32	13.35	448.56	0.42	13.97
Na	22	6.52	20.91	0.30	0.95
Fe	31	1.87	0.4	0.06	0.01
Mg	6.05	2.66	3.81	0.44	0.63
K	9.57	4.85	1.32	0.51	0.14

Los moluscos, al incorporar el Ca del ambiente en el que se desarrollan, inevitablemente incorporan sus análogos químicos (Sr, Ba, Ra). A veces, la presencia de uno de esos elementos, facilita la absorción e incorporación de los otros, pudiendo permanecer en los espacios intersticiales de las células como complejos de alto peso molecular ligados a metales, actuando como átomos centrales de biocatalizadores (Awadallah et al., 1999).

La concentración promedio (N=6) de cada elemento traza en las muestras de suelo del CADER y de los sitios de referencia, así como en el tejido blando y en la concha de los caracoles, se indica en la Fig. 1. Las concentraciones de V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Tl, Sr y Ba son superiores en las muestras de suelo del interior del CADER, comparadas con las muestras de suelo de los sitios de referencia.

Los elementos traza que presentaron las mayores concentraciones en las muestras de tejido blando del caracol del interior del CADER fueron: V, Mo, Ni, Se, Tl, Rb, Sr y Ba. En los sitios de referencia, los factores de transferencia suelo-tejido blando para Cu, Cd, Sb y Ba fueron superiores a 1, mientras que en las muestras del CADER, dichos factores solo fueron superiores a 1 para los elementos: Cu, Cd, Ba y Mo. Al comparar el contenido elemental de las muestras de concha del interior del CADER y de los puntos de referencia, se obtuvieron concentraciones superiores de V, Mn, Co, Ni, As, Mo, Tl, Pb y Sr en las muestras del CADER. Los factores de transferencia suelo-concha fueron mayores que la unidad para Cu, As, Se, Cd y Sr en las muestras de referencia, mientras que en las del CADER solo se obtuvo un valor superior a 1 para Cu y Sr.

La concentración de elementos tóxicos tales como: Cd, Cr, Ni, Pb, V y Ba en el tejido blando seco de los caracoles del interior del CADER, fueron superiores a los niveles tóxicos reportados en la literatura para dichos elementos (1, 1, 2, 3, 10 y 500 mg kg<sup>-1</sup>, peso seco) (Awadallah et al., 1999).

El Ba en el tejido blando de los caracoles es equivalente al Sr en la concha. En los procesos geoquímicos y probablemente en los caracoles, el Ba suele asociarse con el catión K<sup>+</sup> debido a que sus radios iónicos son similares. La forma más abundante del mineral de bario en la naturaleza es la barita (BaSO<sub>4</sub>), la cual suele asociarse con la caliza (CaCO<sub>3</sub>) y la dolomita. El Ba se precipita con facilidad en forma de sulfatos y carbonatos, por lo que es poco móvil. Esto ocasiona que la superficie de los suelos áridos presente un enriquecimiento en Ba.

La concentración promedio de Tl en las muestras de suelo del CADER fué 14 veces superior a la que presentaron las muestras de suelo de los puntos de referencia. Ya que el Tl es un elemento traza generado en el decaimiento del <sup>232</sup>Th, su enriquecimiento podría deberse a los res-

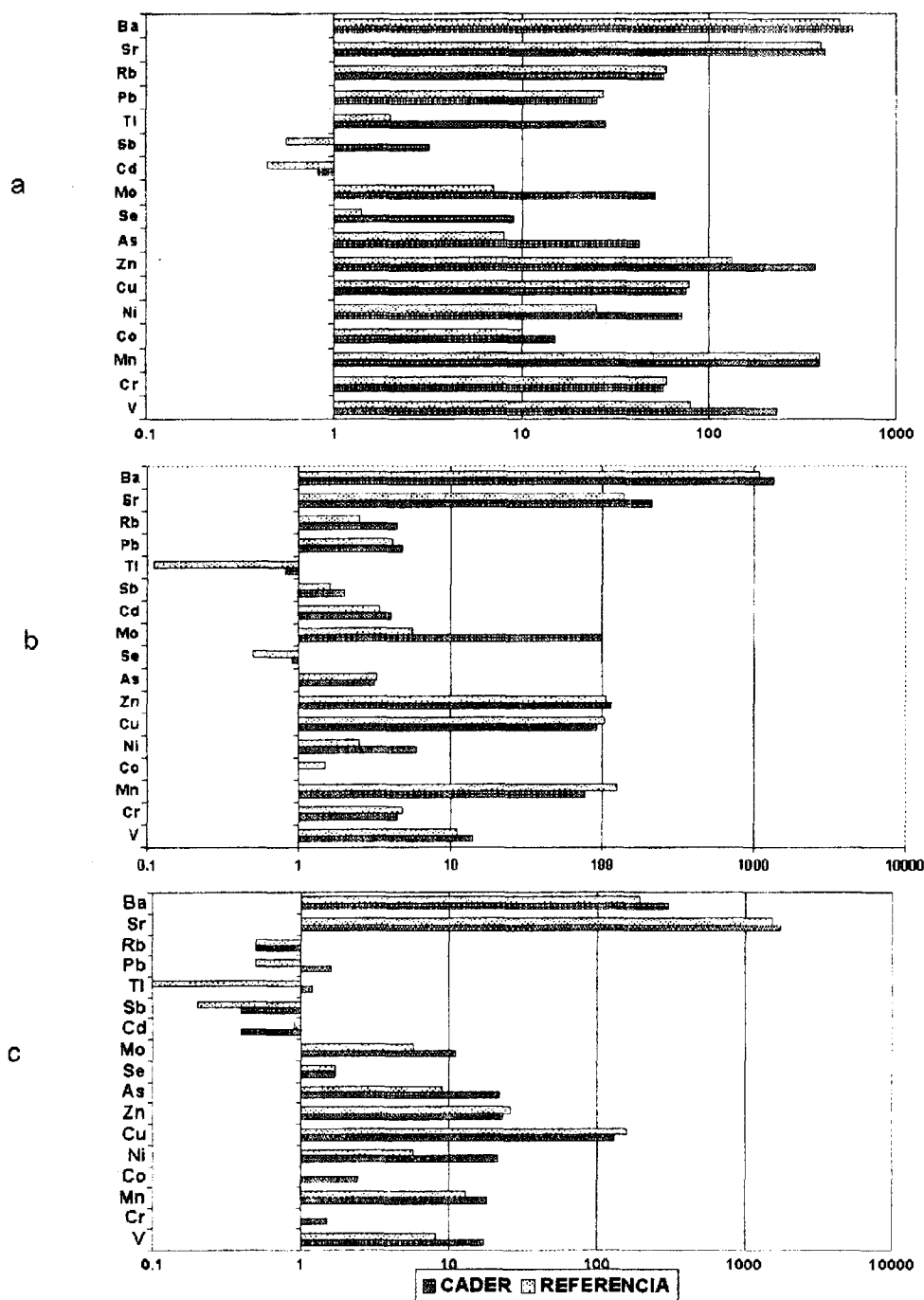


Fig. 1.- Concentraciones promedio de elementos traza ( $\log \text{mg kg}^{-1}$  (peso seco)) en muestras de suelo (a), tejido blando (b) y concha (c) de caracol, del CADER y de los sitios de referencia

tos de mineral de uranio. Los resultados preliminares obtenidos en este trabajo, indican que el Tl se concentra tanto en la concha como en el tejido blando de los caracoles. El Tl en concentraciones elevadas es tóxico tanto

para las plantas como para los animales. El catión  $\text{Tl}^+$  se asocia con los elementos K y Rb, formando compuestos sulfurosos que pueden interferir con el piruvato en el metabolismo de los carbohidratos (Kabata-Pendias y Pendias, 1985).

El Zn influye en la permeabilidad de las membranas, estabiliza los componentes celulares y se cree que estimula la resistencia de muchos organismos a las condiciones de sequía y altas temperaturas ambientales. Por otro lado, el Cd también puede ligarse a grupos sulfidrilos y el  $\text{Cd}^{2+}$ , puede sustituir al  $\text{Zn}^{2+}$  en algunas enzimas. La inmovilización del Zn en los suelos con alto contenido de ciertos minerales de calcio, tal como la montmorillonita, puede causar una deficiencia de Zn en plantas y animales.

El suelo del CADER presenta contaminación con Zn, sin embargo, el contenido de Zn en los caracoles muestreados en el CADER es similar al de los caracoles de referencia. Una situación similar fue reportada en Inglaterra con respecto a los caracoles que se desarrollan en áreas altamente contaminadas con Pb (Richmond y Beeby, 1992). Los autores indican que "los caracoles centinelas, sometidos a exposiciones previas, adquieren una adaptación, por lo que podrían ser considerados como indicadores biológicos sensibles y relevantes". Ello, nos permitiría poder detectar biomarcadores (tales como metalotioneínas, enzimas detoxificantes, etc.) involucradas en los procesos biológicos que permiten a los caracoles resistir y a veces adaptarse a la presencia de metales pesados (Berger et al., 1995).

El contenido de  $^{226}\text{Ra}$  en los caracoles del interior del CADER (Gasó et al., 1995; 1999), fue significativamente

superior al de aquellos de los sitios de referencia, mientras que la concentración de  $^{40}\text{K}$  fue similar en ambos tipos de muestras.

Debido a que el Ra y Ca tienen un comportamiento metabólico similar, siguiendo el modelo de discriminación (Gaso et al., 1999), se calculó el factor de discriminación  $^{226}\text{Ra}/\text{Ca}$  ( $\text{DF} = 0.29$  para tejido blando) y el factor de concentración suelo-tejido blando ( $\text{CF} = 0.126$  para  $^{226}\text{Ra}$ ). La discriminación entre el radio y del calcio puede deberse a las diferencias en sus radios iónicos ( $1.43 \times 10^{-8}$  cm y  $0.99 \times 10^{-8}$  cm). El hecho de que los factores de transferencia y/o concentración sean inferiores a 1, indica que los factores de concentración suelo-caracol para el  $^{226}\text{Ra}$  sufren una fuerte discriminación. Los valores obtenidos, concuerdan con los obtenidos mediante la aplicación del modelo lineal de concentración que relaciona únicamente las actividades específicas de  $^{226}\text{Ra}$  en el suelo y en los caracoles (Gaso et al., 1995).

El factor de transferencia suelo-concha de caracol obtenido en este trabajo para el Sr ( $0.05 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ), es aproximadamente la mitad del reportado en la literatura (Frantsevich et al., 1996), para el  $^{90}\text{Sr}$  ( $0.1 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) en conchas de caracoles terrestres que se desarrollan en áreas contaminadas de Rusia, como consecuencia del accidente de Chernobyl. Estos autores indican que existen diferencias regionales en la tasa de incorporación del Sr relacionadas con el contenido de Ca libre en el ambiente y con el tipo de la precipitación radiactiva.

### Conclusiones

El impacto de la contaminación por radionúclidos y elementos metálicos traza en los ambientes terrestres es difícil de evaluar debido a la complejidad y variabilidad de los ecosistemas terrestres. Este estudio preliminar, proporciona datos básicos para poder estimar los niveles de incorporación de ciertos contaminantes de interés biológico, por los herbívoros y para poder calcular los factores de transferencia desde el suelo hacia los moluscos terrestres. Se demuestra, la biodisponibilidad para algunos elementos traza estables y radiactivos en dichos organismos. No se observó una correlación lineal entre la concentración de ciertos elementos traza en el suelo y en la parte comestible del caracol, pero comparados con otro tipo de alimentos, los caracoles presentaron concentraciones y factores de transferencia relativamente altos. La importancia de este tipo de alimento silvestre en la dieta local, confirma que su consumo representa una vía impor-

tante para la incorporación de elementos tóxicos de origen natural y antropogénico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a E. Quintero, L. Cervantes, G. Valentin, R. Benitez, V. Rojas, and I.A. Farráz, por el apoyo técnico brindado.

### Referencias

- Awadallah M., Amrallah H. and Grass F. *Environmental and chemical studies on trace elements levels in some Egyptian fruit and condiments. In: Environmental Radiochemical Analysis. Edit. G.W.A. Newton, Cambridge, 330-342, 1999*
- Berger B., Dallinger R. and Thomaser A. *Quantification of metallothionein as a biomarker for cadmium exposure in terrestrial gastropods. Environ. Toxicol. Chem. 14, 781-791, 1995.*
- Frantsevich L., Kornishin A., Pankov I., Ermakov A. and Zakharchuk T. *Application of molluscs for radioecological monitoring of the Chernobyl outburst. Environ. Pollut. 94, 91-100, 1996.*
- Gaso I., Cervantes L., Segovia N., Abascal F., Salazar S., Velazquez R. and Mendoza R.  *$^{137}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  determination in soil and land-snails from a radioactive waste site. Sci. Total Environ. 173, 41-45, 1995.*
- Gaso I., Segovia N., Cervantes L. and Salazar S. *Land snails as bioindicators of soil  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  contamination. In: Environmental Radiochemical Analysis. Edit. G.W.A. Newton, Cambridge, 50-57, 1999.*
- Gomot de Vaufléury A. and Pihan F. *Growing snails used as sentinels to evaluate terrestrial environment contamination by trace elements. Chemosphere 40, 275-284, 2000.*
- Kabata-Pendias A., and Pendias H. *Trace elements in soil and plants (CRC Press Inc., Boca Raton,), 315, 1985.*
- Lau S., Mohamed M., Tan Chi Yen A. and Su'ut S. *Accumulation of heavy metals in freshwater molluscs. Sci. Total Environ. 214, 113-121, 1998.*
- Pihan F. and de Vaufléury A. *The snail as a target organism for the evaluation of industrial waste dump contamination and the efficiency of its remediation. Ecotoxicol. Environ. Saf. 46, 137-147, 2000.*
- Richmond L. and Beeby A. *A comparative study of lead uptake by three populations of the snails *Helix aspersa* Muller. Polish J. Environ. Stud. 1, 9-13, 1992.*